

Anais do Workshop Controle Pleno da Qualidade do Biodiesel e Mistura com Diesel



ISSN 2177-4439
Maio, 2014

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroenergia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Documentos 17

Anais do Workshop Controle Pleno da Qualidade do Biodiesel e Mistura com Diesel

Itânia Pinheiro Soares
Editora Técnica

Embrapa Agroenergia
Brasília, DF
2014

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroenergia

Parque Estação Biológica, PqEB s/n, Brasília, DF

Fone: (61) 3448-4246

Fax: (61) 3448-1589

www.cnape.embrapa.br

sac@cnape.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Secretaria-Executiva: *Lorena Costa Garcia*

Membros: *Maria Iara Pereira Machado, Eduardo Fernandes Formighieri, Larissa Andreani Carvalho, Betânia Ferraz Quirino, João Ricardo Moreira Machado, Felipe Brandão de Paiva Carvalho, Sílvia Belém Gonçalves e Diogo Keiji Nakai.*

Supervisão editorial: *José Manuel Cabral de Sousa Dias*

Revisão de texto: *José Manuel Cabral de Sousa Dias*

Normalização bibliográfica: *Maria Iara Pereira Machado*

Editoração eletrônica: *Maria Goreti Braga dos Santos*

Ilustração da capa: *Maria Goreti Braga dos Santos*

1^a edição

1^a impressão (2013): 500 exemplares

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agroenergia

W 927 Workshop Controle Pleno da Qualidade do Biodiesel e Mistura com Diesel (2012); Brasília, DF

Resumos do Workshop Controle Pleno da Qualidade do Biodiesel e Mistura com Diesel, Brasília, DF, Brazil, 2012 / editora técnica Itania Pinheiro Soares. – Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2014.

51 p. : il. Color. – (Documentos / Embrapa Agroenergia, ISSN 2177- 4439 ; 17).

1. Biodiesel – matriz energética – brasil. I. Soares, Itania Pinheiro. II. Série.

662.669 – CDD 22.

Autores

Donato Alexandre Gomes Aranda

Engenheiro Químico, D.Sc. em Engenharia Química, Professor Associado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,
donato.aranda@gmail.com

Eduardo Homem de Siqueira Cavalcante

Engenheiro de Materiais, D.Sc. em Corrosão, Tecnologista Senior, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro,
eduardo.cavalcanti@int.gov.br

Fátima Menezes Bento

Bióloga, D.Sc. em Ciência dos Materiais, Professora Associada da Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,
fatima.bento@ufrgs.br

Hugo G. Jimenez Pacheco

Engenheiro Químico, D.Sc. em Engenharia Mecânica, Diretor do Instituto de Energia e Meio Ambiente da Universidade Católica San Pablo, Arequipa, Peru, h.jimenez@ucsp.edu.pe

Itânia Pinheiro Soares

Química, D.Sc. em Química Analítica,
pesquisadora na Embrapa Agroenergia, Brasília,
itania.soares@embrapa.br

Jussara de Araújo Gonçalves

Bacharel em Química, D.Sc. em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,
biodieselenergy@gmail.com

Raísa Gióia

Graduanda em Engenharia Química, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,

Rodrigo Augusto Rodrigo

Bacharel em Ciências Econômicas, Administração
de Empresas e Administração Pública, M.Sc. em
Economia da Regulação e Defesa da Concorrência,
Subchefe Adjunto da Subchefia de Análise e
Acompanhamento de Políticas Governamentais da
Casa Civil Brasília, rrodrigues@presidencia.gov.br

Vera Lúcia Dionizio Resende

Bacharel em Química, Tecnologista Sênior,
Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de
Janeiro, vera.resende@int.gov.br

Apresentação

O biodiesel foi introduzido na matriz energética nacional em 2005, conforme estabelecido no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), gerando uma rápida e positiva reação do setor produtivo privado. A mistura de 5% de biodiesel no diesel (B5), que seria compulsória em 2013, foi viabilizada três anos antes, em 2010. Exatos quatro anos após esta demonstração indiscutível de sucesso na inserção de um novo biocombustível na matriz energética brasileira, contando inclusive com a capacidade instalada de geração pronta para atender a uma demanda de até B10, fica evidente que o setor se encontra consolidado e ávido por um novo marco regulatório que acene com misturas maiores que B5. O êxito do PNPB decorreu não somente da oferta segura dos volumes demandados de biodiesel, mas também de todo arcabouço construído para garantir a qualidade do combustível. Essa, em toda cadeia produtiva, foi extremamente relevante para viabilizar tal sucesso. A manutenção do arcabouço, atrelada a ações de melhoria do mesmo, é fundamental não só para a continuidade do programa, mas também para as oportunidades futuras, que envolverão aumento de mistura, diversificação de matéria prima e novos mercados - exportação. Um aspecto de fundamental importância no processo de monitoramento e garantia da qualidade do biodiesel é promover maior interação entre os diversos atores dessa cadeia

produtiva. Isso permitirá melhor mapeamento dos principais gargalos – tanto de forma reativa quanto pré-ativa, a priorização das ações para solucionar os mesmos e o aumento na eficácia desse processo.

Diante da importância do tema monitoramento e garantia da qualidade do biodiesel, a Embrapa Agroenergia organizou em 2012 o workshop “Controle pleno da qualidade do biodiesel e mistura com diesel”. Dentre os palestrantes, o evento contou com a participação de representantes da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene - UBRABIO, da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel, do Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes, do Instituto de Tecnologia do Paraná, do Instituto Nacional de Tecnologia e da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A publicação que agora apresento traz um relato dos pontos discutidos durante o citado workshop e visa contribuir para a interação entre os diversos atores dessa cadeia produtiva.

Boa Leitura!

Manoel Teixeira Souza Júnior
Chefe Geral – Embrapa Agroenergia

Sumário

Até que ponto a contaminação microbiana pode comprometer a qualidade da mistura estocada diesel-biodiesel?	9
Introdução	9
Condições para o desenvolvimento microbiano em combustível....	10
Medidas para prevenção, diagnóstico e tratamento da contaminação microbiana	14
Considerações Finais	17
Referências	17
Monitoramento de não conformidades de natureza abiótica e de origem operacional observadas no biodiesel e na mistura biodiesel/diesel	19
Introdução	19
Conceituação do Problema	21
Metodologia	23
Resultados e Discussão	26

Conclusões	31
Referências	32
Propriedades no armazenamento de blendas de biodiesel de soja, sebo e palma.....	32
Introdução	33
Parte Experimental	33
Resultados e discussões	35
Conclusões parciais.....	42
Referências	43
Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel: situação atual e perspectivas.....	43
Referências	50

Até que ponto a contaminação microbiana pode comprometer a qualidade da mistura estocada diesel-biodiesel?

Fátima Menezes Bento

Introdução

Os microrganismos estão presentes em todos os ambientes - ubiquidade demonstrada por Louis Pasteur em 1861 - e por esta razão, processos naturais de deterioração de produtos são esperados. Os combustíveis, por apresentarem em sua composição hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos), podem ser utilizados como fonte de carbono e energia por alguns microrganismos, comprometendo a qualidade final, principalmente durante o armazenamento incorreto.

A contaminação microbiana de óleo diesel tem sido percebida como um problema crônico e com a introdução do biodiesel ao diesel, uma maior suscetibilidade desta nova mistura à contaminação microbiana foi constatada (BENTO et al., 2006; MARIANO et al., 2008; SIEGERT, 2009; KLINKSPON, 2009; BUCKER et al., 2011). A formação de sedimentos durante o armazenamento incorreto pode ter origem química e biológica e, como percepção direta pela

comunidade que estoca e é usuária, temos o impacto dramático dos entupimentos e saturação prematura de filtros, redução na estabilidade química e aumento da corrosividade do combustível. Estas consequências podem ocorrer concomitantemente e indicam condições inadequadas de armazenamento (Tabela 1).

Condições para o desenvolvimento microbiano em combustível

Dentre os principais desencadeadores do desenvolvimento microbiano, destaca-se a presença de água nos sistemas de armazenamento. A água livre (depositada no fundo do tanque) se forma devido à condensação do ar nas paredes dos tanques; entrada pelos respiros; durante a lavagem dos tanques ou ainda, quando colocada intencionalmente, como lastro. Pela natureza higroscópica do biodiesel, na mistura com diesel é de esperar uma maior concentração de água na fase oleosa, caracterizando a água dissolvida dentro de um tanque de combustível. Dentro deste também podemos encontrar condições que propiciam o crescimento microbiano como temperaturas de 4°C até 65°C e de pH entre 4 e 9. A atividade metabólica de alguns microrganismos podem contribuir na redução do pH da água livre, pela produção de ácidos orgânicos. O oxigênio está normalmente presente na parte superior dos tanques, considerando que o combustível pode ser continuamente aerado, apenas pelo seu processo de entrada e saída. O estabelecimento de grupos microbianos aeróbios e anaeróbios (bactérias redutoras de sulfato) ocorre em função da difusão do oxigênio dentro do tanque. Muitos micronutrientes (compostos inorgânicos e orgânicos) podem ser disponibilizados aos microrganismos pela entrada de ar, poeira, aditivos e principalmente pelo combustível que pode carrear outros contaminantes.

Como fonte de carbono, os microrganismos podem utilizar os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos presentes no óleo diesel. No Brasil, desde 2008, temos a presença de biodiesel na mistura com diesel. O biodiesel dependendo de sua origem (vegetal ou gordura animal) apresenta características distintas em termos de composição química e que podem se traduzir em diferentes estabilidades, nucleando a geração de sedimentos de natureza química diversa (gomas, monoglicerídeos, esterol-glicosídeos, compostos inorgânicos, ácidos orgânicos e inorgânicos). Outros aspectos como a higroscopicidade (capacidade de atrair água) e poder de solvência (detergente) do biodiesel, também precisam ser considerados durante o armazenamento. No Brasil, cerca de 80% do biodiesel produzido e comercializado é obtido a partir de óleo de soja, reconhecidamente mais instável quimicamente que o biodiesel produzido, por exemplo, a partir de canola, como na Europa. A biodegradabilidade desse deve-se à presença de moléculas (ésteres de ácidos graxos), que são facilmente reconhecidas e degradadas pelos microrganismos.

Tabela 1. Consequências do crescimento microbiano durante armazenamento incorreto de combustíveis

Problemas	Principais tipos de microrganismos envolvidos
Bloqueios de tubulações, válvulas e filtros	Fungos e bactérias produtoras de substâncias poliméricas
Aumento do conteúdo de água	Todos
Formação de lodo	Todos
Produção de surfactante causando emulsificação do óleo	Fungos e bactérias aeróbicas
Corrosão dos tanques de estocagem e linhas de transmissão	Fungos e bactérias anaeróbicas
Produção de sólidos suspensos no combustível	Todos

Continua...

Tabela 1. Continuação.

Problemas	Principais tipos de microrganismos envolvidos
Degradação de hidrocarbonetos	Fungos e bactérias aeróbicas
Redução da vida útil de filtros	Todos
Incrustação em injetores	Fungos e bactérias aeróbicas
Aumento do conteúdo do enxofre do combustível	Bactérias redutoras de sulfato (BRS)
Redução da vida útil de peças do motor	Não determinado
Penetração do revestimento dos tanques	Fungos
Problemas de saúde	Bactérias produtoras de endotoxinas, patógenos oportunistas, bactérias redutoras de sulfato (BRS)

Outro fator a ser levado em conta é o tipo de óleo diesel comercializado em todo território brasileiro, o qual apresenta diferentes percentuais de enxofre (1800, 500, 50 ppm, e logo 10 ppm). Enfatizando que o óleo diesel, independente do teor de enxofre, tem sua estabilidade e seu teor de água potencialmente afetados após a mistura com biodiesel, vale a recomendação de um mês para circulação do produto. Porém, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) não existe “prazo de validade” para o óleo diesel, visto que o atendimento às boas práticas de manuseio e armazenamento possibilita o prolongamento da vida útil do produto. Enquanto isso, na prática, novas formulações (misturas possíveis de óleo diesel com diferentes teores de enxofre) chegaram ao mercado e encontraram muitas vezes os sistemas de armazenamento antigos, a maioria deles sem rotinas de manutenção, tais como, a simples drenagem periódica da água que se forma no lastro dos tanques (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008). Mudanças na natureza do combustível, como a tendência mundial da redução do enxofre, presença de biodiesel e as condições durante o armazenamento irão determinar

maior formação de borras (biológicas e/ou químicas) ou não. Tratando-se de um país com grandes diversidades climáticas (sul e norte), os cuidados devem ser redobrados. É neste aspecto que a presença de água, seja no tanque ou no processo de transporte é crucial, pois promove tanto a degradação química (reações de hidrólise), quanto a biológica, por favorecer o crescimento de microrganismos na interface óleo-água. Como consequência do crescimento microbiano em tanques de armazenamento, vários problemas são detectados, os quais podem ser percebidos principalmente pelo armazenador e pelo consumidor final. Esses estão apresentados na Tabela 1.

Medidas para prevenção, diagnóstico e tratamento da contaminação microbiana

Para evitar o desenvolvimento de populações microbianas deteriogênicas no combustível durante o armazenamento, são indicados procedimentos físicos e químicos fundamentais para a qualidade final do produto. O diagnóstico de um tanque (aéreo ou subterrâneo) com contaminação microbiana é dado a partir da inspeção e constatação de uma fase livre de água no fundo do tanque. Os tanques contaminados normalmente apresentam três fases distintas: aquosa, oleosa e a biomassa presente na interface óleo-água, que devem ser monitoradas separadamente. Embora o número de bactérias viáveis e fungos relatados na fase combustível sejam muitas ordens menores que aquelas reportadas para a fase água, microrganismos nesta fase são indicadores importantes para se avaliar o nível da contaminação já instalada. O conhecimento sobre a suscetibilidade à contaminação microbiana em óleo diesel estocado é de domínio público. Reconhecidas instituições ligadas ao mercado de combustível, tais como a International Air Transport Association (IATA) do Instituto do Petróleo (IP) no Reino Unido e da *American Society for Testing*

and Materials (ASTM) nos EUA, estabeleceram metodologias e valores para chegar ao diagnóstico da condição aceitável e de alerta de contaminação microbiana em combustíveis. Apesar da interface óleo-água ser indicativo de tanque contaminado, as fases aquosa e oleosa precisam ser monitoradas. Os microrganismos, tais como bactérias e esporos de fungos podem ser encontrados também nessas fases. A presença de alguns ppm de água na fase oleosa é capaz de manter esporos de fungos por meses. Na água livre nos tanques, pode ocorrer a quebra da dormência destes esporos e o início do desenvolvimento do fungo, com produção de biomassa, que posteriormente se concentrará na interface óleo-água. Para o conhecimento sobre o grau de contaminação microbiana em combustíveis é indicado o uso da Norma ASTM- D 6974 – 09 *Standard Practice for Enumeration of Viable Bacteria and Fungi in Liquid Fuels- Filtration and Culture Procedures.*

Os procedimentos de limpeza e drenagens regulares são medidas físicas que impedem o acúmulo da água formada nos lastros e constituem-se em uma forma estratégica no controle da infecção microbiana (PASSMAN, 2005; DOBRANICK, 2009; SIEGERT, 2009; KLINKSPON, 2009). Em alguns formatos de tanque, torna-se impossível a drenagem em certos pontos, além da infecção microbiana se difundir de um tanque para outro com a passagem de um combustível sem contaminação, através de mangueiras ou filtros que tenham sido utilizados, para um combustível contaminado.

A preservação do combustível também pode ocorrer por meio da aplicação de compostos químicos (biocidas) que impedem e controlam o desenvolvimento de populações microbianas deteriogênicas. Os biocidas ou antimicrobianos compreendem produtos com largo espectro de componentes de estruturas químicas diversas (compostos inorgânicos e orgânicos). Com relação ao procedimento de aplicação, pode-se citar o tratamento contínuo (mais frequente, com concentrações baixas) e o tratamento de choque (com concentrações altas) pouco frequente, aplicados a intervalos pré-determinados.

As exigências de um biocida para o uso durante o armazenamento de combustíveis incluem: amplo espectro de ação (atividade contra fungos, bactérias aeróbias e anaeróbias); capacidade de manter o seu efeito inibidor em presença de outras substâncias no meio em condições de operação semelhantes; não ser corrosivo ao sistema; apresentar propriedades de biodegradabilidade; coeficiente de partição que garanta ação nas fases oleosa e aquosa e ter baixo custo (PASSMAN, 2003; SIEGERT, 2009; HILL; HILL, 2008; KLINKSPON, 2009). Entretanto, poucos são os detalhes sobre a quantidade de biocida efetivo recebido, ou uma medida de seu efeito residual no sistema. Outro aspecto a ser considerado, é a falha em correlacionar as doses de biocida com contagens microbianas e taxas de corrosão. Os números microbianos no sistema devem ser analisados antes, durante e por períodos frequentes depois da ação do biocida.

A utilização de agentes químicos no controle da contaminação microbiana em tanques de estocagem de combustíveis ainda se constitui em uma alternativa pouca conhecida e com muitas dúvidas a serem esclarecidas para o setor do petróleo. Dentre elas, qual o biocida indicado, qual a concentração a ser utilizada, qual a fase a se tratar (fase oleosa, interface ou a fase aquosa), qual o tempo de preservação do combustível pelo biocida, como realizar o descarte da fase aquosa dos tanques de óleo diesel com biodiesel tratado com biocida. Por se tratar de um produto biocida, é preciso que esteja licenciado junto ao órgão ambiental competente pela indústria produtora. Uma das maiores preocupações de quem armazena o combustível está em manter a qualidade final do produto. Se a adição de um preservante químico traz esta garantia, o setor também se preocupa em como liberar um combustível tratado com biocida no ambiente de forma segura. A orientação dos produtores destes compostos químicos, para o caso da água de lastro do tanque é a de se diluir em água e em alguns casos realizar a desativação com outros compostos (saís inorgânicos). Algumas empresas garantem que se o biocida é corretamente utilizado, juntamente com o combustível ele deveria

ser transformado em produtos de combustão pelo motor (SIEGERT, 2009). A utilização de biocidas sintetizados, especialmente para o uso em combustíveis e biocombustíveis, é recomendada nos Estados Unidos e Europa (PASSMAN, 2003; SIEGERT, 2009). O querosene de aviação é um dos combustíveis mais vulneráveis à contaminação microbiana e nos EUA, desde a década de 1960, esse é tratado com biocidas. No Brasil, poucos trabalhos na literatura abordam estudos com biocidas no controle da contaminação microbiana dos combustíveis. Carecemos ainda de estudos sistemáticos sobre os efeitos, a ação antimicrobiana com microrganismos deteriogênicos e principalmente estudos de validação de produtos biocidas, bem como do impacto decorrente do descarte inapropriado no ambiente.

Considerações Finais

Está sendo considerada, dentro do cenário brasileiro, a participação microbiana como um dos contaminantes potenciais de sistemas de armazenamento. A comunidade que estoca e que é usuária de combustíveis, especialmente da mistura diesel e biodiesel, deve adotar efetivamente ações de monitoramento que permitirão determinar onde está o risco e qual a condição (aceitável ou alerta) deste combustível estocado. Com a cultura do monitoramento de rotina, será possível avaliar se o sistema de estocagem necessita de uma ação preventiva, de uma ação de remediação ou se o sistema está livre de contaminação (química e/ou microbiológica). Destaca-se o potencial de adoção de produtos aditivos com ação preservante, uma vez superadas as limitações de descarte que ainda interferem na adoção dessa medida mitigadora dos processos de contaminação microbiana. A adoção de rotinas rígidas de manutenção faz parte da conscientização da importância de medidas preventivas, que irão, em longo prazo, refletir o processo de amadurecimento que devemos alcançar para um combustível de qualidade ao longo de toda a cadeia produtiva.

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15512:** armazenamento, transporte, abastecimento e controle de qualidade de biodiesel e/ou mistura óleo diesel/biodiesel. Rio de Janeiro, 2008.
- BENTO, F. M.; GAYLARDE, C. C. Biodeterioration of stored diesel oil: studies in Brazil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Oxon, v. 47, n. 2, p. 107-112, 2001.
- BENTO, F. M.; VISCARDI, S. L. R.; DARODA, R.; MENENDEZ, A. G.; CAMARGO, F. A. O.; GAYLARDE, C. C. Suscetibilidade do óleo diesel com 2 e 5% de biodiesel à contaminação microbiana durante a estocagem. **Revista Biodiesel**, São Paulo, v. 4, p. 24-26, 2006.
- BENTO, F. M; ENGLERT, G. E.; GAYLARDE, C. C.; MULLER, I. L. Microrganismos e o armazenamento de óleo diesel. **Petro&Química**, São Paulo, n. 211, p. 70-77, 1999.
- BENTO,F.M. & GAYLARDE,C.C. Microbial Contamination of Stored Diesel Oil in Brazil. **Revista de Microbiologia**, v. 27, Nº 3, p.192-196, 1996.
- BÜCKER, F.; SANTESTEVAN, N. A.; ROESCH, L. F.; JACCQUES , R. J. S.; PERALBA, M. C.; CAMARGO, F. A. O.; BENTO, F. M. Impact of Biodiesel on Biodeterioration of Stored Brazilian Diesel Oil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Oxon, v. 65, n. 1, p. 172-178, 2011.
- CAVALCANTI, E. H de S. Estabilidade do biodiesel e misturas: abrangência, limitações dos métodos de avaliação. **Revista Biodieselbr**, Curitiba, n. 13, p. 71-73 , 2009.
- GAYLARDE, C. C.; BENTO, F. M.; KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. **Revista de Microbiologia**, Porto Alegre, v. 30, n. 1, p. 1-10, 1999.
- HILL, E. C.; HILL, G. C. Microbial contamination and associated corrosion in fuels during storage distribution and use. In: AGARWALA, V; BELLUCCI, F; MONTUORI, M; LPPOLITO, J. (ed.). **Corrosion in the military II**. Zurich: Trans Tech Publications, 2008. p. 257-268. (Advanced Materials Research, v. 38).

KLINKSPON, N. Impact of biodeterioration on diesel fuel systems. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STABILITY AND HANDLING OF LIQUID FUELS, 11., 2009, Prague, Czeth Republic. **Proceedings** ... Atlanta: IASH, 2009.

MARIANO, A. P.; TOMASELLA, R. C.; OLIVEIRA, L. M.; CONTIERO, J.; ANGELIS, D. F. Biodegradability of diesel and biodiesel blends. **African Journal of Biotechnology**, Lagos, v. 7, n. 9, p. 1323-1328, 2008.

MARIANO, P. A; JUNIOR, J. S; ANGELIS, D. F. Biodegradation of biodiesel/diesel blends by *Candida viswanathii*. **African Journal of Biotechnology**, Lagos, v. 8, n. 12, p. 2774-2778, 2009.

PASSMAN, F. J. **Fuel and fuel system microbiology**: fundamentals, diagnosis, and contamination control. West Conshohocken: ASTM International, 2003.

PASSMAN, F.; DOBRANICK, J. K. Relative biodegradability of b-100 biodiesel and conventional low sulfur diesel fuels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STABILITY, HANDLING AND USE OF LIQUID FUELS, 9, 2005, Sitges, Spain. **Proceedings** ... Hed Hook: Curran Associates, 2009. p.18-22.

SIEGERT, N. Microbial contamination in diesel fuel: are new problems arising from biodiesel blends? In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STABILITY AND HANDLING OF LIQUID FUELS, 11., 2009, Prague, Czeth Republic. **Proceedings** ... Atlanta: IASH, 2009.

Monitoramento de não conformidades de natureza abiótica e de origem operacional observadas no biodiesel e na mistura biodiesel/diesel

Eduardo H. S. Cavalcanti

Vera Resende

Hugo Guilhermo Jiménez Pacheco

Introdução

Considerável esforço é dedicado pelos setores de agronegócios, industrial e de serviços, bem como pelos governos federal, estaduais e empreendedores em geral no sentido de introduzir o biodiesel na matriz energética do país. Iniciado em dezembro de 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) hoje atinge tonelagens relativamente significativas de produção de biodiesel (2,7 Milhões de m³ em 2011), o que nos colocam em primeiro lugar no cenário mundial de produção de biodiesel.

Utilizado com aditivo ao diesel veicular em 2% a partir de 2005, passamos a 3% em 2008. Em 1º de janeiro de 2010 antecipamos em três anos a nossa meta de crescimento de uso de biodiesel puro (B100) como componente da mistura diesel/biodiesel, atingindo a marca de 5% de biodiesel adicionado ao diesel (mistura B5). Significativo empenho também tem sido dedicado pela Agência

Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e por laboratórios de pesquisas e de serviços, com o intuito de controlar e validar a qualidade do produto B100 em todo o território brasileiro. Em 2008, tivemos a qualidade do nosso biodiesel regulamentada por meio da Resolução ANP N° 07/2008 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012), considerado satisfatório o nível de não conformidades observadas na época.

Há também que se registrarem as diligentes providências tomadas pelos segmentos de produção e distribuição de combustíveis que conseguiram garantir o abastecimento de biodiesel, não obstante a logística complexa e as nossas grandes distâncias envolvidas entre os centros produtores de biodiesel e as diversas bases e terminais distribuídos de norte a sul do país.

Paralelamente, foram regulamentados os parâmetros da mistura B5 por meio do RT 042/2009 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012). Todavia, essas providências e medidas tomadas pela ANP e pelo mercado, a partir de meados de 2010, passaram a ser regularmente reportadas reclamações relativas a não conformidades tanto no recebimento de B100, notadamente com relação ao aspecto turvo, quanto nos pontos revendedores, com referências à formação excessiva de sedimentos e borras. Crescentes índices – embora não alarmantes, de não conformidades notadamente no tocante à característica aspecto foram também observados pela ANP e pelo mercado comprador de biodiesel. Não se tinha claro em quais elos da cadeia do biodiesel e da mistura B5 os problemas se iniciavam e/ou se agravavam. O presente trabalho relata as atividades executadas pelo Setor de Biocombustíveis do Laboratório de Corrosão do Instituto Nacional de Tecnologia (LACOR/INT) envolvendo a realização de coletas e análises da qualidade do B100 e B5 ao longo dos elos de produção, armazenamento, transporte, revenda, abastecimento e consumo final. A pedido da ANP e de um conjunto de agentes do mercado,

foram conduzidos dois estudos no final de 2010 e início de 2011 nos Estados do Rio Grande do Sul (RS) e Paraná (PR) - Estudo 1 e em São Paulo (SP) - Estudo 2, cujos resultados são apresentados a seguir.

Conceituação do Problema

Ao contrário dos hidrocarbonetos de origem fóssil, que são relativamente estáveis e mantém as suas características pouco alteradas por longos períodos, o biodiesel puro (B100) degrada com o tempo. Um conjunto de instabilidades lhe confere um caráter diferenciado no tocante à preservação de suas propriedades pós-produção. Inúmeros fatores referentes à natureza da matéria prima, bem como aos processos de degradação intrínsecos ao biodiesel somados problemas associados a más práticas operacionais, manuseio, transferência, estocagem e comercialização, não necessariamente associadas ao biodiesel isoladamente, contribuem para a incidência de não conformidades e à formação de precipitados e de borras.

Primeiramente alguns tipos de biodiesel exibem características específicas da natureza dos óleos vegetais brutos ou refinados que são utilizados em sua fabricação, tornando-o pouco apropriado ao uso. Referimo-nos, por exemplo, a contaminantes associados à matéria prima soja, os esteróides - tais como campesterol, ergosterol, sitosterol, etc. - os quais podem ser encontrados na forma livre ou ligados a glicosídeos e ácidos graxos. Apesar de solúveis nos óleos, após transesterificação, ou seja, após o processo de fabricação, tendem a se precipitar quando em condições de repouso. Paralelamente, não conformidades associados às características moleculares do biodiesel, aos processos de produção e de purificação do biodiesel tendem também a impactar em suas propriedades relevantes para o mercado, tais como a filtrabilidade. No caso da formação de insolúveis,

esses processos se agravam quando adicionamos o biodiesel, molécula relativamente polar, ao diesel mineral, que é apolar.

São quatro os principais processos de degradação que afetam a qualidade do biodiesel, a saber: oxidativa, hidrolítica, térmica e microbiana, com destaque para o processo de oxidação. De modo semelhante ao da manteiga, que rancifica quando em temperatura ambiente, o biodiesel oxida-se quando exposto ao ar. As propriedades de estabilidade oxidativa do biodiesel dependem de interações oxidativas e não oxidativas complexas de seus compostos. Estas reações variam enormemente em função da natureza dos óleos e gorduras utilizados como matéria-prima, sendo particularmente influenciadas pelo grau de insaturação dos ácidos graxos (AGs) presentes nas matérias-primas que dão origem ao biodiesel, do teor de água presente, da natureza do processo de fabricação empregado e da temperatura. Podem ser catalisadas por meio do contato com contaminantes, como cátions metálicos (cuprosos, em particular), glicerídeos e esteróis glicerídeos. O B100 também pode sofrer decomposição por hidrólise, ou seja, pela ação da água, capaz de gerar AGs livres. As alterações no biodiesel introduzidas a partir dos processos de oxidação e hidrólise conjugados também tendem a promover a elevação da acidez, da corrosividade em relação a alguns metais e ligas e da viscosidade, bem como estimular a formação de polímeros, borras e sedimentos abióticos, com sérias implicações para a garantia da qualidade do produto para o consumidor final. Podemos também mencionar o processo de degradação térmica capaz de gerar não conformidades notadamente em condições de elevado “stress térmico”, como nos sistemas de alimentação e injeção veiculares. Por fim destacamos os processos de degradação microbiana. Esses podem ser observados quando os níveis de contaminação por água atingem patamares elevados e se observa o aparecimento de água livre no sistema, promovendo o surgimento de níveis inaceitáveis de fungos e bactérias.

Metodologia

Estudo 1 (RS e PR)

Efetuaram-se determinações de massa específica, estabilidade à oxidação, teor de água, viscosidade e aspecto, objetivando verificar a aderência do B100 e do B5 às especificações da ANP a partir do produtor de biodiesel ao longo dos elos da cadeia acima citados.

Foram colhidas sessenta e sete amostras a partir de tanques de dois produtores localizados no RS, passando por uma base primária, cuja carga de B5 foi distribuída a um Transportador, Revendedor, Retalhista TRR (Rota 1), chegando até as instalações de um ponto final de abastecimento (PA) e ao seu usuário final (maquinário consumidor). Uma segunda viagem iniciou-se semanas depois a partir da mesma base primária (Rota 2). A carga de B5 foi monitorada e conduzida por caminhão tanque até uma base secundária, bem como a carga repassada posteriormente a um posto revendedor. Todos os tanques tiveram amostras colhidas antes e depois de serem abastecidos por esses carregamentos. Como o do caso anterior, foram também colhidas amostras de um veículo consumidor final, antes e depois de ser abastecido pelo B5. As análises/determinações efetuadas foram as seguintes, para o B100: aspecto, teor de água, índice de acidez, índice de estabilidade oxidativa, viscosidade e densidade. Já para as mistura B5 foram executadas: aspecto, teor de água, índice de neutralização, viscosidade, densidade e teor de biodiesel no diesel.

Apresentam-se a seguir as rotinas (ciclos) de coleta observadas no circuito RS – PR:

1º Ciclo - Produtores para Base Primária:

24 amostras analisadas/140 determinações

2º Ciclo - Rota 1 - Base Primária para Base TRR:

8 amostras analisadas/ 40 determinações

2º Ciclo - Rota 2 - Base Primária para Base Secundária:
8 amostras analisadas/ 45 determinações

3º Ciclo - Rota 1- Base TRR para Ponto de Abastecimento:
9 amostras analisadas/ 45 determinações

3º Ciclo - Rota 2 - Base Secundária para Posto Revendedor:
8 amostras analisadas/ 40 determinações

4º Ciclo - Rota 1- Ponto de Abastecimento para Maquinário
Consumidor: 2 amostras analisadas/15 determinações

4º Ciclo - Rota 2 - Posto Revendedor para Veículo
Consumidor: 1 amostra analisada / 5 determinações

Total: 67 amostras coletadas e 3 frascos quebrados; 64 conjuntos de análises efetuadas, totalizando 320 determinações.

Estudo 2 (SP)

Cento e vinte e quatro amostras foram recolhidas em três viagens de inspeção na região de São Paulo. Na primeira viagem (período 08/02/2011 a 11/02/2011), foram coletadas quarenta e sete amostras, sendo vinte e quatro de B100 e vinte e três de B5. Na segunda viagem (período 21/02/2011 a 24/02/2011), foram reunidas quarenta e sete amostras, sendo treze de B100 e trinta e quatro de B5. E na terceira viagem (período 17/05/2011 a 19/05/2011) foram coletadas trinta e duas amostras, sendo dezenove de B100 e onze de B5, totalizando cento e vinte e quatro amostras coletadas. As mesmas foram acondicionadas e identificadas tanto pelo INT/LACOR quanto pela empresa SAYBOLT-CONCREMAT, no ato da coleta, e devidamente encaminhadas por transporte rodoviário para análise.

Conforme delineamento experimental acordado com a ANP e o seu Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT), que ficou responsável pela condução de determinações complementares

em amostras de B5 referentes ao teor de biodiesel no diesel e do índice de neutralização, bem como do teor de acidez nas amostras de biodiesel, totalizando oitenta e duas análises envolvendo a mistura B5 e cento e dez análises com amostras de B100. No ato do recebimento das amostras destinadas ao LACOR/INT observou-se, entretanto, que um frasco apresentou quantidade insuficiente para realização de todos os ensaios, bem como que duas amostras exibiram elevada viscosidade o que impossibilitou sua determinação. Foram, portanto conduzidas pelo LACOR/ INT cento e vinte e três análises, totalizando seiscentos e treze determinações.

Resultados e Discussão

Estudo 1 (RS e PR)

Com base nos sessenta e quatro conjuntos de análises executados e descritos no presente relatório, foi possível se alcançar as seguintes conclusões concernentes à:

Logística do Biodiesel Puro

Dentre um universo de vinte e oito amostras de biodiesel analisadas foram identificadas sete amostras fora da especificação estabelecida na Resolução ANP N° 07/2008, então vigente que especificava a qualidade do biodiesel comercializado em todo o território nacional, conforme listagem a seguir:

AMOSTRA 04: com teor de água de 505,4 ppm encontrado no dreno de tanque de um produtor;

AMOSTRA 24: com teor de água superior a 1000 ppm encontrado no dreno de caminhão tanque;

AMOSTRA 26: com teor de água de 739 ppm encontrado no topo de tanque de armazenamento em base primária;

AMOSTRA 27: com teor de água de 699,2 ppm encontrado no meio de tanque de armazenamento em base primária;

AMOSTRA 28: com teor de água de 540,4 ppm encontrado no fundo de tanque de armazenamento em base primária;

AMOSTRA 29: com teor de água de 1295,4 ppm encontrado no dreno de tanque de armazenamento em base primária.

Dentre essas destacamos as de nº 04, 24 e 29, que também se apresentaram não conformes no tocante ao aspecto, exibindo aparência não límpida e com presença visível de particulados. Há de se ressaltar que se referem a amostras colhidas de drenos de tanques e de caminhões tanque (CTs).

Logística da Mistura B5

Dentre um universo de trinta e seis amostras de B5 analisadas não foram identificadas amostras apresentando valores fora dos limites estabelecidos para viscosidade e massa específica no âmbito da especificação, para misturas a base de diesel, ou seja, na Resolução ANP Nº 042/2009, ora vigente para o B5 (Diesel B). No tocante ao quesito aspecto, seis amostras não se apresentaram em concordância com a exigência de uma aparência totalmente límpida e isenta de impurezas, sendo que um total de nove exibiram não conformidades, de acordo com o ilustrado na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1. Não conformidades observadas em amostras de B5 do circuito RS-PR

Local de Amostragem	Ponto de Amostragem	Não conformidade
Tanque de TRR, antes da descarga de B5	Fundo	Aspecto e sedimentos
Tanque de TRR, após a descarga de B5	Fundo	Aspecto e sedimentos
CT antes do carregamento na base primária	Dreno	Estabilidade oxidativa ($PI=10,05h$)
CT antes do carregamento na base secundária	Dreno	Contaminação por etanol
CT antes da descarga no posto revendedor	Dreno	Contaminação por etanol, aspecto e sedimentos
Tanque de posto revendedor antes da descarga de B5	Fundo	Estabilidade oxidativa ($PI=15,24h$), aspecto e sedimentos
Tanque de posto revendedor após descarga de B5	Fundo	Aspecto e sedimentos
Tanque de posto revendedor após a descarga de B5	Bico da bomba de abastecimento	Aspecto e sedimentos
Tanque do veículo ao abastecimento com B5	Fundo	Aspecto e sedimentos

Cabe mencionar que não são exigidos pela ANP valores compulsórios de teor máximo de água na citada Resolução isoladamente, solicitando-se apenas a anotação desse valor para produtores e importadores.

Exige-se, entretanto que o teor de água e sedimentos seja inferior a 500 ppm. Embora não tenham sido efetuadas determinações dessa metodologia de ensaio, que encontrava em fase de revisão pela ABNT até 2011, percebe-se pela avaliação do aspecto dessas amostras a presença de sedimentos por meio da análise visual empregada.

Os resultados aqui observados reforçam a necessidade de aprimoramentos tanto na cadeia de produção quanto na pós-produção de forma a reduzir-se a possibilidade de contaminações excessivas que, conforme mencionado na introdução do presente trabalho, tantos inconvenientes e problemas trazem.

Referências regulatórias internacionais de misturas Bx, como a que regula a qualidade do diesel tipo B alemão exige desde 2007 um teor máximo 200 ppm de água para a mistura diesel/biodiesel B7, hoje comercializada na Alemanha (Norma DIN EN 590). Observa-se também a tendência de evolução natural e aprimoramento tecnológico das especificações internacionais em se reduzir gradualmente os teores máximos de água no diesel B, por exemplo, nos mercados americanos e europeus, à medida que se reduz paulatinamente o teor de enxofre no diesel A, exemplos esses que deveremos adotaremos a partir de 1º de janeiro de 2013, com a introdução do diesel A S10 (contendo 10 ppm de enxofre), que passará a exigir um teor máximo de água de 200 ppm. É intensamente citado na literatura que quanto menor o teor de enxofre e quanto maior for o teor de água nas misturas, maior a tendência à formação de sedimentos intrínsecos ao biodiesel e borras, em particular as de origem microbiana, com sérios impactos em termos de operacionalidade, fluidez, filtrabilidade e comercialização da mistura.

Com relação ao índice de estabilidade oxidativa (IP), destaca-se que, a exceção de uma amostra já identificada como problemática

a de Nº 63, acima mencionada, nenhuma amostra apresentou um IP inferior a vinte e quatro horas. De modo semelhante ao do caso da água, não integra a Resolução da ANP a exigência de um limite compulsório mínimo de IP para misturas B5 em nosso país. Comparando mais uma vez os presentes valores com os estabelecidos na Norma Alemã anteriormente citada, na qual é exigido um IP mínimo de vinte horas para misturas, constata-se a boa estabilidade oxidativa exibida pela grande maioria das amostras observadas.

Foram encontradas não conformidades em termos de biodiesel puro em sete dentre as vinte e oito amostras trazidas para o laboratório e nove não conformidades no tocante a trinta e seis amostras de B5 analisadas. Há de se ressaltar que o presente monitoramento conduzido na Região Sul envolveu uma logística relativamente simples não contemplando longos percursos e logísticas complexas. Foi observada tendência à elevação do teor de água e agravo dos níveis de turvamento à medida que nos afastamos da base primária. Destaque também deve ser dado ao fato de que no caso de coletas efetuadas em tanques dotados de drenos, a totalidade das amostras reprovadas foi coletada de drenos.

Estudo 2 (SP)

Com base nos cento e vinte e três conjuntos de análises executados pelo LACOR/INT, foram possíveis alcançar as seguintes conclusões concernentes à:

Logística do Biodiesel Puro:

Foram identificadas vinte e duas amostras fora da especificação com relação aos parâmetros estabelecidos na Resolução ANP Nº 07/2008 que regulamentava a qualidade do biodiesel comercializado em todo o território nacional à época, conforme indicado na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2. Não conformidades observadas em amostras de B100 do circuito SP

Local de Amostragem	Ponto de Amostragem	Não Conformidade	Local de Amostragem	Ponto de Amostragem	Não Conformidade
Tanque de Produtor	Dreno	Acidez	Tanque de Produtor	Dreno	Acidez
Tanque de Produtor	Fundo	Acidez	Tanque de Produtor	Fundo	Acidez
Tanque de Produtor	Meio	Acidez	Tanque de Produtor	Meio	Acidez
Tanque de Produtor	Topo	Acidez	Tanque de Produtor	Topo	Acidez
CT	Dreno	Acidez	CT	Dreno	Acidez
CT	Dreno	Teor de água e acidez	CT	Dreno	Teor de água e acidez
CT	Fundo	Acidez	CT	Fundo	Acidez
CT	Topo	Acidez	CT	Topo	Acidez
CT	Fundo	Acidez	CT	Fundo	Acidez
CT	Topo	Acidez	CT	Topo	Acidez
Tanque de Base Primária	Dreno	Teor de água	Tanque de Base Primária	Dreno	Teor de água
CT	Dreno	Acidez	CT	Dreno	Acidez
CT	Dreno	Acidez	CT	Dreno	Acidez
CT	Fundo	Acidez	CT	Fundo	Acidez

No tocante a todos os elos da cadeia de comercialização de biodiesel em SP, foram observadas não conformidades totalizando cerca de 40% de todas as amostras de biodiesel puro em análise. Com relação a mistura B5, nenhuma não conformidade foi identificada no que se relaciona as características com parâmetros e limites estabelecidos na especificação, a saber: aspecto, massa específica, viscosidade e teor de biodiesel no diesel.

Conclusões

Foi observado que cerca de 25% das amostras coletadas nos dois circuitos logísticos exibiram não conformidades. As principais lacunas sob o ponto de um controle pleno da qualidade foram constatadas após a saída do produto dos portões dos fabricantes. Contaminação nos caminhões tanques, bem como a carência de boas práticas em bases e terminais, traduzida em termos de elevada incidência de contaminantes, sedimentos e borras em fundos e drenos podem ser destacadas. A falta de adoção de procedimentos mais rígidos, como a medição do teor de água e do índice de estabilidade oxidativa, por parte das distribuidoras no ato do recebimento de biodiesel nas bases, bem como a rara determinação do aspecto da mistura B5 por parte dos postos de abastecimento, podem ser salientados como fatos que devem ser superados para que índices de reprovação de amostras observados no presente estudos sejam reduzidos.

As observações e recomendações desse estudo foram encaminhadas à ANP, à Associação de Produtores de Biodiesel (UBRABIO), ao Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes (SINDICOM), à Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e Lubrificantes (FECOMBUSTÍVEIS), ao Sindicato Nacional de Transportadores, Revendedores e Retalhistas de Combustível (SINDTRR), Sindicato do Comércio Varejista de

Derivados de Petróleo do Estado de São Paulo (SINCOPEPRO) e ao Sindicato das Distribuidoras Regionais Brasileiras de Combustíveis (BRASILCOM), que participaram como copatrocinadores do trabalho.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução nº 7 de 19 mar. 2008. Regulamento Técnico nº 1/2008.** Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml> Acessado em julho de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução nº 42 de 16 dez. 2009. Regulamento Técnico nº 8/2009.** Disponível em <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/dezembro/ranp%2042%20-%202009.xml> Acessado em julho de 2012.

Propriedades no armazenamento de blendas de biodiesel de soja, sebo e palma

Jussara de Araújo Gonçalves

Raísa Gióia

Donato Alexandre Gomes Aranda

Introdução

O óleo de soja é a matéria prima mais utilizada para a produção nacional de biodiesel devido a grande disponibilidade no país (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Boletim Mensal do Biodiesel, 2012). Apesar de economicamente viável, mais da metade dos ésteres que o compõe apresentam, no mínimo, uma instauração (Keera et al ,2011), o que os torna altamente susceptível à auto-oxidação. Com o objetivo de melhorar esta propriedade do biodiesel de soja, a pesquisa foi desenvolvida para avaliar o comportamento de misturas (blendas) do biocombustível com ésteres de matérias primas ricas em ligações saturadas, como palma e sebo.

Parte Experimental

O biodiesel de soja foi produzido com óleo refinado, 0,75% de KOH, 35% (m/m) de metanol e lavado com 0,3% (m/m) de ácido cítrico. As proporções de metanol e catalisador foram alteradas para 40% e 1%, respectivamente, no caso tanto da palma quanto do sebo, visando deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação e evitar perdas, devido a menor reatividade de ácidos graxos saturados.

O software Statistica 7.0 (2004) foi utilizado para gerar e analisar o estudo de superfície de resposta.

Além disso, os materiais descritos nas normas referidas na seção de metodologia foram empregados.

Metodologia

Planejamento compósito central

Uma vez que a estabilidade da oxidação do biodiesel é afetada por fatores como tempo de estocagem e também o perfil de ácido graxo que o compõe, esses fatores foram selecionados como variáveis independentes.

Para avaliar a influência deles na estabilidade da oxidação a 5°C, 25°C e 45°C de estocagem, onze experimentos foram realizados para cada blenda de biodiesel de soja (com palma ou sebo). Além do planejamento, os resultados foram analisados por meio do software Statistica 7.0.

Um modelo de segunda ordem (Eq. 1) com os parâmetros a, b, c, d, e e f foi estabelecido em cada temperatura a fim de representar como a estabilidade varia com o tempo de estocagem (TE) e o percentual de ésteres saturados no biodiesel de soja (PS).

Eq. (1)

$$IP = a + b.PS + c.PS^2 + d.TE + e.TE^2 + f.PS.TE$$

Teste de influência da presença de ésteres de palma ou sebo na estocagem de biodiesel de soja

Para o teste de influência na estabilidade, foram utilizadas blendas de biodiesel de soja com 10%, 20% e 30% de palma (chamados de P10, P20 e P30) e outros três com as mesmas proporções de sebo (T10, T20 e T30). Amostras puras de biodiesel também foram analisadas (S100 para biodiesel de soja a 100%, P100 para palma e T100 para sebo). As nove amostras foram igualmente estocadas em frascos de vidro transparente, fechados, de mesmo volume e à temperatura ambiente (cerca de 25 °C) durante sessenta dias.

As análises de teor de éster, índice de acidez, índice de iodo, viscosidade cinemática a 40 °C, estabilidade à oxidação, ponto de fulgor, teor de água, e ponto de entupimento a frio foram realizadas antes e após estocagem de sessenta dias de armazenamento.

Resultados e discussões

Análise estatística

A Tabela 1 mostra os resultados para os sessenta e seis experimentos. A primeira observação é em relação à influência negativa do tempo de estocagem na estabilidade do biodiesel. Para o mesmo nível de porcentagem de biodiesel rico em ésteres saturados, ambas as misturas com biodiesel de palma e sebo apresentaram altos níveis de período de indução quanto menor o tempo de estocagem.

As amostras que apresentaram maior período de indução foram aquelas cuja proporção de biodiesel saturado foi maior, em um mesmo tempo de estocagem. Isso mostra que o aumento da quantidade de ésteres saturados também aumenta a vida de prateleira do biodiesel de soja.

Com o aumento da temperatura, a porcentagem de ésteres saturados deixa de contribuir com a estabilidade e a influência

negativa do tempo passa a ser o fator mais significativo. A blenda com sebo não pôde ser analisado estatisticamente a 45°C devido à falta de alternância na variável de resposta.

Todos os modelos tiveram o coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,90, com exceção da blenda com sebo a 45°C, que foi descartado. Nesta temperatura, a blenda é extremamente sensível à oxidação, enquanto, no caso das blendas com palma, os ésteres ainda são preservados, provavelmente, devido à presença de antioxidantes naturais que se oxidam primeiro para evitar a degradação do éster.

A adequabilidade dos modelos também propiciou valores preditos muito próximos aos valores experimentais, com baixos erros. A Tabela 2 mostra os efeitos dos parâmetros obtidos para as misturas.

Quanto maior a temperatura, menor o período de indução inicial. Para ambas as blendas, o aumento da temperatura de estocagem diminui o valor do efeito c da variável PS. Isso mostra que a porcentagem de saturados deixa de aumentar o período de indução, quando a amostra é estocada em ambientes quentes.

O parâmetro d de tempo de estocagem diminui com o aumento da temperatura de estocagem.

Tabela 1. Planejamento compósito central com seus respectivos experimentos, resultados observados, resultados preditos.

Exp	PS (m/m)	TE (dias)	Período de indução (h) para blendas de soja com palma						Período de indução (h) para blendas de soja com sebo					
			5 °C		25 °C		45 °C		5 °C		25 °C		45 °C	
			Obs.	Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	Pred.	Obs.	Pred.
1	10	10	5,82	5,66	4,83	4,97	2,59	3,02	6,96	7,03	5,56	5,77	1,23	
2	10	50	5,45	5,13	3,72	3,69	0,00	-0,08	6,62	6,48	3,65	4,31	0 ^b	
3	30	10	6,27	6,11	6,02	6,02	3,14	3,48	7,65	7,93	6,71	6,56	1,76	
4	30	50	6,06	5,58	4,84	4,73	0,00	-0,17	7,92	7,99	5,18	5,48	0	
5	5,86	30	5,44	5,39	4,26	4,14	0,56	0,37	6,78	6,99	4,97	4,63	0	
6	34,14	30	6,36	6,03	5,44	5,62	0,69	0,63	8,17	8,69	5,85	6,02	0	
7	20	2	5,84	5,90	5,84	5,74	5,50	4,95	6,83	7,06	6,59	6,62	5,1	
8	20	58	5,60	5,17	3,76	3,93	0,00	0,22	6,18	6,71	4,91	4,84	0	
9	20	30	5,96	5,71	5,28	5,26	0,84	0,87	7,46	7,65	5,69	5,73	0	
10	20	30	5,95	5,71	5,20	5,26	0,87	0,87	7,39	7,65	5,67	5,73	0	
11	20	30	5,91	5,71	5,25	5,26	0,89	0,87	7,46	7,65	5,62	5,73	0	

Exp – número de experimentos; Obs. – dados observados; Pred. – dados preditos; a – valores preditos não foram calculados devido ao modelo ser insatisfatório; b – valor zero considerado quando o período de indução foi extremamente baixo, menor que a sensibilidade do equipamento.

Tabela 2. Estimativa dos efeitos primários e secundários para as blendas de soja com palma e sebo em cada temperatura

Tipo da Blenda		T (°C)	Parâmetros estatísticos						R ²	Desvio padrão
			a	b	c	d	e	f		
Palma	5	5,9400	0,5903	<u>0,0050</u>	-0,2299	-0,1750	<u>0,0800</u>	<u>0,96</u>	0,0007	
		$\pm 0,0153$	$\pm 0,0187$	$\pm 0,0223$	$\pm 0,0187$	$\pm 0,0223$	$\pm 0,0264$			
	25	5,2433	0,9947	-0,3796	-1,3079	-0,4296	<u>-0,0350</u>	<u>0,98</u>	0,0016	
45		$\pm 0,0233$	$\pm 0,0286$	$\pm 0,0340$	$\pm 0,0286$	$\pm 0,0340$	$\pm 0,0404$			
		0,8667	0,1835	-0,3692	-3,3770	1,7558	-0,2750	<u>0,98</u>	0,0006	
		$\pm 0,0145$	$\pm 0,0178$	$\pm 0,0212$	$\pm 0,0178$	$\pm 0,0212$	$\pm 0,0252$			
Sebo	5	6,4367	0,9889	0,1871	-0,2473	-0,7829	0,3050	<u>0,92</u>	0,0016	
		$\pm 0,0233$	$\pm 0,0286$	$\pm 0,0340$	$\pm 0,0286$	$\pm 0,0340$	$\pm 0,0404$			
	25	4,6600	0,9811	-0,4025	-1,4540	<u>-0,0625</u>	0,1900	<u>0,92</u>	0,0013	
<u>45</u>		$\pm 0,0208$	$\pm 0,0256$	$\pm 0,0303$	$\pm 0,0256$	$\pm 0,0303$	$\pm 0,0361$			
		^a	-	-	-	-	-	<u>0,59</u>	-	

^a – Os dados não forneceram informações suficientes. Parâmetros sublinhados foram considerados insignificantes para os respectivos modelos (p valor > 0,05).

Teste de influência da presença de ésteres de palma ou sebo na estocagem de biodiesel de soja

O biodiesel de cada matéria prima apresenta uma composição de ácidos graxos distinta. Biodiesel de soja é rico em insaturações (31% monoinsaturados e 54% poli-insaturados), com 50% de linoleato (C18:2). O sebo, por sua vez, apresenta baixo teor de poli-insaturados (8%) e alto teor de saturado (50%), principalmente estearato (C18:0 com 23%). Biodiesel de palma possui a maior quantidade de palmitato (C16:0 com 30%), porém alto teor de mono e poli-insaturados (41% e 23%, respectivamente).

Como consequência de cada perfil, as propriedades físicas e químicas do biocombustível serão diferentes. Os resultados das análises das amostras estocadas são relatados na Tabela 3.

Primeiramente, o delta no teor de éster (EC), que mostra a degradação do biodiesel após sessenta dias, é menor quando biodiesel saturado é adicionado ao biodiesel de soja, principalmente com sebo, 15% mais rico em ésteres saturados que com palma. Além disso, o tamanho médio da cadeia de carbono do éster saturado no sebo é maior, o que contribui para o aumento da estabilidade.

As misturas apresentaram um incremento na acidez, apesar de não extrapolarem o limite da norma adotada.

Para todas as misturas, o delta de incremento na viscosidade cinemática (KV) foi menor comparado ao do biodiesel puro, uma vez que o aumento de compostos saturados por palma ou sebo diminui o grau de polimerização causado por insaturações.

B100 fresco de sebo teve o maior valor de estabilidade à oxidação. No entanto, também foi o que apresentou a maior queda no período de indução. Palma e soja tiveram 10,31h e 5,56h de períodos de indução, respectivamente, para biodiesel puro e fresco.

Nem mesmo quando fresco o biodiesel de soja atinge o limite mínimo de 6h de estabilidade à oxidação. Contudo, o biodiesel de palma possui estabilidade elevada, mesmo após o início do processo de degradação. No entanto, apesar desse conter substâncias com potencial atividade antioxidante, como os betacarotenos, o efeito do biodiesel de sebo misturado ao de soja manteve o período de indução elevado após o período de estocagem de sessenta dias, devido ao teor total de ésteres saturados.

Apesar do biodiesel de palma parecer mais resistente à oxidação ao longo do período de estocagem, a blenda de sebo T30 foi o único que manteve o biodiesel de acordo com a especificação recomendada. Os ésteres de palma quando misturados com biodiesel de soja não mantiveram os níveis de período de indução, sugerindo um aumento na proporção de biodiesel de palma para obter um melhor efeito.

Ao analisar o índice de iodo (IV), observa-se que o P100 (biodiesel de palma) manteve a integridade das ligações insaturadas durante a estocagem, enquanto que no caso do T100 (biodiesel de sebo), o decréscimo no IV foi maior. Considerando as blendas de sebo, quanto maior o teor de sebo menor é a diferença no índice de iodo. Dessa forma, pode-se inferir que quanto maior o teor de ésteres saturados, menor será o decréscimo no índice de iodo durante o período de estocagem.

Biodiesel puro de soja (S100) e de palma (P100) apresentou decréscimo no ponto de fulgor (FP), ao contrário do que foi observado para suas misturas, nas quais o ponto de fulgor aumentou com o aumento da porcentagem de palma. O processo de oxidação secundária faz diminuir o tamanho médio da cadeia de carbono e, consequentemente, a temperatura na qual eles podem vaporizar para formar uma mistura ignitiva no ar, sendo menor para aquelas amostras com menos teor de palma.

O teor de água (CW) absorvido aumentou para todas as amostras, sendo mais higroscópicas com o passar dos dias, porém se mantiveram em conformidade para tal norma.

Quando em misturas com soja, palma e sebo apresentaram aumento no ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP), que foi maior para concentrações menores de biodiesel saturado. A quebra de ligações insaturadas ocorrida pelo processo de oxidação aumenta o ponto de entupimento. Por isso, quanto menos saturada a mistura, maior a degradação e, portanto, maior o aumento no CFPP.

Tabela 3. Deltas entre os resultados das análises de biodiesel fresco e estocado por sessenta dias.

Amostra	EC (%)	AV (mgKOH/g)	IV (mgI ₂ /g)	KV (mm ² /s)	IP (h)	FP (°C)	CW (ppm)	CFPP (°C)
S 100	-7,81	0,0264	-4,90	0,0810	-1,27	-5,0	40	6
P 100	-6,14	0,0288	1,85	-0,0071	-1,22	-1,5	70	0
P 10	-6,46	0,0356	-4,20	-0,0304	-0,74	-1,0	40	9
P 20	-4,27	0,0682	-3,25	-0,1319	-0,77	-0,5	0	7
P 30	-1,77	0,0348	-2,73	-0,1317	-0,71	0,0	10	0
T 100	-0,54	0,0398	-10,90	0,0420	-7,45	7,0	80	0
T 10	-1,28	0,0812	-6,12	-0,1067	-1,51	6,0	70	5
T 20	-0,79	0,0838	-4,82	-0,1051	-1,69	4,5	20	5
T 30	-0,69	0,0552	-3,98	0,1030	-1,05	4,5	40	2

Conclusões parciais

Biodiesel de fontes ricas em ácidos graxos saturados pode aumentar a vida de prateleira do biodiesel de soja quando usado em misturas.

De acordo com o estudo das superfícies de resposta, para a mesma blenda e mesmo tempo de estocagem, maior o teor de ésteres saturados necessário para a obtenção de maior estabilidade à oxidação. A porcentagem de ésteres saturados (de palma e sebo) suficiente para garantir períodos de indução satisfatórios varia com a temperatura na qual a mistura é estocada. Esta é a variável que mais influencia a estabilidade à oxidação em baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura, a porcentagem de ésteres saturados deixa de ter importância e o tempo de estocagem assume essa posição, pois o processo de oxidação é rapidamente acelerado devido à sua influência negativa.

As misturas estocadas a 25 °C por sessenta dias aumentaram o índice de acidez, ponto de fulgor e teor de água, e decresceram na viscosidade e índice de iodo, mas não o bastante para entrarem em não conformidade. Entretanto, as análises de estabilidade à oxidação mostraram que apenas quando o biodiesel de soja é misturado com 30% de biodiesel de sebo ele é capaz de atingir 6h de estabilidade.

Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.
Boletim Mensal do Biodiesel. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?pg=69366&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1389114733548> >
Acessado em agosto de 2012.
- KEERA, S.T. ; EL SABAGH, S.M.; TAMAN, A.R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, v. 19, n. 1, p. 42-47, 2011.

Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel: situação atual e perspectivas

Rodrigo Augusto Rodrigues

Em dezembro de 2004, quando concluído o marco regulatório básico, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Em apenas sete anos, tomando como referência os dados relativos a 2011, o Brasil chegou ao pódio mundial do biodiesel. Na produção ficamos em quarto lugar, mas praticamente empatados com o segundo e o terceiro, Alemanha e Argentina, respectivamente e atrás dos EUA, primeiro colocado. No consumo, alcançamos o terceiro posto, bem próximos dos dois primeiros, EUA e Alemanha (Figuras 1 e 2).

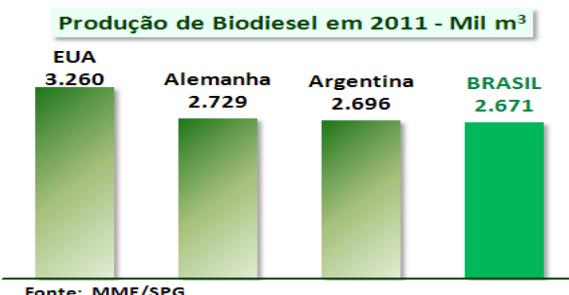


Figura 1. Maiores produtores mundiais de biodiesel.

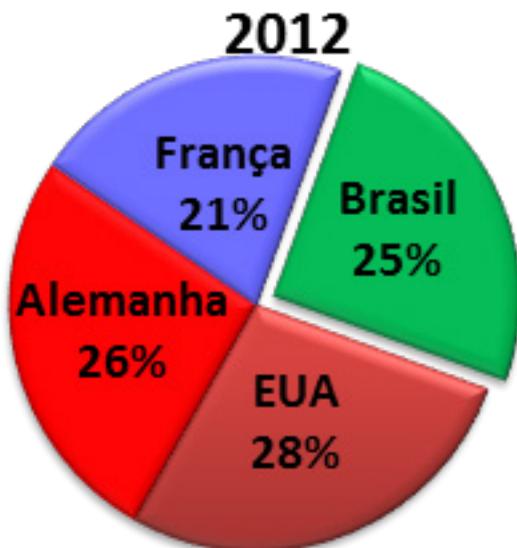


Figura 2. Maiores consumidores mundiais de biodiesel

No plano internacional, o biodiesel brasileiro também se destaca por fazer parte de um programa singular de substituição de energia fóssil ao conciliar sinergicamente, em seu escopo, a segurança energética apoiada em fontes renováveis, com inclusão social da agricultura familiar e redução de disparidades regionais. Essas características têm ensejado elogios ao Brasil em eventos e fóruns internacionais. Na Figura 3, pode-se constatar que a maior parte (80% na média dos últimos doze meses) da capacidade total instalada de biodiesel no Brasil é de empresas com selo Combustível Social – engajadas na compra de matérias-primas de agricultores familiares, prestando-lhes assistência técnica no cultivo.

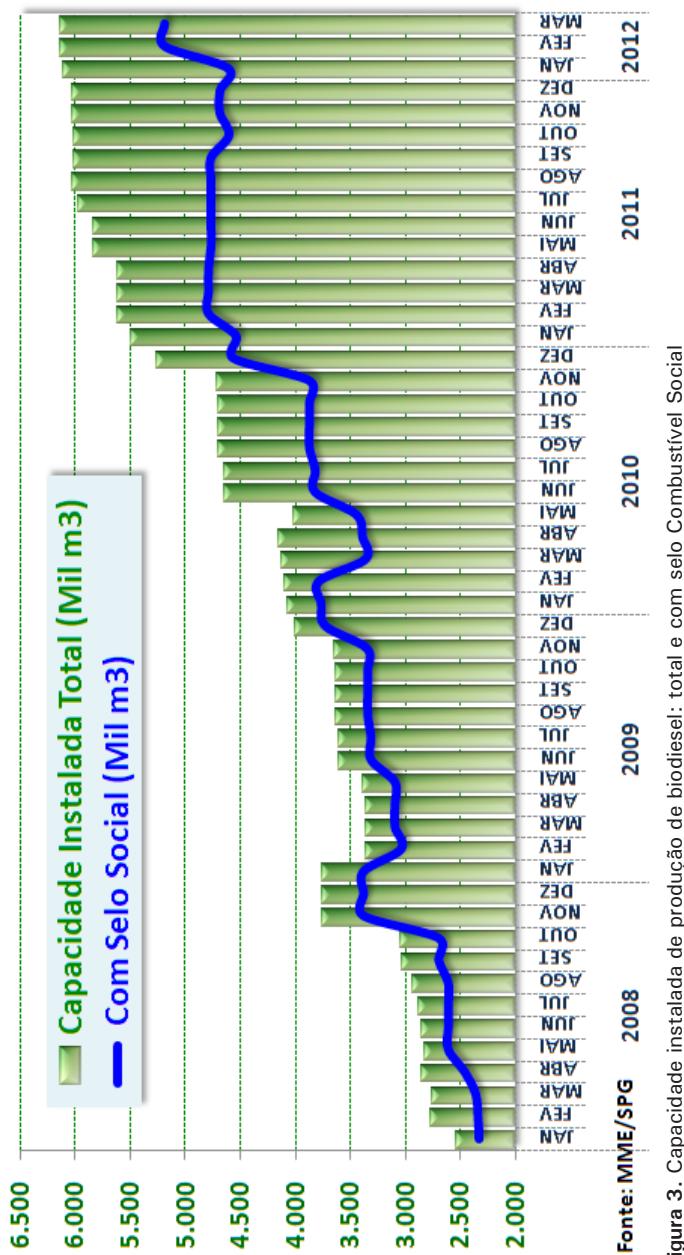


Figura 3. Capacidade instalada de produção de biodiesel: total e com selo Combustível Social

Internamente, o biodiesel compõe 5% de todo diesel B (B5) comercializado nos 38 mil postos de revenda espalhados pelo País, com regularidade de abastecimento e sem problemas significativos de qualidade. O valor comercializado de biodiesel para atender a mistura obrigatória B5 em 2011 foi da ordem de R\$ 5.878,43 milhões, contribuindo para o adensamento de um novo setor produtivo na economia nacional, com efeitos multiplicadores sobre a renda, emprego e base tributária.

Avaliado ao custo médio do diesel de petróleo importado para complementar nosso consumo interno, o biodiesel aqui produzido e consumido atingiu valor superior a US\$ 5,5 bilhões no período 2008/2011, ou seja, desde que sua mistura tornou-se compulsória. Embora ainda não tenhamos indicadores precisos, sabe-se que o biodiesel também contribuiu para reduzir a poluição, cujos efeitos são potencialmente mais nocivos à saúde da população residente nos grandes centros metropolitanos.

Nessa trajetória, vários desafios precisaram ser superados, a começar pelo estabelecimento dos marcos legal e regulatório para inserir um novo biocombustível na matriz energética brasileira. Outro desafio foi adequar às instalações e a infraestrutura logística de transporte, armazenagem, mistura e distribuição, de modo a possibilitar o abastecimento regular e seguro do biodiesel necessário à mistura compulsória em um país com as dimensões continentais do Brasil.

De forma geral, desde a criação do PNPB, percorreu-se uma rica curva de aprendizado, envolvendo desde o relacionamento das usinas com a agricultura familiar e suas representações de classe até segmentos da pesquisa e experimentação, armazenamento, transporte e industrialização. O Governo também participouativamente desse processo, com aperfeiçoamentos na legislação, na especificação do biodiesel, na fiscalização de sua mistura ao diesel B, nas normas de manuseio, no selo Combustível Social e na sistemática de leilões

públicos de biodiesel conduzidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para atender à mistura obrigatória.

A obrigatoriedade da mistura, os incentivos tributários atrelados à inclusão social e regional e a preferência na comercialização para usinas engajadas na compra de matérias-primas da agricultura familiar conferiram segurança aos investidores privados. A conjugação desses fatores e a disponibilidade de matérias-primas permitiram antecipar para 2010 a vigência da mistura obrigatória B5, estabelecida em lei somente para 2013. Esse sucesso é medido com a mesma régua do primeiro desafio: a indústria de biodiesel opera com ociosidade média de 58% - temos capacidade produtiva nominal de 6,2 bilhões de litros por ano, frente a uma demanda na faixa de 2,6 bilhões de litros por ano para a mistura compulsória B5. Considerando-se – como é usual – a capacidade efetiva como 80% da nominal, a ociosidade média é da ordem de 48%.

Como se verifica na Figura 4, a capacidade instalada da indústria de biodiesel está concentrada nas regiões Centro-Oeste e Sul, o que persiste desde 2008.



Figura 4. Distribuição regional da capacidade instalada de produção de biodiesel

No âmbito das políticas públicas, o principal desafio refere-se à dimensão social do PNPB. Esperava-se, com o B5, promover a inclusão de 200 mil agricultores familiares na cadeia produtiva desse biocombustível, com o uso de matérias-primas passíveis

de cultivo nas diversas regiões do Brasil, especialmente nas mais carentes. A Figura 5 mostra que pouco mais da metade dessa meta (105 mil) foi atingida em 2011. Cerca de 40% do total é de pequenos produtores rurais do Nordeste, em sua quase totalidade vinculados à Petrobras Biocombustível, pois as demais empresas, exceto uma, encerraram atividades naquela região. Esses dados mostram que as metas de inclusão social e de redução de disparidades regionais ficaram aquém do desejável.

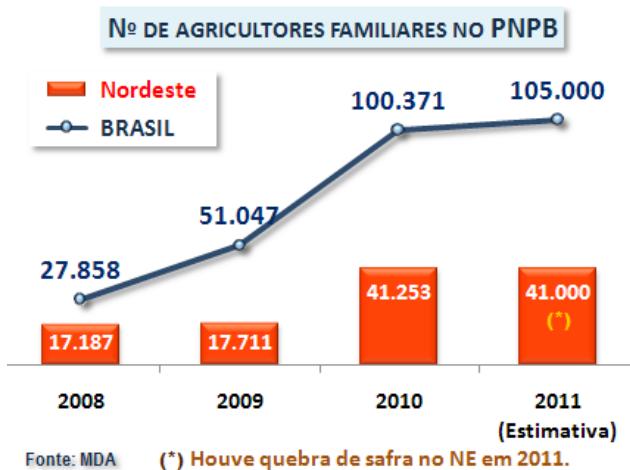


Figura 5. Participação de agricultores familiares no PNPB

Outro desafio é a dependência da soja como matéria-prima do biodiesel (cerca de 80%), conforme a Figura 6. A gordura bovina responde por aproximadamente 14% do biodiesel fabricado no Brasil, ficando o restante para outros materiais graxos, com algum destaque para o óleo de algodão. Esses números mostram a importância de se avançar na diversificação de fontes de matérias-primas para o biodiesel. Por outro lado, e não menos importante, é o permanente controle da qualidade do biodiesel puro ou B100, fator fundamental para a credibilidade dos usuários no novo biocombustível. Além do aperfeiçoamento da especificação do biodiesel e sua adequação a

um diesel com menor teor de enxofre, é necessária a fiscalização e o monitoramento da qualidade do B100 na usina produtora, no transporte e armazenagem nas bases distribuidoras até o posto revendedor.

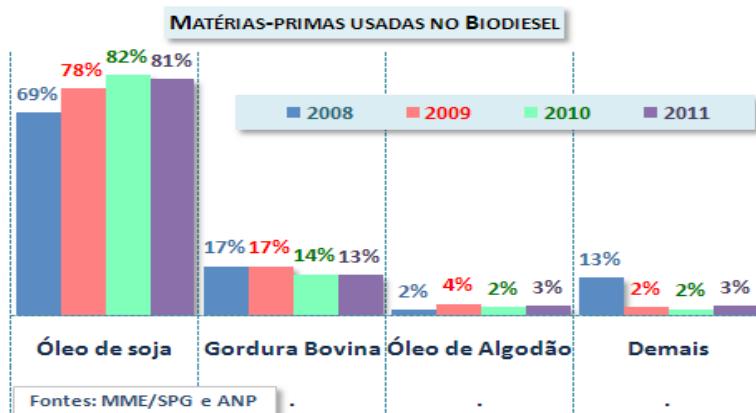


Figura 6. Matérias-primas usadas na produção de biodiesel

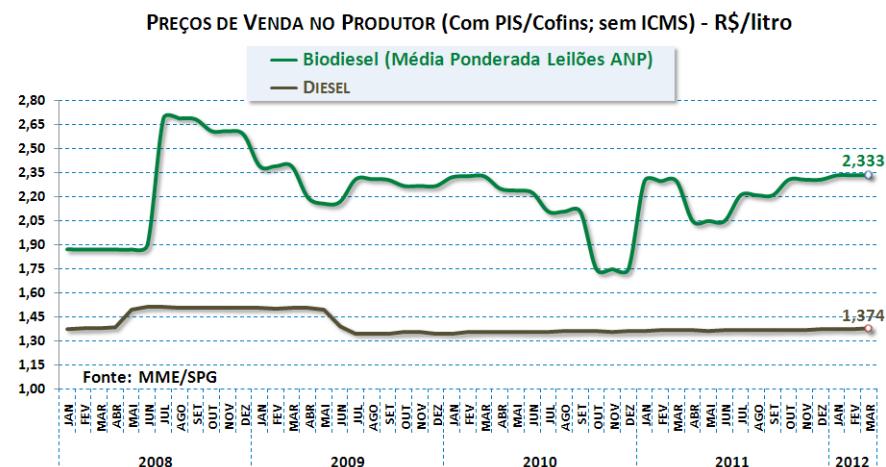


Figura 7. Preços do biodiesel e do diesel

Cabe o registro de que esses desafios estavam sendo apontados há algum tempo, tendo sido identificados de forma clara durante um ciclo de dez audiências promovido pela Comissão Executiva Interministerial do *Biodiesel* (CEIB) em 2011, com o propósito de aprofundar o diagnóstico do PNPB e debater medidas e ações visando seu aperfeiçoamento. Desse ciclo de oitivas participaram representantes dos principais elos da cadeia produtiva do biodiesel: produtores de biodiesel; grupo Petrobras; distribuidores e revendedores de combustíveis; agricultura familiar, trabalhadores e produtores rurais; fabricantes e fornecedores de usinas, equipamentos e insumos químicos para o biodiesel; pesquisadores da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB); fornecedores de matérias-primas para o biodiesel; tecnologia automotiva; usuários de biodiesel representados pela Confederação Nacional dos Transportes; e técnicos e especialistas engajados na dimensão ambiental dos biocombustíveis.

Apesar do êxito do Programa até o momento, o mesmo requer contínuos aperfeiçoamentos, como os mecanismos de comercialização, os critérios de concessão e manutenção do Selo Combustível Social, ou nas especificações técnicas do biodiesel. Além disso, a quantificação e a avaliação dos custos e benefícios e a consulta aos atores envolvidos na cadeia de produção, comercialização e uso do biodiesel, objetivando o fortalecimento do marco regulatório para permitir teores adicionais de mistura do biodiesel ao diesel são indispensáveis na construção de uma perspectiva de médio e longo prazo que permita adequar a capacidade instalada de produção à demanda de biodiesel.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.
Superintendência de Abastecimento: Boletim Gerencial Abastecimento em Números.
Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?pg=8807> >. Acessado em: julho de 2012.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Departamento de Combustíveis Renováveis:
Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis – Disponível em: < http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html> Acessado em: julho de 2012.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. Secretaria da Agricultura Familiar. Coordenação-Geral de Biocombustíveis. Disponível em: < <http://portal.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel>> Acessado em: julho de 2012.



Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

