MARINHA DO BRASIL
DIRETORIA DE ENSINO DA MARINHA
CENTRO DE INSTRUÇÃO ALMIRANTE WANDENKOLK

CURSO DE APERFEIÇOAMENTO AVANÇADO EM PROPULSÃO NAVAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL PARA USO EM MOTORES MARÍTIMOS

1° Ten (QC-CA) ROBERTO CANUTO PAIVA

CIAW
Rio de Janeiro
2020

1° Ten (QC-CA) ROBERTO CANUTO PAIVA

CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL PARA USO EM MOTORES MARÍTIMOS

Monografia apresentada ao Centro de Instrução Almirante Wandenkolk como requisito parcial à conclusão do Curso de Aperfeiçoamento Avançado em Propulsão Naval.

Orientadores:
CMG (Ref°) Carlos Rodrigues Pereira Belchior
CT (EN) Vinícius de Freitas Caetano

CIAW
Rio de Janeiro
2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Centro de Instrução Almirante Wandenkolk e à Universidade Federal do Rio de Janeiro pela estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, CMG Carlos Rodrigues Pereira Belchior e CT Vinícius de Freitas Caetano, pelo apoio acadêmico e técnico.

Ao Coordenador do Curso de Aperfeiçoamento Avançado em Propulsão Naval, CC Carlos Alfredo Orfão Martins, pela atenção durante o período letivo do curso de aperfeiçoamento.

E à professora do curso de Metodologia de Pesquisa, Denise Cunha Dantas, pelos conhecimentos passados na minha formação na área de pesquisa.

“Seria mais fácil fazer como todo mundo faz, [...] mas nós vibramos em outra frequência!”

Humberto Guessinguer

FOLHA DE APROVAÇÃO

1° Ten (QC-CA) ROBERTO CANUTO PAIVA

CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL PARA USO EM MOTORES MARÍTIMOS

Monografia apresentada ao Centro de Instrução Almirante Wandenkolk como requisito parcial à conclusão do Curso de Aperfeiçoamento Avançado em Propulsão Naval.

Aprovada em_____

Banca Examinadora:

Carlos Rodrigues Pereira Belchior, D. Sc. – UFRJ _____

Carlos Alfredo Orfão Martins, M. Sc. – CIAW _____

Vinícius de Freitas Caetano B. Sc. – DepCombRJ _____

CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL PARA USO EM MOTORES MARÍTIMOS

Resumo

Neste trabalho consta a revisão bibliográfica a cerca do controle de qualidade do biodiesel, bem como o estudo de possíveis soluções para enfrentar os principais problemas de controle de qualidade. A pesquisa bibliográfica permitiu levantar os parâmetros de qualidade normatizados para o biodiesel e também os principais problemas relacionados à sua qualidade. Os problemas observados foram a contaminação microbiana, a alta afinidade com a água, a instabilidade à oxidação, a corrosividade a ligas metálicas e a interação com elementos poliméricos. Todos esses fatores demonstram afetar a qualidade do biodiesel principalmente durante seu armazenamento. Técnicas para resolução dos desafios apresentados foram levantadas, onde se destacaram a utilização de gás inerte seco na parte aérea do tanque e a utilização de agentes secantes nos tubos de suspiro para a eliminação do problema da umidade. A adsorção do glicerol com carvão ativado e o hidrotratamento foram analisados como formas de reduzir a higroscopicidade do biodiesel. Biocidas foram apresentados como opções de eliminação da microbiota e aditivos antioxidantes foram analisados como forma de prevenção da oxidação do biodiesel. Ficou evidenciado que a corrosividade a ligas metálicas está intimamente ligada à presença de umidade no biodiesel. Além disso, a interação química do biodiesel com elementos poliméricos pode ser evitada pela utilização polímeros e elastômeros que possuem compatibilidade com o biodiesel. As borrachas de silicone e os polímeros fluorados (com teor de flúor acima de 66%) demonstraram compatibilidade com o biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, biocombustível, instabilidade oxidativa, contaminação microbiana, armazenamento, corrosividade, higroscópicidade.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de transesterificação. 4
Figura 2: Diferenças moleculares entre diesel e biodiesel 12
Figura 3: Comparação de torque do motor funcionando com diesel (A) e biodiesel (B). 16
Figura 4: Formas com que a água se apresenta no armazenamento de combustível 17
Figura 5: Aspecto da biomassa formada por efeito de contaminação bacteriana em biodiesel B10. 19
Figura 6: Mecanismo de oxidação do biodiesel 20
Figura 7: Formação de oligômeros pela condensação de radicais alílicos 21
Figura 8: Formação de oligômeros pela polimerização dos grupos vinil 22
Figura 9: Ilustração do sistema de injeção de gás inerte 28
Figura 10: Esquema de instalação de agente secante em tubos de suspiro de tanques de combustível 29
Figura 11: Cinética de adsorção do glicerol em carvão ativado modificado 32
Figura 12: Massa de glicerol adsorvido por massa de carvão ativado 32
Figura 13: Rotas de hidrotratamento de triglicerídeos 34
Figura 14: Hidrotratamento dos ésteres de biodiesel 35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química em ácidos graxos de diversos tipos de óleos vegetais 5
Tabela 2: Especificações para o biodiesel e métodos de determinação 10
Tabela 3: Características físicas e químicas do biodiesel de girassol e do diesel comercial. .. 12
Tabela 4: Percentual de biodiesel aceitos por fabricantes de motores diesel 14
Tabela 5: Polímeros testados para a compatibilidade com biodiesel 24
Tabela 6: Exemplos de agentes biocidas 36
Tabela 7: Quantidades de antioxidantes para que o biodiesel atenda à norma EN 4214 37

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
BHQT	Antioxidante butil-hidroquinona terciaria
HAB	Antioxidante hidroxianisol butilado
HDO	Reação de hidrodesoxigenação
HTB	Antioxidante hidroxitolueno butilado
ISO	Organização Internacional para Padronização
MARPOL	Convenção Internacional para Prevenção da Poluição por Navios
PG	Antioxidante galato de propíla
PA	Antioxidante palmitato ascórbico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1 Apresentação do problema 1
1.2 Justificativa e relevância 2
1.3 Objetivos 2
1.3.1 Objetivo geral 2
1.3.2 Objetivos específicos 2
1.4 Etapas do trabalho 3

2. REFERENCIAL TEÓRICO 4
2.1 Conceitos sobre o biodiesel 4
2.2 Métodos analíticos para a avaliação da qualidade do biodiesel 5
2.3 Diferenças entre óleo diesel e o biodiesel 11
2.4 Vantagens do biodiesel em relação ao diesel 13
2.5 O uso do biodiesel em motores marítimos 14
2.6 Proliferação microbiana no biodiesel 17
2.7 Oxidação do biodiesel e estabilidade no armazenamento 19
2.8 Corrosividade do biodiesel a ligas metálicas 22
2.9 Interação do biodiesel com elastômeros e polímeros 24

3. METODOLOGIA 26

4. DISCUSSÃO 27
4.1 Soluções para o problema da elevada higroscopicidade 27
4.1.1 Redução do contato do biodiesel com a água 27
4.1.2 Redução da higroscopicidade pela modificação química 30
4.2 Soluções para o problema da proliferação microbiana 35
4.2.1 Uso de biocidas 36
4.3 Soluções para o problema da estabilidade oxidativa 36
4.4 Soluções para a interação do biodiesel com elementos poliméricos dos motores 38
4.5 Soluções para o problema de corrosividade a ligas metálicas 38
4.6 Aplicação combinada de métodos 39

5. CONCLUSÃO 41

6. REFERÊNCIAS 43

1. INTRODUÇÃO

A grande disponibilidade de óleos vegetais na indústria nacional torna o Brasil um produtor promissor de biodiesel. Esse combustível, com signifativo poder calorífico e baixa emissão específica de gases de efeito estufa, se mostra como uma possibilidade de substituição do diesel fóssil e é uma alternativa ambientalmente sustentável. Além disso, a viabilização do uso de biodiesel nos motores diesel marítimos garantiria uma redundância logística no processo de obtenção de combustíveis. Fator esse, ainda mais importante para o meio militar.

Os motores diesel e os mecanismos de armazenamento da atualidade, no entanto, não foram projetados para a utilização do biodiesel, portanto o uso desse combustível ainda possui desafios que precisam ser superados. Tais desafios motivam este trabalho e, através deste, buscar-se-á encontrar soluções que viabilizem a utilização do biodiesel em motores marítimos e assim contribuir também para tirar proveito das boas qualidades do biodiesel. Com esse fito, a literatura disponibilizada pela comunidade científica foi consultada em busca de soluções do "estado da arte" acerca da utilização do biodiesel.

Devido às características diferenciadas, e principalmente devido à higroscopicidade, o biodiesel ainda não é utilizado no transporte aquaviário. Este é um fato que incentiva ainda mais a busca por soluções que permitam a utilização desse biocombustível nos meios fluviais e marítimos. Nesse mérito, o controle de qualidade é fundamental para a aplicação do biodiesel sem degradar os sistemas de propulsão.

1.1 Apresentação do Problema

Os combustíveis precisam atender a especificações bem definidas para que se garanta o funcionamento adequado dos motores. Quando se pensa em biodiesel essa questão fica bastante crítica, pois esse se trata de um combustível relativamente novo e nem todos os sistemas de combustível de motores estão preparados para recebê-lo. Dessa forma, percebe-se que o grande desafio para a viabilização da utilização do biodiesel é garantir que as especificações requeridas pelos motores sejam atingidas. Assim, pontua-se que o principal problema a ser abordado neste trabalho está contido na seguinte questão: "O que pode ser

feito, no tocante ao controle de qualidade do biodiesel, para permitir que esse combustível seja utilizado em motores sem prejuízo no desempenho operacional?".

1.2 Justificativa e relevância

O biodiesel é uma forma alternativa, renovável e não-fóssil de obtenção de energia. Portanto, a utilização desse combustível representa uma possibilidade logística adicional ambientalmente correta de suprimento energético. Sabe-se da importância da redundância logística no meio militar e das crescentes pressões ambientais no sentido de se obter fontes de energia sustentáveis. Dessa forma, verifica-se que a viabilização do biodiesel ganha uma relevância bastante significativa. Neste contexto, entende-se que é promissor estudar o controle de qualidade do biodiesel a fim de possibilitar sua utilização nos motores diesel da Marinha do Brasil.

Os principais beneficiados com os resultados deste trabalho são as Organizações Militares que trabalham com o recebimento, armazenamento e consumo de combustíveis. Nesse mérito, se destacam os depósitos de combustíveis e navios. O trabalho permitirá o desenvolvimento do conhecimento a cerca de uma possível utilização futura do biodiesel no meio marítimo.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Conhecer quais as propriedades do biodiesel que desafiam sua utilização nos motores da atualidade e levantar tecnologias do estado da arte que venham a viabilizar a sua utilização em motores sem prejuízo de desempenho e durabilidade.

1.3.2 Objetivos específicos

a) Compreender os métodos de análise da qualidade de combustíveis;
b) Conhecer as especificações determinadas pelos órgãos controladores para combustíveis, especialmente o biodiesel;
c) Enumerar os desafios técnicos para viabilização do biodiesel;

d) Tomar conhecimento dos resultados de pesquisas atuais que objetivam viabilizar o uso do biodiesel;
e) Listar tecnologias que podem ajudar na manutenção das condições de qualidade do biodiesel.

1.4 Etapas do trabalho

O trabalho está dividido nas seguintes etapas:

a) Pesquisa bibliográfica qualitativa – Identificação dos desafios técnicos acerca da qualidade do biodiesel;
b) Pesquisa bibliográfica quantitativa e qualitativa - Identificação dos parâmetros de qualidade para o biodiesel;
c) Pesquisa bibliográfica quantitativa e qualitativa – Levantamento de soluções para a utilização do biodiesel;
d) Desenvolvimento ou discussão – Confrontamento do material obtido para obtenção da solução do problema;
e) Conclusão – Apresentação do resultado final do trabalho;

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Conceitos sobre o biodiesel

A Lei 12.490, de 16 de setembro de 2011, em complemento à Lei nº 9.478 de 06 de agosto de 1997, amplia as competências da ANP para toda a indústria de biocombustíveis. Isto significa que todas as atividades relacionadas à produção, importação, exportação, transferência, transporte, armazenagem, comercialização, distribuição, avaliação de conformidade e certificação da qualidade de biocombustíveis são da alçada do referido órgão. Portanto, toda a cadeia de produção do biodiesel é também fiscalizada pela ANP, já que este se enquadra na categoria de biocombustíveis (ANP, 2014).

Por efeito de suas atribuições, a ANP define o biodiesel como:

> Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico n° 3 de 2014 (ANP, 2014).

O termo "transesterificação" refere-se ao processo de substituição do álcool do triglicerídeo (glicerol) por outro álcool. No caso do biodiesel, o glicerol é geralmente substituído por metanol ou etanol, formando moléculas menores do que o triglicerídio original. A Figura 1 ilustra o processo de transesterificação.

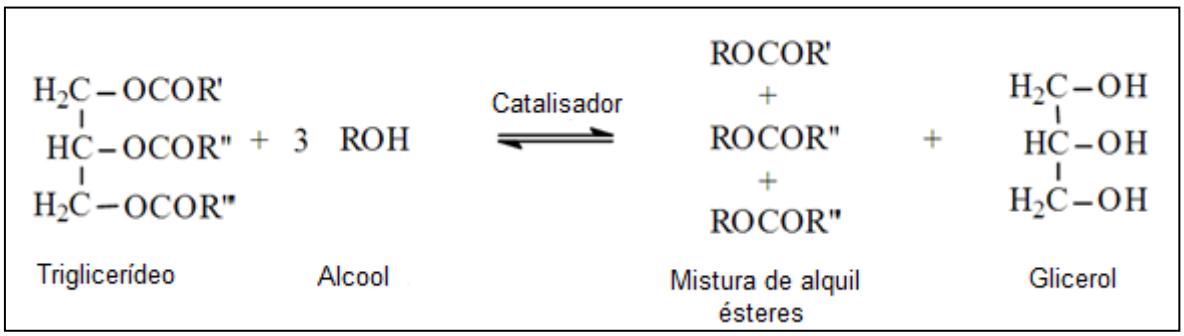

Figura 1: Processo de transesterificação (SCHUCHARDT et al., 2011).

A composição dos triglicerídeos típicos de diversas fontes vegetais é apresentada na Tabela 1. Isto é feito em termos das porcentagens dos ácidos graxos que compõem cada tipo de óleo vegetal.

Tabela 1: Composição química em ácidos graxos de diversos tipos de óleos vegetais

Ácido graxo		Óleo vegetal								
		Soja	Milho	Algodão	Uva	Oliva	Amendoim	Palma	Cacau	Girassol
C12:0	Láurico	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
C14:0	Mirístico	0,2	0,2	0,8	0,0	0,0	0,0	0,9	0,1	0,1
C16:0	Palmítico	11,0	13,0	27,3	7,0	10,2	12,5	43,7	0,1	5,5
C16:1	Palmitoléico	0,2	0,0	0,8	0,1	0,7	0,0	0,1	0,3	0,1
C17:0	Heptadecanóico	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
C18:0	Esteárico	4,2	2,5	2,0	3,0	2,5	2,5	4,5	44,6	4,7
C18:1	Oléico	21,8	30,5	18,3	22,1	78,1	37,9	39,8	48,1	19,5
C18:2	Linoléico	53,3	52,1	50,5	67,2	7,1	41,3	10,5	4,9	68,5
C18:3	Linolênico	7,5	1,0	0,0	0,5	0,6	0,3	0,3	0,1	0,1
C20:0	Araquídico	0,3	0,5	0,3	0,1	0,5	0,5	0,2	1,5	0,3
C20:1	Gadolêico	0,2	0,2	0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	0,1	0,1
C22:0	Behênico	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0	0,1	0,9
C22:1	Erúcico	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
C24:0	Lignocérico	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,2

Fonte: RAMOS et al., 2011.

Para efeitos de nomenclatura, é conveniente também apresentar os seguintes termos e suas respectivas definições, segundo ANP (2014):

- **Óleo diesel A** - combustível destinado a veículos e equipamentos dotados de motores do ciclo diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural, sem adição de biodiesel;
- **Óleo diesel B** - óleo diesel A que contém biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente;
- **Óleo diesel BX** - óleo diesel A que contém biodiesel em teor superior ao estabelecido pela legislação vigente, onde a letra "X" indica o percentual de biodiesel.

2.2 Métodos analíticos para a avaliação da qualidade do biodiesel

Os métodos da avaliação da qualidade do biodiesel são normatizados com detalhes pelos padrões da ABNT, ASTM e ISO. Contudo, LÔBO et al. (2009) apresentou a descrição resumida de cada um desses aspectos de qualidade. Com o intuito explicativo e não normativo, considera-se importante apresentar também as descrições dos referidos aspectos neste trabalho.

A seguir, os parâmetros de qualidade e seus respectivos métodos de determinação são sucintamente descritos:

Aspecto:

A avaliação do aspecto é um método essencialmente visual, no qual são observadas a turbidez e a presença de materiais em suspensão. O aspecto da amostra pode estar relacionado à presença de água e à degradação do combustível durante a estocagem (LÔBO et al. 2009).

Contaminação total:

A contaminação total é determinada pela medição da massa total de resíduos insolúveis retidos na filtração do biodiesel (LÔBO et al. 2009).

Glicerina livre e glicerina total:

Os teores de glicerina livre e de glicerina total são determinados por métodos cromatográficos. Hoje em dia, a cromatografia a gás em altas temperaturas (*high temperature gás chromatography* – HTGC) é a técnica mais utilizada nessas determinações. Os teores de glicerina estão relacionados com a eficiência dos processos de transesterificação e purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerol residual podem acarretar a formação de depósitos quando o biodiesel é misturado ao diesel mineral. Além disso, a presença de glicerina combinada está relacionada ao aumento de viscosidade do biodiesel e pode prejudicar a qualidade da combustão no motor (LÔBO et al. 2009).

Resíduo de carbono:

Este índice é determinado por procedimentos de evaporação e queima do combustível. Após a queima, os resíduos sólidos obtidos são pesados e o índice é determinado. Este parâmetro está relacionado à predisposição do combustível em formar depósitos nas câmaras de combustão. Em geral, combustíveis com presença de água, sabões, glicerídeos residuais, ácidos graxos livres e resíduos insaponificáveis tendem a apresentar maiores resíduos de carbono (LÔBO et al. 2009).

Teor de éster:

O teor de éster mede a porcentagem da mistura de combustível que é composta efetivamente por biodiesel. O método cromatográfico é reconhecido por norma para a realização desta medição (LÔBO et al. 2009).

Ponto de fulgor:

O ponto de fulgor representa um valor de temperatura alto o suficiente para que o líquido combustível libere vapores em quantidade suficiente para permitir que reação de combustão com o ar ocorra na sua superfície. Este valor pode ser sensivelmente afetado pela presença de alcoóis como metanol ou etanol misturados ao biodiesel (LÔBO et al. 2009).

Teores de metanol e etanol:

A técnica utilizada para esta medição é a cromatografia com coluna polar e um detector do tipo FID (*Flame Ionization Detector*). Este parâmetro esta relacionado à qualidade do processo de purificação do biodiesel, já que o metanol e etanol são reagentes na transesterificação e devem ser removidos. A presença de metanol e etanol pode reduzir drasticamente o ponto de fulgor do combustível ocasionando risco de explosão durante o armazenamento (LÔBO et al. 2009).

Cinzas sulfatadas:

O método de determinação de cinzas é realizado por meio da queima da amostra de biodiesel na presença de ácido sulfúrico. Dessa forma, as impurezas metálicas são convertidas em sulfatos e as perdas de material volátil são evitadas. O teor de cinzas está intimamente ligado à quantidade de catalisador residual presente no biodiesel. Os íons de sódio e potássio são exemplos de componentes desses catalisadores. O teor de cinzas está relacionado com a possibilidade de danos por abrasão às peças do motor. Além dos catalisadores, outros minerais que acarretam a formação de cinzas podem estar presentes na composição do biodiesel (LÔBO et al. 2009).

Teores de sódio e potássio:

A determinação exclusiva dos elementos de sódio e potássio é feita por espectrometria de absorção atômica. Novamente, esse índice avalia a presença de catalisadores residuais utilizados na reação de transesterificação (LÔBO et al. 2009).

Teores de cálcio e magnésio:

A detecção de cálcio e magnésio é feita por espectrometria de emissão atômica. Esses elementos são metais que afetam também o teor de cinzas no biodiesel (LÔBO et al. 2009).

Massa específica:

A determinação desse parâmetro é feita com hidrômetros de vidro ou densímetros digitais. A massa específica está relacionada com a estrutura molecular do biodiesel. Geralmente, cadeias alquiléster maiores possuem valores maiores de massa específica. Já as insaturações (ligações duplas) tendem a tornar o biodiesel menos denso. A presença de impurezas também está relacionada com as alterações de massa específica (LÔBO et al. 2009).

Viscosidade cinemática a 40 °C:

A viscosidade é uma grandeza rotineiramente determinada no ambiente de engenharia. No caso do biodiesel, sua determinação não foge dos métodos convencionais. Esse parâmetro tem relação com o comprimento das cadeias carbônicas e com a presença de componentes de alto peso molecular, como mono-, di- e triglicerídeos. Além disso, a geração de macromoléculas no processo de auto-oxidação do biodiesel tende a aumentar a viscosidade. A dificuldade na atomização do combustível na câmara de combustão pode ser causada por valores elevados de viscosidade, isso pode então ocasionar a formação de depósitos de resíduos no motor (LÔBO et al. 2009).

Índice de iodo:

O índice de iodo avalia o número de insaturações presentes nas cadeias carbônicas do biodiesel. Ou seja, mede o número de ligações duplas nessas cadeias. A amostra de óleo é misturada com solução de iodo e este reage com as ligações duplas do óleo. O iodo remanescente é então quantificado pela titulação da amostra com tiossulfato de sódio. Assim, a quantidade de iodo reagido com as ligações duplas é determinada por diferença. O índice de iodo tem relação com a estabilidade do biodiesel durante o armazenamento (LÔBO et al. 2009).

Corrosividade ao cobre:

A corrosividade ao cobre é determinada pela imersão de placas de cobre polidas no combustível. A temperatura utilizada é de 50 °C e o tempo de imersão é de 3 h. A superfície da placa é analisada e é atribuído um grau de corrosão normatizado. A corrosividade ao cobre está associada à acidez e ao conteúdo de enxofre no biodiesel. Conforme os teores de enxofre no biodiesel são muito baixos, a corrosividade ao cobre tem praticamente a mesma funcionalidade da determinação do índice de acidez (LÔBO et al. 2009).

Índice de acidez:

O índice de acidez é obtido pela titulação de amostras do combustível com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH). A fenolftaleína é utilizada como indicador. Contudo, potenciômetros podem ser utilizados nas medições, ao invés de indicadores. O índice de acidez está relacionado à presença de água no biodiesel, bem como à ocorrência de oxidação. Altos valores desse índice tornam o biodiesel mais corrosivo às ligas metálicas (LÔBO et al. 2009).

Número de cetanos:

O número de cetanos é a qualidade fundamental relacionada à facilidade de autoignição da mistura ar-combustível para reduzir o retardamento. A quantificação desse número é feita pela comparação do combustível com misturas padronizadas de m-hexadecano (alto, NC=100) e heptametilnonano (baixo, NC=15) (BELCHIOR, 2019).

Pontos de névoa, de fluidez e de entupimento de filtro:

Esses três indicadores descrevem o comportamento do biodiesel em ambientes frios. O ponto de névoa representa uma temperatura na qual ocorre a formação dos primeiros cristais de material sólido. O ponto de fluidez representa a temperatura acima da qual o biodiesel apresenta capacidade de escoar. E o ponto de entupimento de filtro é marcado pela temperatura abaixo da qual o biodiesel perde a capacidade de ser filtrado pelos filtros de combustível (LÔBO et al. 2009).

Estabilidade à oxidação:

A medição da estabilidade à oxidação é feita submetendo-se a amostra de biodiesel ao fluxo de ar. A temperatura do sistema amostral é mantida em 110 °C. A ocorrência de oxidação é evidenciada pela presença de compostos orgânicos voláteis (ácidos orgânicos, por exemplo) na corrente de ar efluente. Os compostos orgânicos formados são detectados pelo aumento da condutividade da água destilada quando posta em contato com a mistura de ar advinda do sistema amostral. A estabilidade à oxidação está ligada com o teor de ligações duplas presentes nas cadeias, bem como com a presença de água no biodiesel. Quanto maior o número de insaturações e quanto maior a umidade, menor será a estabilidade à oxidação (LÔBO et al. 2009).

Teores de água e sedimentos:

A determinação de água e sedimentos pode ser feita por centrifugação ou por métodos colorimétricos. O teor de água está ligado à maioria dos problemas de qualidade do biodiesel como proliferação microbiana, oxidação, hidrólise de ésteres, aumento do índice de acidez e até corrosão de tanques de estocagem (LÔBO et al. 2009).

O Regulamento Técnico n° 3 de 2014 da ANP, traz os requisitos de qualidade que devem ser atingidos para que o biocombustível originado da transesterificação de matérias graxas seja enquadrado como biodiesel. A Tabela 2, além de estabelecer os limites de cada parâmetro, apresenta os requisitos de qualidade e discrimina os métodos que devem ser utilizados para a determinação de cada parâmetro de qualidade relacionados ao biodiesel.

Tabela 2: Especificações para o biodiesel e métodos de determinação

Característica	**Unidade**	**Limite**	**Método**		
			ABNT	**ASTM**	**EM/ISO**
Aspecto	-	Anotar	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água (max.)	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total (max.)	mg/kg	24	15995	-	EN12662
Ponto de fulgor (mín.)	ºC	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster (mín.)	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas (max.)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total (max.)	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio (max.)	mg/kg	5	15554 15555 15553	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio (max.)	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo (max.)	mg/kg	10	155 53	4951	EN 14107 EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC (max.)	-	1	143 59	130	EN ISO 2160

Continuação Tabela 2.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT	ASTM	EM/ISO
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio (max.)	ºC	4 a 14 *	14747	6371	EN 116
Índice de acidez (max.)	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre (max.)	% massa	0,02	15771 15908	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total (max.)	% massa	0,25	15344 15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol (max.)	% massa	0,7	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol (max.)	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol (max.)	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol (max.)	% massa	0,20	15343	-	EM 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EM 14111
Estabilidade à oxidação a 110ºC (mín.)	Hora	12	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: ANP, 2014

2.3 Diferenças entre óleo diesel e o biodiesel

A Tabela 3 permite comparar uma série de características entre o diesel e o biodiesel. No caso específico da Tabela 3, considera-se o biodiesel de óleo de girassol como exemplo.

Tabela 3: Características físicas e químicas do biodiesel de girassol e do diesel comercial

Propriedade	Unidade	Biodiesel	Diesel
Massa especifica a 18°C	kg/m^3	884,0	850,0
Viscosidade a 40°C	mm^2/s	5,03	2,36
Corrosão ao cobre	-	1	1
Número de cetanos	Cetanos	45,55	43
Teor de água	% (volume)	0,1992	0,005
Ponto de fulgor	°C	178,67	52
Metanol residual	% (massa)	0,018	0
Cinzas sulfatadas	% (massa)	0,00013	0,1014
Ponto de fluidez	°C	7	3
Carbono residual	% (massa)	0,070	0,20
Conteúdo de éster	% (massa)	88,21	0
Glicerol livre	% (massa)	0,004	0
Glicerol total	% (massa)	1,694	0
Sódio	mg/L	1,2	-
Potássio	mg/L	0,38	-

Fonte: PEREZ et al.,2011.

As principais diferenças aparecem na viscosidade, no teor de água, no ponto de fulgor, na presença de glicerol e no teor de éster. Molecularmente, as diferenças são mostradas na Figura 2, e são manifestadas pela a presença do grupo éster e o um número de carbonos ligeiramente maior no biodiesel.

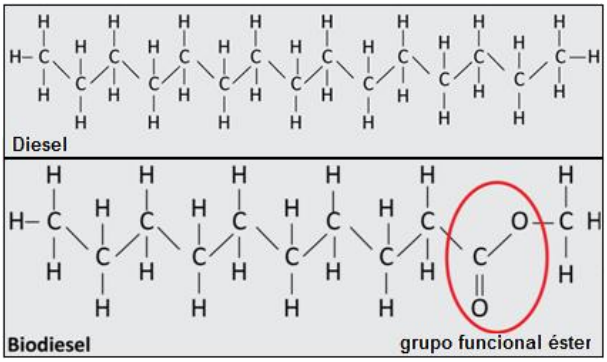

Figura 2: Diferenças moleculares entre diesel e biodiesel (DYNAMICS SCIENCE, 2019).

A Tabela 1 mostra que os óleos vegetais são compostos majoritariamente pelos ácidos oleico e linoleico. Ambos apresentam 18 carbonos. Somando-se a esse valor o número de carbonos do álcool usado na fabricação de biodiesel, tem-se um total de 19 carbonos para o caso do metanol e 20 carbonos para o caso do etanol. O diesel possui de 13 a 18 carbonos (ANP, 2016), assim o biodiesel fica um pouco acima dessa faixa.

2.4 Vantagens do biodiesel em relação ao diesel

Uma das grandes vantagens do biodiesel em relação ao diesel está relacionada à proteção do meio ambiente. Segundo PAIVA (2019), as normas que regulamentam a poluição do ar por navios são estabelecidas no Anexo VI da MARPOL. Os seguintes assuntos são regulamentados (INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION, 1973):

- Eficiência energética em navios (MARINE ENVIRONMENT PROTECTION COMMITTEE, 2012);
- Substâncias destruidoras da camada de ozônio;
- Emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x);
- Óxidos de enxofre e matérias sob a forma de partículas: redução nos teores de enxofre nos óleos combustíveis
- Compostos orgânicos voláteis
- Incineração a bordo

Dentre os assuntos regulamentados pela MARPOL o biodiesel se destaca em dois tópicos: a eficiência energética, devido a sua baixa emissão de carbono fóssil; e o teor de enxofre, o qual é praticamente nulo no biodiesel.

No caso do biodiesel de óleo vegetal, o carbono de sua estrutura é oriundo da reação da fotossíntese realizada pelas plantas que dão origem ao triglicerídeo inicial. Portanto, a queima de biodiesel não eleva o teor de CO_2 da atmosfera (ROMERO, 2013).

Os óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) são formados pela queima de combustíveis que possuem enxofre em sua composição. Esses gases podem reagir com a água e gerar os ácidos sulfídrico e sulfúrico. Caso haja condensação nos dutos de escapamento, esses ácidos podem corroer partes dos dutos de descarga do motor. E caso sejam lançados para o ambiente, podem causar o efeito ambiental denominado chuva ácida.

Os baixos teores de enxofre permitem que a queima de biodiesel não gere quantidades significativas óxidos de enxofre. Sendo essa uma grande vantagem do biodiesel em relação ao diesel.

Além disso, o Comitê de Proteção do Ambiente Marinho (MEPC), na sua 73ª Sessão, determinou que as quantidades de enxofre nos combustíveis de navios devem ser de no máximo 0,5% (m/m) a partir do dia 1° de janeiro de 2020 (INTERNATIONAL MARITIME ORGAIZATION, 2018). Portanto, dada esta nova condição, a importância da adição do biodiesel em combustíveis marítimos se torna ainda mais relevante e promissora.

A maior viscosidade do biodiesel permite que ele apresente boas propriedades lubrificantes. Assim, o uso do biodiesel pode ocasionar maior durabilidade das partes móveis do motor que entram em contato com o combustível. Não obstante, o diesel produzido atualmente com baixo teor de enxofre (diesel S10) apresenta perda de lubricidade devido à perda dos compostos de nitrogênio e oxigênio no processo de dessulfurização. A adição de biodiesel recupera a lubricidade do diesel mineral e pode, portanto, ser utilizado como aditivo para esse fim. (LÔBO et al. 2009)

2.5 O uso do biodiesel em motores marítimos

Segundo PAIVA (2019), muitos fabricantes de motores já tem um posicionamento claro em relação à utilização de misturas de biodiesel em seus motores. Contudo, a utilização do biodiesel B100 ainda não é uma realidade comercial. Dos fabricantes americanos, a Fairbanks Morse foi a única que apresentou um modelo específico de motor para operar com biodiesel a 100% (Fairbanks Morse, modelo 38D 8 1/8) (U. S. MARITIME ADMINISTRATION, 2010). A Tabela 4 apresenta os limites garantidamente tolerados para os motores de algumas empresas norte-americanas.

Tabela 4: Percentual de biodiesel aceitos por fabricantes de motores diesel

Fabricante	Percentual de biodiesel aceitável	Observações
Caterpillar	<20%	O biodiesel constituinte deve atingir os requisitos especificados pela Caterpillar

Continuação da Tabela 4

Fabricante	Percentual de biodiesel aceitável	Observações
Cummins	<5% (para todos os motores) <20% (modelos específicos)	O combustível deve atingir os requisitos da norma ASTM D7467
Detroit Diesel	<5%	O combustível deve atingir os requisitos da norma ASTM D6571
Volvo	<5%	

Fonte: PAIVA (2019) apud U. S. MARITIME ADMINISTRATION (2010).

ROMERO (2013) apresentou resultados obtidos para um motor de 4 tempos da TZDK Bazak de 4 cilindros operando com biodiesel de soja. Os resultados mostraram que o consumo específico do biodiesel é maior devido ao menor calor específico desse combustível em relação ao diesel mineral. Contudo, os testes mostraram que, quando o motor funcionou com misturas de biodiesel B5, B20 e B50, ocorreu um aumento na eficiência global do motor. Portanto, por esse ponto de vista, pôde-se concluir que o biodiesel e suas misturas podem substituir o diesel (apud GÖKALP et al. 2008).

No mesmo trabalho, ROMERO (2013) defendeu que menores teores de CO e maior temperatura registrados na descarga do motor indicaram que o biodiesel e suas misturas apresentam combustão mais completa em comparação com o diesel puro. Ao passo que, as maiores temperaturas obtidas tendem a aumentar os teores de NO_x observados nos gases de descarga (apud GÖKALP et al. 2008).

VOLPATO (2008) estudou as diferenças de funcionamento do motor diesel operando com óleo diesel mineral e biodiesel B100. As conclusões quanto o consumo específico e rendimento foram as mesmas obtidas por ROMERO (2013). Contudo, VOLPATO et al. (2008) evidenciaram que a operação com B100 causa um pequena redução de torque no motor. A Figura 3 ilustra essa diferença.

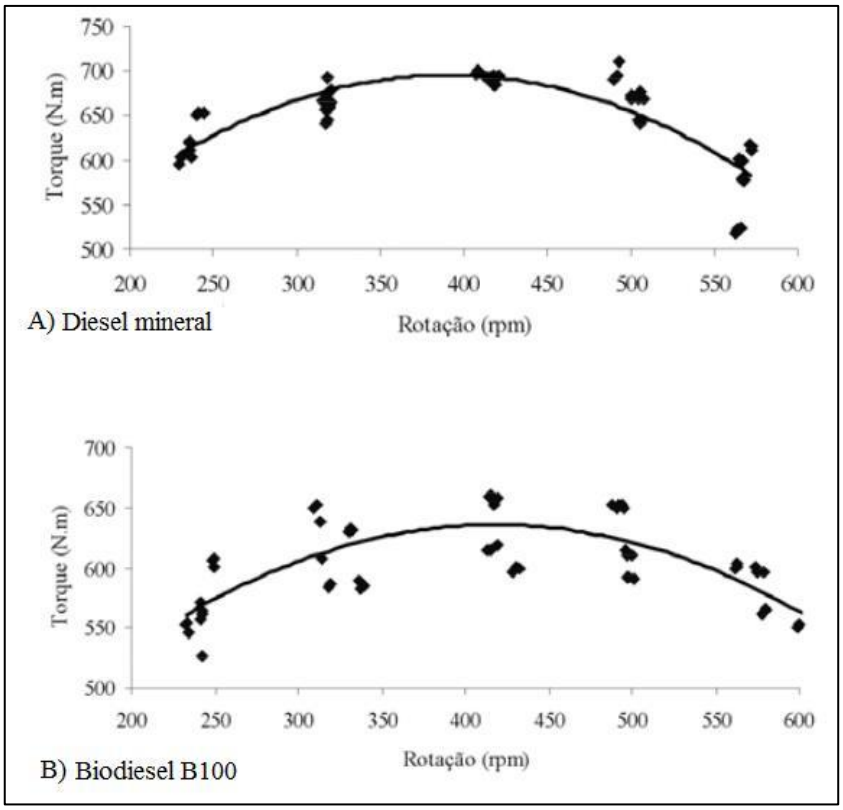

Figura 3: Comparação de torque do motor funcionando com diesel (A) e biodiesel (B) (VOLPATO et al., 2008).

A leitura da Figura 3 mostra que o torque máximo do motor analisado situa-se a cerca de 700 N.m para o diesel e a cerca de 660 N.m para o biodiesel. Adicionalmente, para a rotação de 540 rpm, o biodiesel apresentou um valor de potência 6,1% menor do que o diesel mineral. Nessa mesma rotação a diferença de torque foi de 10,7% (VOLPATO et al., 2008).

Estudando o caso a utilização de combustíveis em navios de guerra, a ENGENALMARINST 05-10D trata das normas relacionadas aos combustíveis utilizados na Marinha do Brasil. Nesta publicação estão descritos todos os combustíveis utilizados na propulsão dos navios. São eles: Óleo Combustível Marítimo para Turbinas (OCMT), Óleo Diesel Marítimo (ODM), "*Marine Gas Oil*" (MGO) e o Óleo Combustível Especial para Marinha (OC-EPM). Esses combustíveis não apresentam fração de biodiesel em sua composição (DIRETORIA DE ENGENHARIA NAVAL, 2018).

A ANP através da Resolução N° 52, de 29/12/2010 dispõe que a adição de biodiesel aos combustíveis aquaviários estaria dispensada. Portanto, A Marinha do Brasil está isenta da obrigatoriedade de utilização desse biocombustível. A higroscopicidade, a auto-

oxidação, a corrosividade a ligas metálicas e a alteração de polímeros foram listadas como fatores que justificam essa isenção. Contudo, a Diretoria de Engenharia Naval considera importante acompanhar a evolução das técnicas para viabilizar a adição do biodiesel ao ODM nas quantidades prevista em lei (DIRETORIA DE ENGENHARIA NAVAL, 2018).

2.6 Proliferação microbiana no biodiesel

Segundo ZIMMER et al. (2013) um dos maiores problemas no armazenamento de combustíveis em geral é o desenvolvimento de vida microbiana. Esse processo afeta a qualidade do produto ao final do armazenamento. Os problemas típicos são os entupimentos das tubulações dos sistemas de combustível e até corrosão nos tanques de estocagem.

A Figura 4 ilustra as maneiras que a água pode estar presente em tanques de armazenamento de combustível. Destaca-se a formação da biomassa na interface entre a água livre e o combustível.

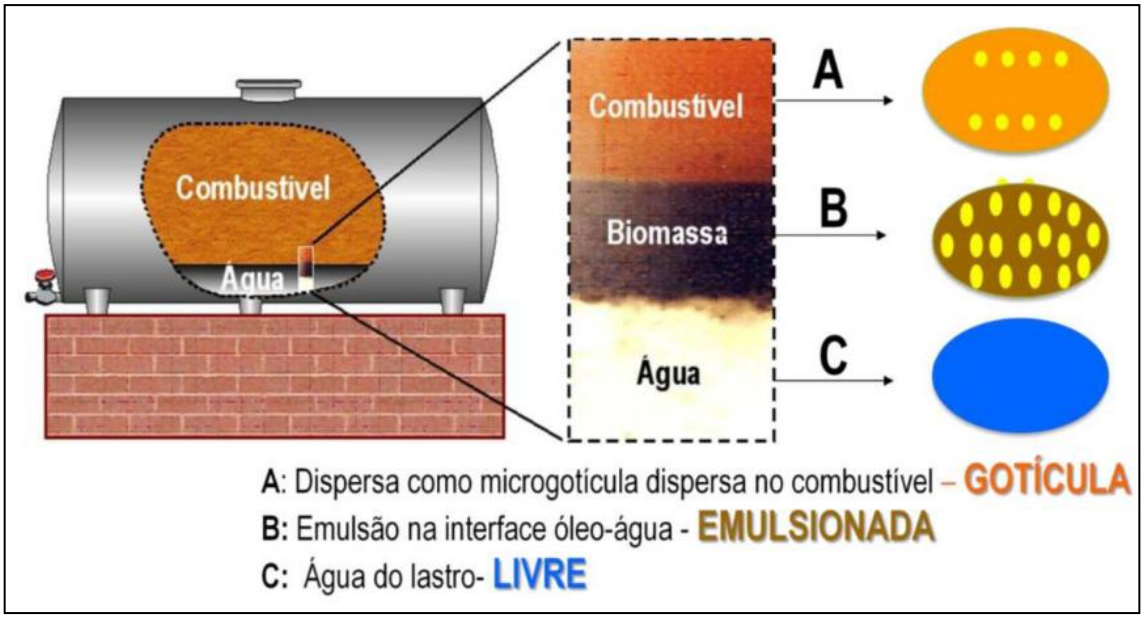

Figura 4: Formas com que a água se apresenta no armazenamento de combustível (ZIMMER, 2014).

De forma mais agravante, o biodiesel tem maior capacidade de absorver água do ambiente do que os demais combustíveis. Este fato é devido à maior presença do elemento oxigênio em sua cadeia, o que resulta num número maior de ligações polares presentes no

grupo éster. Devido a essa natureza higroscópica, o biodiesel pode conter até 30 vezes mais água dissolvida do que o diesel (ZIMMER, 2014).

ZIMMER (2014) elencou os seguintes fatores que afetam o desenvolvimento de micro-organismos nos combustíveis:

- **Água**: A presença de água nos tanques (no estado livre ou dissolvido) é o pré-requisito fundamental para o desenvolvimento microbiano;
- **Temperatura**: a maioria dos micro-organismos se desenvolve preferencialmente entre 20 e 30°C, mas os micro-organismos podem se desenvolver na faixa de temperaturas de 4 a 60°C. Portanto a temperatura é um fator pouco determinante;
- **pH**: Também é um fator pouco determinante, pois os micro-organismos podem se desenvolver em uma faixa muito ampla de pH (de 4 a 9);
- **Presença de nutrientes**: apesar da grande disponibilidade de carbono, os micro-organismos demandam nitrogênio, fósforo e outros componentes minerais para se desenvolver. Portanto, o controle da contaminação com estes elementos deve ser realizado;
- **Presença de oxigênio**: Favorece o crescimento de biota aeróbica.

ZIMMER et al. (2013) pontuam também que os ésteres de ácidos graxos do biodiesel são quimicamente menos estáveis e, portanto, mais susceptíveis ao ataque de microrganismos em comparação com o diesel. E por esse motivo, o controle da contaminação microbiológica tem um papel muito importante na qualidade desse tipo de biocombustível. O fato de o biodiesel ser mais higroscópico que o diesel torna esse ponto ainda mais crítico, pois a presença de água é fundamental no desenvolvimento microbiano.

A Figura 5 mostra o aspecto da biomassa formada em diesel B10 (10% biodiesel e 90% diesel) após 90 dias de armazenamento sem o uso de aditivos de combate ao desenvolvimento microbiano.

Figura 5: Aspecto da biomassa formada por efeito de contaminação bacteriana em biodiesel B10 (ZIMMER et al., 2013).

A presença de sedimentos no fundo do recipiente fica claramente evidenciada.

2.7 Oxidação do biodiesel e estabilidade no armazenamento

Segundo ZULETA et al. (2012), a estabilidade oxidativa do biodiesel é bem menor que a estabilidade oxidativa do óleo diesel. Este é, naturalmente, um ponto crítico para a indústria desse combustível, já que tem efeitos diretos sobre sua qualidade e também altera sua interação com os materiais que estão em contato com ele.

Os efeitos principais da oxidação são a formação de oligômeros e a corrosão das superfícies metálicas normalmente presentes durante o armazenamento. Sendo que a formação de oligômeros está relacionada ao entupimento de linhas de combustível e sistemas de injeção, ou mesmo à incrustação de superfícies em contato com o biodiesel (ZULETA et al., 2012). A Figura 6 descreve o mecanismo de oxidação do biodiesel tanto no seio do combustível quanto na interface combustível-metal.

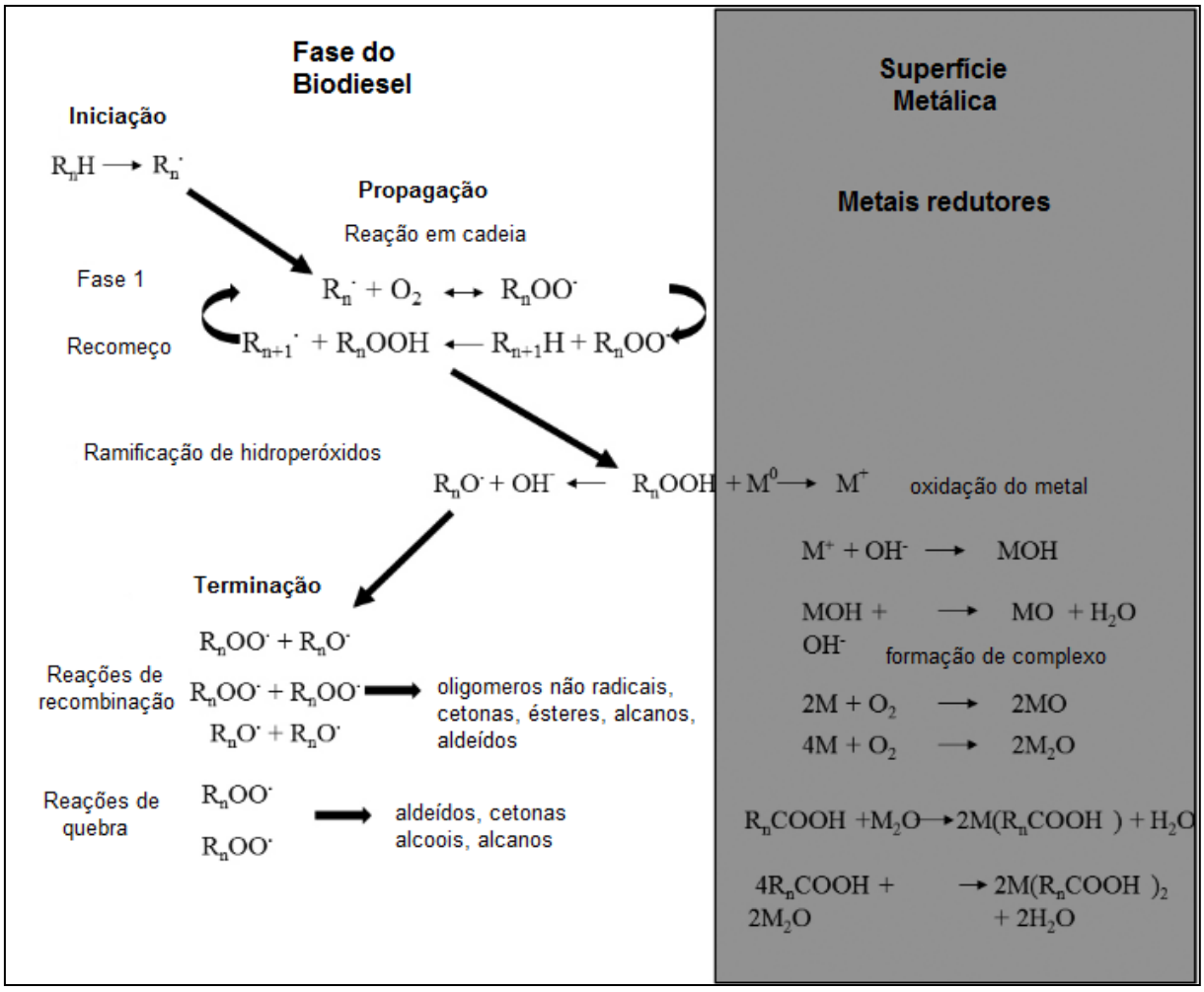

Figura 6: Mecanismo de oxidação do biodiesel (ZULETA et al., 2012).

Os componentes iniciadores das reações de oxidação são geralmente oriundos da decomposição de hidroperóxidos presentes nos materiais graxos. Tal decomposição gera radicais livres e normalmente é provocada por reações de foto-oxidação, altas temperaturas ou presença de íons metálicos dissolvidos (ZULETA et al., 2012).

A propagação se divide em duas partes. Primeiramente, os radicais alílicos (R_n*) reagem com o oxigênio livre produzindo radicais peróxidos (R_nOO*) e depois os radicais peróxidos subtraem hidrogênios das cadeias alílicas formando um novo radical alílico (R_{n+1}*). Este último radical pode reagir novamente com o oxigênio livre e gerar mais radicais peróxidos, configurando uma reação em cadeia (ZULETA et al., 2012).

A terminação dessa reação em cadeia se dá pela eliminação dos radicais livres. Geralmente estes radicais podem reagir entre si e formar tanto monômeros quanto oligômeros.

Outras reações, como a quebra desses radicais em substancias não radicais, também podem ocorrer. Neste caso, originam-se substâncias como alcoóis, cetonas, éteres, alcanos, ácidos orgânicos, aldeídos, dentre outros (ZULETA et al., 2012).

ZULETA et al. (2012), através da reunião de constatações de vários trabalhos sobre biodiesel, elaborou as seguintes informações a respeito da estabilidade do biodiesel durante o armazenamento:

- O índice de iodo cai à medida que aumenta o tempo de armazenamento, o que indica a redução no número de ligações duplas nas cadeias carbônicas do biodiesel.
- Altas temperaturas de armazenamento intensificam o decréscimo do índice de iodo.
- Hidróxitolueno butilado apresenta poder antioxidante no biodiesel.
- A acidez tende a aumentar com a presença de água devido à hidrólise dos ésteres, que libera ácidos graxos.
- Temperaturas mais elevadas contribuem para o aumento do índice de acidez ao longo do tempo de armazenamento.
- Armazenamento sob efeito da luz na presença de oxigênio tende a aumentar o índice de peróxido do biodiesel.
- A viscosidade tende a aumentar ao longo do tempo de armazenamento devido à formação de oligômeros resultantes das reações de oxidação. Temperaturas mais elevadas tendem a intensificar o aumento da viscosidade.

Ainda segundo ZULETA et al (2012), o aumento da viscosidade se deve à formação de oligômeros pela condensação de radicais alílicos (Figura 7) e pela polimerização dos grupos vinil (Figura 8).

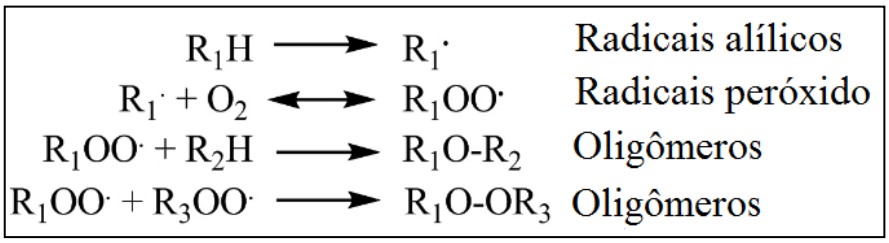

Figura 7: Formação de oligômeros pela condensação de radicais alílicos (ZULETA et al., 2012).

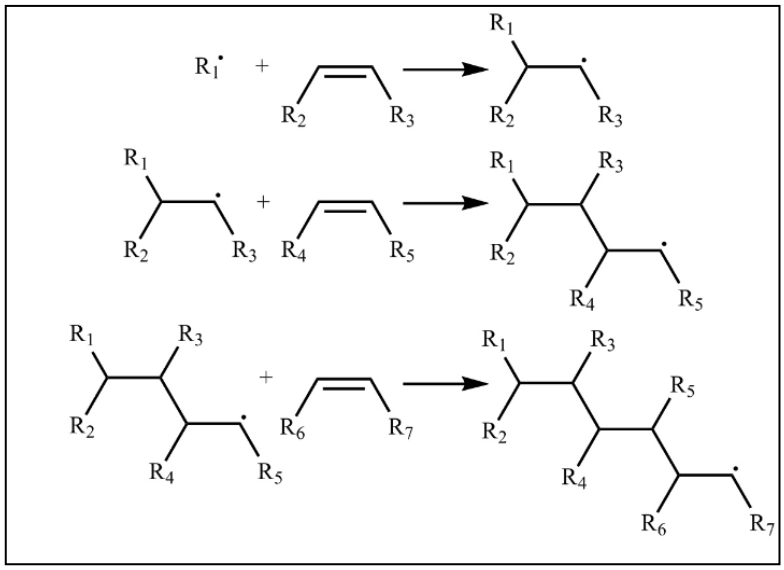

Figura 8: Formação de oligômeros pela polimerização dos grupos vinil (ZULETA et al., 2012).

A Figura 8 se destaca pela exibição da polimerização em reação em cadeia formando longas cadeias com alto nível de ramificação. O aumento no tamanho das moléculas torna o biodiesel mais viscoso com características de óleo mais pesado.

2.8 Corrosividade do biodiesel a ligas metálicas

De uma forma generalizada, a corrosão de um metal em meio ácido pode ser expressa pela Equação 1 (GENTIL, 1996):

$$Me + nH^{+} \rightarrow Me^{n+} + n/2H_2 \qquad (1)$$

Onde Me simboliza um metal genérico.

No biodiesel os ácidos podem se formar por hidrólise dos ésteres (SOLOMONS e FRYHLE, 2009). Portanto, a observância do índice de acidez do biodiesel tem relação direta com a prevenção da corrosão de ligas metálicas.

Segundo FAZAL et al. (2013), quando interagindo com ligas metálicas, o biodiesel pode apresentar corrosividade mais elevada em comparação com o óleo diesel mineral. Isso se deve principalmente ao teor de oxigênio, à auto-oxidação, à polaridade das

ligações químicas e à sua natureza higroscópica. Trabalhos experimentais mostram que as ligas de cobre são mais propensas a sofrer corrosão pelo biodiesel.

FAZAL et al. (2013) estudaram os produtos da corrosão do cobre imerso em biodiesel através de análises de espectroscopia de infravermelho, difratometria de raios-X e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X. Com isso, os seguintes mecanismos para a corrosão do cobre pelo biodiesel foram propostos:

Formação de óxidos:

$2Cu + 1/2O_2 \rightarrow Cu_2O$ (2)

$2Cu + 1/2O_2 \rightarrow Cu_2O$ (3)

$Cu_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2CuO$ (4)

Formação de carbonatos:

$Cu^{2+} + 2RCOO^- \rightarrow CuCO_3 + R\text{-}R + CO$ (5)

$Cu_2O + 2CO_2 + 1/2O_2 \rightarrow 2CuCO_3$ (6)

$CuO + CO_2 \rightarrow CuCO_3$ (7)

Formação de hidróxidos e carbonatos:

$2Cu + H_2O + CO_2 + O_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \,.\, CuCO_3$ (8)

$2Cu(OH)_2 + CO_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \,.\, CuCO_3 + H_2O$ (9)

$2Cu + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2$ (10)

$CuO + H_2O \rightarrow Cu(OH)_2$ (11)

O mecanismo proposto demonstra uma participação intensa da água na formação de hidróxidos de cobre e do oxigênio na formação dos óxidos de cobre. Outras espécies como o dióxido de carbono (CO_2) e o ânion carboxilato ($RCOO^-$) participam na formação de carbonato de cobre ($CuCO_3$).

A formação do ânion carboxilato pode ocorrer pela hidrólise de ésteres, como segue (SOLOMONS e FRYHLE, 2009):

$R_{(1)}\text{-}COO\text{-}R_{(2)} + H_2O \rightarrow R_{(1)}\text{-}COO^- + H^+ + R_{(2)}OH$ (12)

Portanto, a presença de água no biodiesel também pode afetar a formação de carbonatos de forma indireta pela reação de hidrólise (Equação 12). Os ânions carboxilato formados nessa reação podem então participar da reação representada pela Equação 5.

O mecanismo apresentado demonstra que o CO_2 participa da corrosão do cobre metálico somente quando associado à água e ao oxigênio, conforme apresentado pela Equação 8. Nos demais casos, a participação do CO_2 ocorre com o ataque a espécies já oxidadas do cobre, conforme descrito pelas Equações 6, 7 e 9. Portanto, novamente a água é um componente fundamental na corrosão pelo CO_2.

2.9 Interação do biodiesel com elastômeros e polímeros

O biodiesel pode interagir quimicamente com polímeros e elastômeros. Geralmente, os efeitos observados são mudanças estruturais, ganho ou perda de massa, mudanças dimensionais e perda de propriedades mecânicas. Dentre as propriedades mecânicas alteradas podem-se destacar a resistência à tração, a flexibilidade e a dureza (ZULETA et al., 2012).

ZULETA et al. (2012), ao analisarem uma série de trabalhos da literatura, identificaram um grande número de polímeros comerciais e apresentaram suas compatibilidades com o biodiesel. A Tabela 5 apresenta alguns dos polímeros analisados destacando os efeitos do contato com o biodiesel, bem como as condições básicas nas quais o experimento foi conduzido.

Tabela 5: Polímeros testados para a compatibilidade com biodiesel

Polímero	Efeitos	Cond. do experimento	Referência
Borracha nitrílica	Redução da resistência à tração, dureza e aumento de massa	500 h a 50 °C	(apud HASEEB et al., 2010)
Policloropreno	Redução da resistência à tração, dureza e massa	500 h a 50 °C	(apud HASEEB et al., 2010)
Nylon 6, 6	Alterações nas propriedades mecânicas	694 h a 51,7 °C	(apud BESSEE et al., 1997)

Continuação da Tabela 5.

Polímero	Efeitos	Cond. do experimento	Referência
Polipropileno de alta densidade	Alterações nas propriedades mecânicas	694 h a 51,7 °C	(apud BESSEE et al., 1997)
Polímero de fluorcarbono (66 a 67% flúor)	Sem alterações (para biodiesel ate B20)	1000 h a 60 °C	(apud TERRY et al., 2006)
Borracha de silicone	Sem alterações	1000 h a 25 °C	(apud HASEEB et al., 2011)
Politetrafluoretileno (PTFE)	Sem alterações	1000 h a 25 °C	(apud HASEEB et al., 2011)
Viton A	Sem alterações	500 h a 50 °C	(apud HASEEB et al., 2010)
Viton 401-C	Sem alterações	694 h a 51,7 °C	(apud BESSEE et al., 1997)
Viton GFLT	Sem alterações	694 h a 51,7 °C	(apud BESSEE et al., 1997)

Fonte: ZULETA et al., 2012.

A Tabela 5 demonstra que as borrachas nitrílicas, policloropreno, nylon e polipropileno não apresentam boa compatibilidade com o biodiesel. Por outro lado, o silicone e os polímeros com flúor em suas cadeias (Viton, fluorcarbono 66% e fluorcarbono 67%) podem ser utilizados em contato com o biodiesel sem prejuízos de suas características mecânicas e dimensionais.

3. METODOLOGIA

A pesquisa bibliográfica qualitativa-quantitativa foi o principal método empregado durante a execução do trabalho. Resultados experimentais buscados na literatura foram utilizados para suportar as conclusões sob o aspecto quantitativo. De maneira complementar, as informações de cunho qualitativo também foram usadas para provar hipóteses e auferir conclusões sobre o tema. As bases de dados como "Periódicos CAPES", bibliotecas físicas e digitais foram usadas como portas de acesso aos conhecimentos providos pela comunidade científica.

O confrontamento de soluções foi o método utilizado para se chegar a conclusões sobre como atuar no controle de qualidade do biodiesel. Isto é, as recomendações de melhoria de qualidade encontradas na literatura foram analisadas de forma a possibilitar a proposição de uma solução prática pra o problema de qualidade no biodiesel.

4. DISCUSSÃO

Até o momento os principais desafios para a utilização do biodiesel foram apresentados. A partir de agora, este trabalho voltar-se-á para a busca de soluções para estes desafios. A higroscopicidade, a proliferação microbiana, a corrosividade, a menor estabilidade oxidativa e a interação com elementos poliméricos foram os fatores que mais prejudicam a utilização do biodiesel. O desenvolvimento deste trabalho focará na apresentação de soluções para esses problemas com base nas técnicas disponíveis na literatura.

4.1 Soluções para o problema da elevada higroscopicidade

A característica higroscópica do biodiesel afeta significativamente sua aplicação naval, devido á proximidade do armazenamento com a água do mar. Por isso, o biodiesel que for eventualmente utilizado em navios está muito mais propenso a absorver água, caso medidas de prevenção não sejam adotadas. Nesse contexto, torna-se importante levantar quais medidas precisam ser tomadas para armazenar o biodiesel a bordo sem que este absorva umidade.

Uma abordagem possível é reconhecer que o biodiesel é realmente higroscópico e assim evitar que ele entre em contato com a água. Outra possibilidade seria alterar as propriedades químicas do biodiesel, de forma que ele se torne menos higroscópico e possa ser utilizado nas mesmas condições em que o óleo diesel é utilizado. A literatura aborda ambas as possibilidades, que serão discutidas a seguir.

4.1.1 Redução do contato do biodiesel com a água

A absorção de água ocorre quando o conteúdo dos tanques é consumido e o ar úmido entra pelos dutos de suspiro para ocupar o volume deixado pelo combustível. O biodiesel, por sua característica higroscópica, absorverá a água condensada, ou mesmo a água presente no ar da parte vazia do tanque.

Para resolver este problema, GAUTIER (1969) apresentou um sistema que permite a admissão de gás inerte para o tanque de combustível de forma a impedir a entrada de ar úmido pelos tubos de suspiro. A Figura 9 ilustra o dispositivo de injeção de gás inerte.

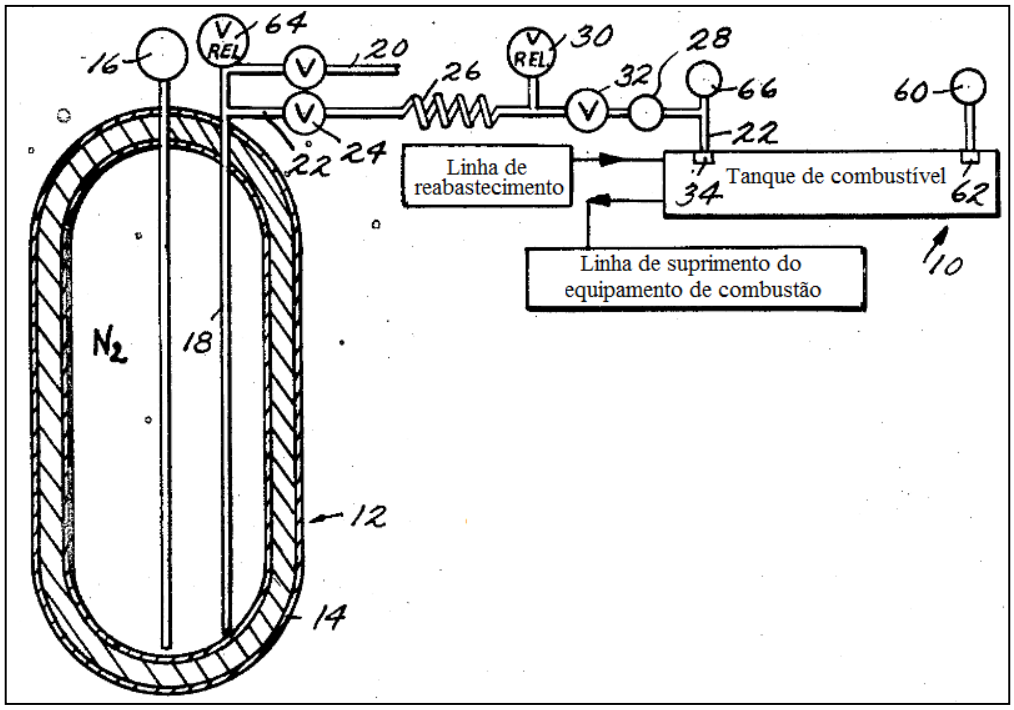

Figura 9: Ilustração do sistema de injeção de gás inerte (GAUTIER, 1969)

Legenda numérica da Figura 9:

10 – tanque de combustível
12 – recipiente de gás inerte
14 – camada de isolamento térmico
16 – indicador de nível
18 – conduto de comunicação com o interior do recipiente de gás inerte
20 – linha de reabastecimento de gás inerte
22 – linha de fornecimento de gás inerte para o tanque de combustível
24 – válvula de retenção
26 – vaporizador
28 – regulador de demanda de gás inerte
30 – válvula de alívio
32 – válvula de liberação de gás inerte
34 – válvula de retenção
60 – suspiro para liberação do gás
62 – válvula de retenção tipo esfera
64 – válvula de segurança
66 – entrada de ar de emergência

No sistema proposto por GAUTIER (1969), o regulador de demanda indicado na Figura 9 pelo número 28 percebe as pequenas reduções de pressão dentro do tanque de combustível e permite a entrada de gás inerte seco através da linha de gás indicada pelo número 22. Este regulador de demanda possui funcionamento exclusivamente mecânico, mas com a tecnologia atual poderia ser substituído por um atuador eletromecânico.

Qualquer excesso de pressão é liberado pela válvula de retenção indicada pelo número 62, que permite somente a saída de gases e nunca a entrada. O abastecimento de gás inerte é feito através da linha número 20. E o nível de gás liquefeito pode ser observado pelo indicador número 16.

Os efeitos do sistema apresentado são o impedimento da admissão de ar úmido e a redução da concentração oxigênio dentro do tanque. Portanto, a implementação do sistema de injeção de gás inerte evita não só a entrada de água nos tanques, mas também funciona como atenuador no risco de explosão de tanques de combustível.

A instalação de leitos secadores nos tubos de suspiro também apresentaria bom desempenho para evitar a entrada de ar úmido nos tanques de combustível. Materiais como sílica gel, cloreto de cálcio, sulfato de sódio, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio são agentes secantes comuns (UCLA, 2005), que podem funcionar como elementos higroscópicos e sequestrar a água antes que atinja o interior dos tanques.

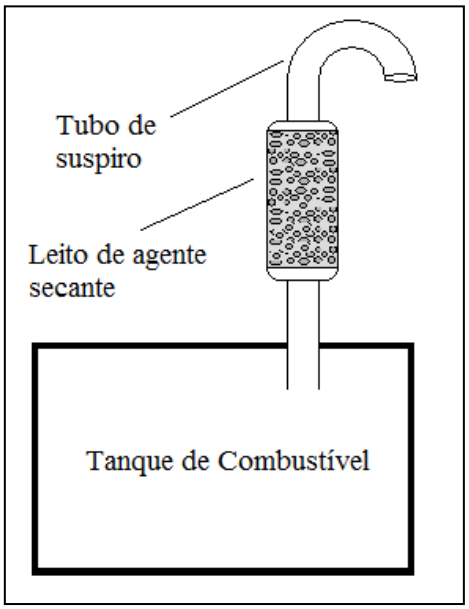

Figura 10: Esquema de instalação de agente secante em tubos de suspiro de tanques de combustível.

A Figura 10 apresenta a maneira que o agente secante poderia ser instalado nos tubos de suspiro dos tanques de combustível. Dessa forma, quando o combustível for consumido, o ar úmido entrará pelo tubo de suspiro, mas antes de adentrar ao tanque, terá

contato com o leito de agente secante. Nesse momento, o ar perderá a umidade e não carreará vapor de água para dentro do tanque. Evidentemente, as dimensões do leito de agente secante dependerão, dentre outros parâmetros, do volume do tanque e da intensidade do consumo de combustível.

Para evitar os efeitos do contato de combustíveis com a água, especialmente aqueles utilizados na aviação, a Marinha do Brasil utiliza sistemas de recirculação e drenagem. Esses sistemas trabalham com filtros coalescentes que permitem remover eventuais sedimentos formados, bem como drenar a água dos tanques. Esse método funciona de uma forma mais corretiva, pois nesse caso o contato com a água já teria acontecido e deseja-se apenas amenizar os seus efeitos. Essa técnica poderia também ser utilizada no biodiesel para evitar a formação de corpos de fundo aquosos e sedimentos.

4.1.2 Redução da higroscopicidade pela modificação química

Outra abordagem possível é modificar a qualidade do biodiesel utilizado a bordo, de forma que este apresente menor higroscopicidade. A presença de glicerol residual misturado ao biodiesel e o grupo éster presente nas moléculas desse combustível são as características que auferem mais afinidade com a água. Portanto, a completa eliminação do glicerol residual e a conversão do grupo éster em um grupo menos hidrofílico seriam soluções possíveis para eliminar a característica higroscópica do biodiesel.

Remoção do glicerol residual

O biodiesel é obtido pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras com alcoóis de cadeia curta (geralmente etanol ou metanol). No entanto, quando se usa etanol ocorre a formação de ésteres etílicos, e estes produzem uma dispersão mais estável com o glicerol. As consequências disso são maior tempo de separação do glicerol e menor qualidade do combustível obtido (SILVA et al., 2015).

A disponibilidade majoritária de etanol na matriz energética do Brasil direciona a produção do biodiesel principalmente para a transesterificação com etanol. Assim, a preocupação com a remoção do glicerol é grande, já que se sabe da maior dificuldade de se separar esse componente do biodiesel feito com etanol. Além disso, a presença do glicerol

torna o biodiesel ainda mais higroscópico devido à presença dos grupos –OH, que favorecem a ligação intermoleculares com a água.

Diante disso, pode-se constatar que a eliminação do glicerol é fundamental para que o biodiesel apresente menor higroscopicidade.

A ANP permite uma quantidade total de glicerol de até 0,25% (em massa) no biodiesel. Esse valor se adéqua às utilizações comuns do biodiesel, como o uso em meio terrestre por exemplo. Mas não se tem a garantia de que esta quantidade é segura para a utilização em meio marítimo, já que a afinidade com a água afeta diretamente a viabilidade de utilização do biodiesel nesse meio. Portanto, é possível que seja necessário trabalhar com níveis máximos de glicerol, abaixo de 0,25%, caso se deseje usar o biodiesel em meio marítimo.

A quantidade de glicerol livre permitida é de 0,02%. Essa quantidade refere-se somente ao glicerol que não está ligado a nenhum acido graxo. Portanto, constitui-se uma pequena quantidade de glicerina dissolvida ou dispersa no biodiesel. Já a quantidade total considera tanto a glicerina livre, quanto aquela eventualmente ligada quimicamente a outros compostos.

O glicerol livre pode ser removido por lavagem com água quente, mas os volumes de água requeridos são bastante altos. Segundo KARAOSMANOGLU (1996) cerca de 3 a 5 kg de água são necessários para purificar 1 kg de biodiesel. Os métodos comerciais de separação das fases aquosa e orgânica são por gravidade (decantação) ou centrifugação (RAMAN et al., 2019). Quanto maior a pureza necessária, maior será o consumo de água de lavagem, culminando na produção de um grande volume de efluente a ser tratado.

Pensando nesse problema, VASQUES (2010) elucidou a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas de remoção do glicerol e com essa motivação estudou a remoção de glicerol pela adsorção com carvão ativado.

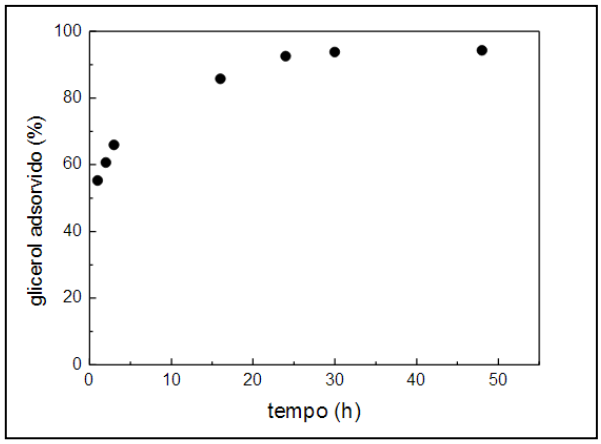

Figura 11: Cinética de adsorção do glicerol em carvão ativado modificado (VASQUES, 2010).

A Figura 11 mostra que o carvão ativado é capaz de remover cerca de 86% do glicerol livre do biodiesel quando o equilíbrio termodinâmico é atingido. O carvão ativado utilizado foi modificado quimicamente pela aplicação de ácido nítrico (HNO_3). A concentração de glicerol livre passou de 0,4354% para cerca de 0,06% (em massa). O valor de 0,06% ainda é maior do que o máximo determinado pela ANP para o glicerol livre, que é de 0,02% (em massa). Contudo, o experimento mostra que o carvão ativado modificado com HNO_3 é eficiente na remoção do glicerol. Além disso, a concentração inicial de glicerol utilizada é muito alta, fazendo com que o adsorvente fique saturado antes de atingir o requisito da ANP.

A quantidade de carvão ativado necessária para a remoção do glicerol é um ponto importante a ser observado. Para isso, a Figura 12 mostra o comportamento cinético da razão entre a massa glicerol e a massa de carvão ativado.

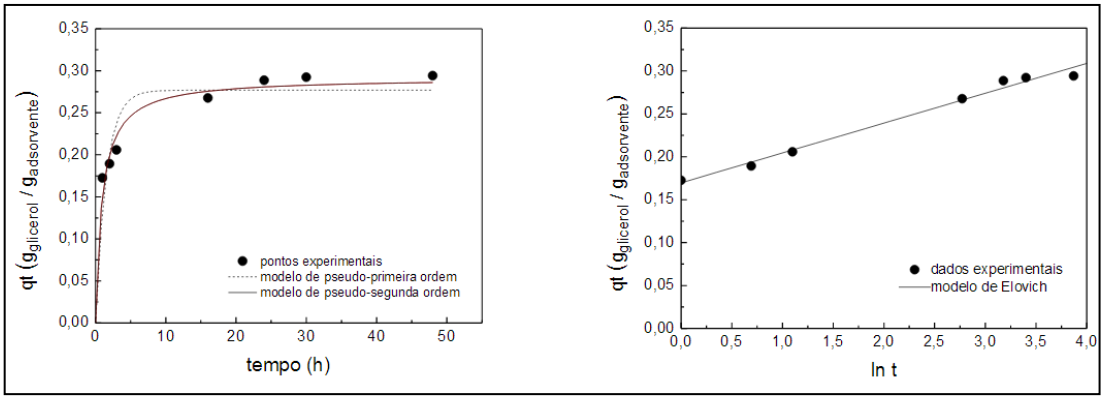

Figura 12: Massa de glicerol adsorvido por massa de carvão ativado (VARQUES, 2010).

Pela Figura 12 pode-se ler que, caso seja aguardada a condição de equilíbrio, a razão (massa de glicerol)/(massa de carvão ativado) atinge um valor de 0,28 g/g. Assim, caso se deseje reduzir a concentração de glicerol de 0,4354% para 0,06% em 1000kg de biodiesel, gastar-se-ia uma massa de carvão ativado como segue:

$$m = 1000\frac{0{,}4354-0{,}06}{100} = 3{,}754 \text{ kg} \quad (13)$$

Onde m é a massa de carvão ativado necessária.

É perceptível que o consumo de carvão de 3,754 kg/tonelada pode ser considerado baixo, já que se fosse utilizado água para este fim, seriam necessários cerca de 3000 a 5000 kg/tonelada, de acordo com KARAOSMANOGLU (1996).

Hidrotratamento de ésteres e triglicerídeos

A transesterificação é o processo mais aplicado comercialmente para a produção do biodiesel. Contudo, os ésteres metílicos e etílicos obtidos possuem um teor elevado de oxigênio em comparação com o diesel. Uma alternativa seria produzir o biodiesel com o teor menor de oxigênio usando outro processo de fabricação conhecido como hidrodesoxigenação (HDO) (HOLLAK, 2014).

SOUSA (2009) estudou o hidrotratamento de óleos vegetais para a obtenção de moléculas semelhantes às do diesel. Catalisadores de carbeto molibdênio suportados em alumina, sílica e zeólita foramam testados para essa conversão. Esse processo alternativo tem potencial para produzir biocombustíveis com um teor de éster menor, conferindo características muito mais próximas àquelas observadas no diesel.

O hidrotratamento pode ser aplicado diretamente nos triglicerídeos, evitando a necessidade do processo de transesterificação. Neste caso não se necessita da utilização de alcoóis como metanol ou etanol para a produção de ésteres, nem da adição de catalisadores homogêneos como o hidróxido de sódio. Por outro lado, utiliza-se hidrogênio como reagente e catalisadores heterogêneos a realização da reação.

A Figura 13 ilustra as rotas possíveis para a conversão dos triglicerídeos em alcano e alquenos de cerca de 16 a 18 carbonos.

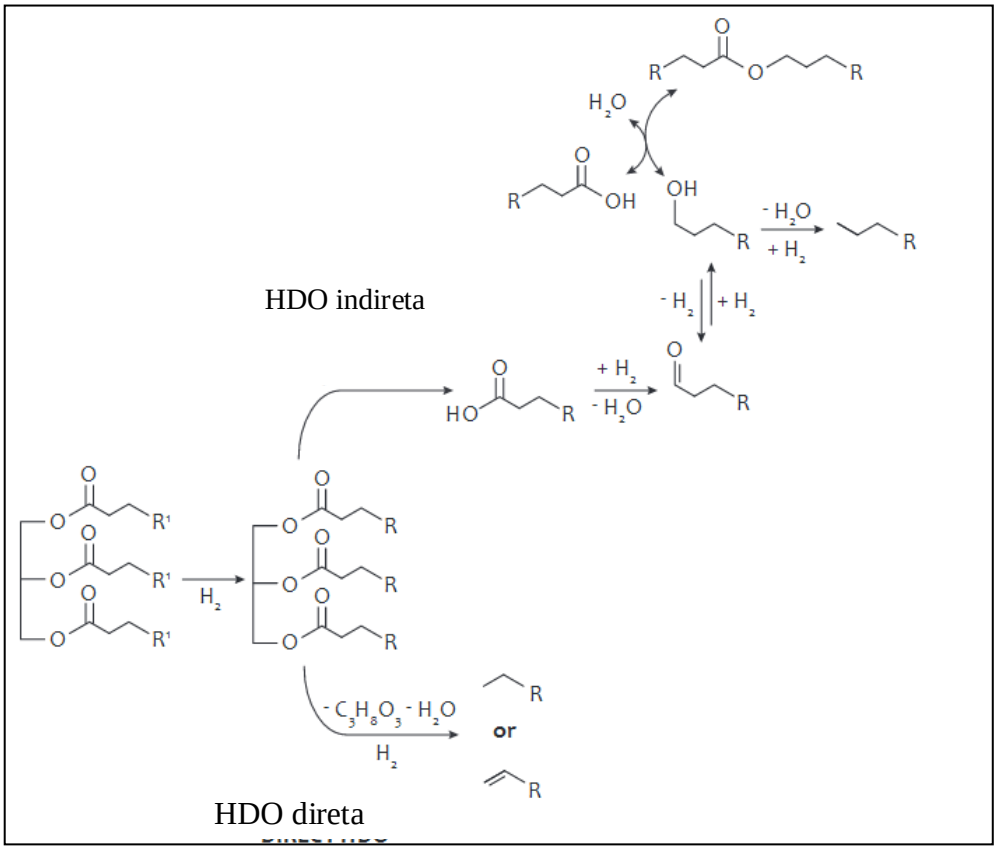

Figura 13: Rotas de hidrotratamento de triglicerídeos (HOLLAK, 2014).

A eliminação do oxigênio poderia ser feita pela rota direta, com a remoção glicerol e redução da cadeia carbônica com hidrogênio até a formação de alcanos de alquenos (rota direta de HDO). Por outro lado, a reação de hidrodesoxigenação poderia ser feita passando pelos intermediários ácido graxo, aldeído, álcool e enfim chegar nas funções alqueno e alcano (rota indireta de HDO).

Outra possibilidade é a aplicação do hidrotratamento nas moléculas de éster propriamente ditas. Assim, o biodiesel poderia ser tratado após a reação de transesterificação para a produção de alcanos com cadeias de cerca de 16 a 18 carbonos. Este processo ocorre em quatro etapas até a obtenção do alcano: 1) liberação do álcool (metanol ou etanol) e formação de aldeído em equilíbrio com enol; 2) hidrogenação da ligação dupla do enol formando álcool de cadeia longa; 3) desidratação do álcool com formação do alqueno; e por

fim, 4) hidrogenação da ligação dupla do alqueno produzindo um alcano. Nesse caso, a primeira etapa da reação permite a recuperação do álcool empregado na transesterificação.

A Figura 14 ilustra as etapas de reação desde a molécula de éster até a obtenção da molécula de alcano.

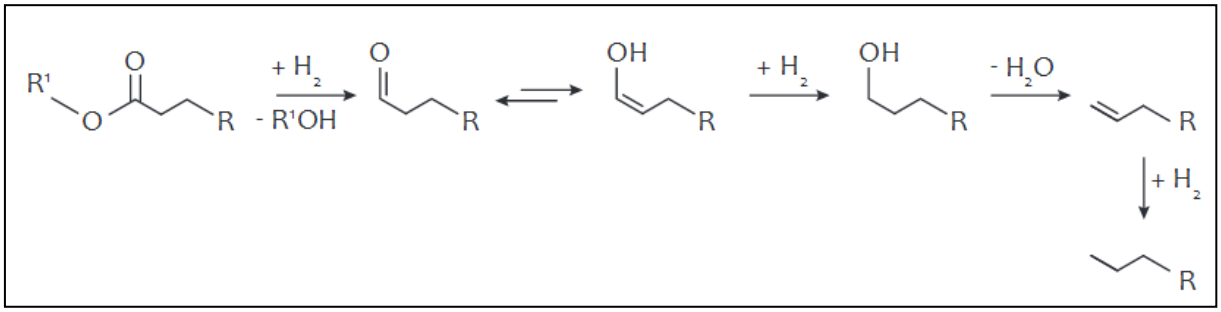

Figura 14: Hidrotratamento dos ésteres de biodiesel (HOLLAK, 2014)

A grande vantagem desse método é que os triglicerídeos ou o biodiesel são convertidos em alcanos com tamanhos e funções químicas muitos semelhantes aos encontrados no diesel convencional. Portanto, não haveria necessidade de se modificar as técnicas de armazenagem ou os equipamentos de combustão que já operam com diesel convencional. Além disso, os produtos obtidos do hidrotratamento de biodiesel são livres de enxofre, o que é uma relevante vantagem sobre o diesel.

4.2 Soluções para o problema da proliferação microbiana

O controle da infestação microbiana em combustíveis pode ser feita essencialmente por dois tipos de métodos: métodos físicos e os métodos químicos. Essencialmente, a eliminação dos problemas da proliferação microbiana pelos métodos físicos é obtida pela eliminação do problema de umidade (ZIMMER, 2014). Portanto, impedir o contato do biodiesel com a umidade, conforme descrito na seção 4.1.1, já funciona como um método físico de prevenção da proliferação de microbiota. Por outro lado, dentre os métodos químicos, o emprego de biocidas é o mais utilizado na eliminação de micro-organismos ao longo do tempo de armazenamento de combustíveis (BENTO et al., 2006).

4.2.1 Uso de biocidas

Os biocidas são "moléculas químicas que controlam o crescimento ou matam micro-organismos podendo estar em sua forma pura e ou misturado em produto comercial" (ZIMMER, 2014). Existem mais de 200 tipos de compostos biocidas no mercado variando em princípios ativos e micro-organismos alvo (ZIMMER, 2014).

Tabela 6: Exemplos de agentes biocidas

Biocida
(CMIT) *5-chloro-2-metil-4-tiazoline-3-ketone*
(MIT) *2-methyl-2H-isothiazol-3-on*e
(BIT) *2-Benzisothiazolin-3-one*
(BBIT) *n-Butyl-1,2-benzisothiazolin-3-one*
(MBO) *3,3-methylenebis(5-methyloxazolidine)*
(NMEND) *4-(2-nitrobutyl) morpholyne* e *4,4'-(2ethyl-2-nitrotrimethylene)-dimorpholine*
(MBM) *N,N-methilenebismorpholine*

Fonte: ZIMMER, 2014.

Misturas dos componentes apresentados na Tabela 6 são utilizadas para formular diferentes produtos com diferentes ações sobre os micro-organismos. ZIMMER (2014) obteve sucesso na eliminação de vida microbiana em amostras de biodiesel misturado com água para a maioria das combinações dos componentes apresentados na Tabela 6. Os testes tiveram a duração de até 28 dias sem o desenvolvimento de biomassa oriunda de microbiota.

ZIMMER (2014) mostrou que o biocida BBIT (Tabela 6) promoveu a redução de 73% da biomassa em comparação com a amostra controle. O tempo de experimento foi de 35 dias em amostra de biodiesel misturado ao diesel na presença de água. Os demais agentes biocidas também foram testados, mas o BBIT foi o que apresentou maior supressão na formação de biomassa.

4.3 Soluções para o problema da estabilidade oxidativa

A principal solução apresentada para o problema da estabilidade oxidativa é a adição de agentes antioxidantes. Os principais antioxidantes utilizados são: hidroxianisol

butilado (HAB), hidroxitolueno butilado (HTB), butil-hidroquinona terciaria (BHQT), galato de propíla (PG) e palmitato ascórbico (PA) (ZULETA et al., 2012).

Diversos trabalhos foram elencados com a quantidade de antioxidante necessária para satisfazer o critério de estabilidade oxidativa pela norma EN14214 (ZULETA et al., 2012). Esta norma exige que o biodiesel apresente estabilidade oxidativa por um período de ate 6 horas em condições de oxidação acelerada (110 °C com fluxo de oxigênio) (LÔBO et al., 2009).

A Tabela 7 apresenta as quantidades de antioxidantes necessárias para adicionar no biodiesel para que a mistura cumpra com os requisitos prescritos na norma EN 4214.

Tabela 7: Quantidades de antioxidantes para que o biodiesel atenda à norma EN 4214

Biodiesel	**Antioxidante**	**Concentração (PPM)**
Jatropha spp.(éster metílico)	HTB	200
Soja (éster etílico)	HTB	8000
Soja (éster etílico)	BHQT	7000-8000
Soja (éster metílico)	HTB	1000
Soja (éster metílico)	HAB	1000
Soja (éster metílico)	BHQT	500
Soja (éster metílico)	PG	250
Algodão (éster metílico)	HTB	250
Algodão (éster metílico)	HAB	250

Fonte: ZULETA et al., 2012.

É importante ressaltar, no entanto, que a ANP, através da Resolução N° 798 de 01/08/2019, alterou o rigor no aspecto de estabilidade oxidativa do biodeisel. A tolerância de tempo em condições de oxidação acelerada (110 °C com fluxo de ar) passou de um valor mínimo de 6 horas para 12 horas (ANP, 2019). Portanto, as quantidades de antioxidantes prescritas na Tabela 7 deverão ser aumentadas para respeitar a nova condição da ANP.

4.4 Soluções para a interação do biodiesel com elementos poliméricos dos motores

O mercado já oferece opções de polímeros que são compatíveis com o biodiesel, conforme apresentado na Tabela 5 da seção 2.9 que trata da Interação do biodiesel com elastômeros e polímeros. Os nomes comerciais Viton A, Viton 401-C e Viton GFLT apresentam compatibilidade com o biodiesel. As borrachas de silicone também não apresentam problemas com o combustível. De uma forma geral, os polímeros de cadeias carbônicas com altos teores de substituintes de flúor também apresentam compatibilidade com esse biocombustível.

Já se tem notícia da utilização de mangueiras com misturas de polímeros de PVC/NBR (policloreto de vinila com borracha de nitrilo butanieno) que podem suportar o biodiesel numa graduação de até B30. Esse material já deve equipar as picapes modelo Ranger da Ford em 2020 (AUTOMOTIVE BUSINESS, 2019). Pode-se observar, então, que os materiais poliméricos resistentes ao biodiesel começam a se tornar uma realidade comercial, ainda que recente.

4.5 Soluções para o problema de corrosividade às ligas metálicas

Conforme já mencionado na revisão bibliográfica, a corrosão ácida dos metais depende da presença dos cátions H^+, que são geralmente formados pela hidrólise e ionização dos ácidos orgânicos (Equação 14). Contudo, a ionização ocorre somente na presença de água.

$$R_{(1)}\text{-}COO\text{-}R_{(2)} + H_2O \rightarrow R_{(1)}\text{-}COO^- + H^+ + R_{(2)}OH \qquad (14)$$

A formação de carbonatos metálicos, como o carbonato de cobre, pode ocorrer através de reações do cobre com o ânion carboxilato ($RCOO^-$). Neste ponto, é interessante observar que esse ânion também é formado por hidrólise dos ésteres, portanto esse processo necessita da presença de água.

Em suma, a maioria dos mecanismos de corrosão de metais depende da presença de água para funcionar como intermediário na geração de espécies corrosivas. O único agente

que pode atuar de forma independente é o oxigênio, pela oxidação direta do metal. Dessa forma, a remoção da umidade constitui no método eficaz no controle da corrosividade do biodiesel às ligas metálicas. A eliminação do contato com o oxigênio é mais difícil, mas poderia ser realizada também com o sistema de gás inerte proposto na seção 4.1.1.

4.6 Aplicação combinada de métodos

Diante do conteúdo apresentado até aqui, pode-se notar que cada um dos desafios relacionados à utilização do biodiesel vem sendo abordado em diversos trabalhos desenvolvidos pela comunidade científica. Por isso, a combinação dos métodos descritos pode ser a melhor alternativa para viabilizar a utilização desse combustível, especialmente no meio naval.

A redução do contato do biodiesel com a água já proporciona uma proteção preventiva contra a proliferação de micro-organismos. E a utilização de biocidas consegue manter o biodiesel livre deste problema por um prezo bastante significativo. Portanto, pode-se considerar que existe solução tecnológica para eliminar o problema de desenvolvimento de microbiota nos tanques de armazenagem de biodiesel.

A estabilidade oxidativa não está ligada somente à presença de água, mas também às características químicas dos ésteres que compõem o biodiesel e seu contato com o oxigênio. Dessa forma, a prevenção contra a oxidação deve ser conduzida pela eliminação de umidade e pela adição de antioxidantes. O afastamento do biodiesel do contato com o oxigênio com o uso de gases inertes também pode ser feito, mas isso traria custos maiores e exigiria o embarque de um maior número de equipamentos.

O hidrotratamento, por outro lado, aparece com uma técnica que poderia ser aplicada sozinha, já que os triglicerídeos, ácidos graxos ou ésteres são convertidos em moléculas muito semelhantes ao diesel. Dessa forma, a logística do biocombustível após esse tratamento segue os mesmos preceitos já aplicados para o óleo diesel convencional. A desvantagem dessa técnica é a necessidade de se utilizar hidrogênio com reagente, o que pode aumentar significativamente o custo desse combustível. Adicionalmente, o hidrotratamento modifica a molécula do biodiesel de tal forma que este não se encaixa na definição de biodiesel preconizada pela ANP. Isto porque os produtos desse tratamento são alcanos, assim

como o diesel, e não ésteres, como é definido o biodiesel pela ANP. Portanto, nesse caso estar-se-ia falando de outro tipo de biocombustível e não do biodiesel em si.

A redução da corrosividade do biodiesel passa também pela alternativa de redução da umidade. A prevenção da umidade é então um método que ataca a maior parte dos problemas relacionados ao biodiesel. A proliferação microbiana, a oxidação e a corrosividade são reduzidas ao se evitar o contato do biodiesel com a água.

Então, o uso de biocidas, antioxidantes e a prevenção do contato com a água são métodos que, quando combinados, podem permitir que o biodiesel apresente maior longevidade de armazenamento sem perder a qualidade. Igualmente, a utilização dos materiais poliméricos compatíveis pode garantir uma boa operação em motores diesel em geral. No entanto, um estudo técnico-econômico é necessário para a avaliação da intensidade da aplicação de cada método.

5. CONCLUSÃO

Diante de tudo que foi apresentado, pode-se concluir que os principais desafios que afetam a qualidade do biodiesel são a higroscopicidade, a proliferação microbiana, estabilidade oxidativa, a corrosividade a ligas metálicas e a degradação de polímeros. Contudo, a pesquisa bibliográfica revelou que existem diversas soluções para os desafios que afetam a viabilização do biodiesel no meio naval.

Os efeitos da higroscopicidade podem ser resolvidos pela eliminação do contato entre o combustível e o ar úmido que adentra aos tanques. Isso pode ser realizado pela instalação de um sistema de injeção de gás inerte ou pela instalação de leitos secadores nos tubos de suspiro dos tanques. Não obstante, a recirculação pode ser usada para amenizar os efeitos de contaminação com água.

Além disso, pode-se reduzir a higroscopicidade do biodiesel fazendo a remoção mais severa do glicerol utilizando adsorção com carvão ativado tratado com ácido nítrico. E pode-se ainda realizar o hidrotratamento, que elimina os grupos éster do biodiesel, fazendo com que este se torne em outro tipo de biocombustível e possa ser trabalhado da mesma forma que é feita com o óleo diesel.

A redução do risco de proliferação microbiana ocorre de duas formas: pela eliminação da umidade, ou pela adição de biocidas. O mercado já disponibiliza biocidas que são eficazes na prevenção e eliminação da atividade microbiana. Sendo que existem resultados experimentais que garantem a eficácia da maioria desses produtos por até 28 dias. A utilização em prazos maiores possui efeito significativo na redução da ocorrência de biomassa no combustível.

A estabilidade oxidativa do biodiesel pode ser preservada pela adição de antioxidantes. Sendo que a quantidade a ser adicionada dependerá do tempo durante o qual se deseja manter o produto estável e também dependerá do tipo de éster com o qual se está trabalhando. As quantidades necessárias para o atendimento das normas internacionais já são bem definidas em trabalhos apresentados na literatura. Novos estudos são necessários para se determinar as quantidade de antioxidantes necessárias para satisfazer os requisitos da ANP.

A corrosividade do biodiesel está intimamente ligada à presença de água. Os mecanismos de reação indicam que a remoção da água suprime a maioria das rotas de oxidação de metais pelo biodiesel. Portanto, os métodos de prevenção e eliminação da umidade tem eficácia no controle da corrosividade.

Os polímeros de nome comercial Viton A, Viton 401-C e Viton GFLT, as borrachas de silicone e demais compostos de cadeias carbônicas com teores acima de 66% em flúor apresentam compatibilidade com o biodiesel. Portanto, podem ser usados em mangueiras, juntas e vedações que entram em contato com o este combustível.

De um modo geral, pode-se concluir que uma diversidade de técnicas muito grande está disponível para superar os obstáculos da utilização do biodiesel. Portanto, a utilização dessas técnicas combinadas pode viabilizar a utilização desse combustível sem prejuízo da qualidade a operação dos sistemas de combustão. Contudo, o biodiesel exige sim uma série de cuidados que devem ser observados para a manutenção de sua qualidade.

6. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Petróleo e derivados**. 2016. Disponível em:< http://www.anp.gov.br /carregamento-comercializacao-autoprodutor-autoimportador-consumo-em-refinarias-e-fafens /2-uncategorised/709-petroleo-e-derivados> Acesso em: 17 dez. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução da ANP Nº 45, de 25.08.2014**. 2014. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014 > Acesso em: 23 set. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução da ANP Nº 798, de 01.08.2019**. 2019. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-%20anp/resol-anp/2019/agosto&item=ranp-798-2019> Acesso em: 23 set. 2019.

AUTOMOTIVE BUSINESS. **Ford desenvolve composto resistente ao biodiesel**. 2019. Disponível em : < http://www.automotivebusiness.com.br/inovacao/503/ford-desenvolve-composto-resistente-ao-biodiesel > Acesso em 02 mar. 2020.

BELCHIOR, C. P. R. **Combustão nos motores alternativos.** (Notas de aula) - Curso de Aperfeiçoamento Avançado em Propulsão Naval, Centro de Instrução Almirante Wandenkolk, 2019.

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 á contaminação microbiana durante a estocagem. **Revista Biodiesel**, São Paulo, 4, 24-26, 2006.

DIRETORIA DE ENGENHARIA NAVAL, **ENGENALMARINST 05-10D**. 2018. Disponível em: <www.den.mb> (intranet RECIM). Acesso em 02 mar. 2020.

DYNAMICS SCIENCE, **Diesel fuels**. 2019. Disponível em:< http://www.dynamicscience.com.au/tester/solutions1/chemistry/organic/diesels.html> Acesso em: 17 dez. 2019.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A.S.M.A.; MASJUKI, H.H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. **Corrosion Science**, n. 67, p. 50–59, 2013.

GALLINA, A. L.; FOLQUENIN, E. K. F.; BANCZEK, E. P.; CUNHA, M. T.; BORGES, C. P. F. Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel B100 e de Misturas Biodiesel/Diesel. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v.13, n 2, 2011.

GAUTIER, R. A. **System and method for freeing aircraft fuels of moisture, micro-organisms and other contaminants**. US n. 3 467 349, 16 set. 1969.

GENTIL, V. **Corrosão**. Livros Técnicos e Científicos Editora. 3ª Edição, Rio de Janeiro, 1996.

HOLLAK, S. A. W. **Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Triglycerides for Production of Fuels and Chemicals**. 2014. Disponível em: <https://dspace.library.uu.nl/handle/1874/307935> Acesso em 01 mar. 2020.

INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION, **EEDI - rational, safe and effective**. Londres, 2012 Disponível em: <http://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/GHG/Pages/EEDI.aspx>. Acesso em: 06 mai. 2019.

INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION. **Guidance on the development of a ship implementation plan for the consistent implement ation of the 0.50% sulphur limit under MARPOL annex VI**. 2018. Disponível em: <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/Documents/MEPC.1-Circ.878.pdf> Acesso em: 15 dez. 2019.

INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION. **International Convention for the Prevention of Pollution from Ships**. 1973. Disponível em: <https://www.ccaimo.mar.mil.br/sites/default/files/marpol_convprot-p.pdf> Acesso em: 01 jun. 2019.

KARAOSMANOGLU, F.;CIGIZOGLU, K. B.;TÜTER M., ERTEKIN, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 10, p. 890-895, 1996.

LÔBO I. P; S. FERREIRA L. C.; CRUZ R. S.; Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Quimica Nova, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

PAIVA, R. C. **Adequação dos navios da marinha do Brasil às novas tendências de redução de gases de efeito estufa**. Trabalho de Conclusão de Curso (Aperfeiçoamento em Máquinas) - Centro de Instrução Almirante Wandenkolk, Rio de Janeiro, 2019.

PEREZ, D. E. A.; RAMIREZ, C. A. T.; PLAZAS, J. P. Characterization of parameters of sunflower biodiesel under the Standard NTC de 100/04 and heat of combustion measurements. **AVANCES Investigación en Ingeniería.** v. 8, n. 2, 2011.

RAMAN, A. A. A.; TAN, H. W.; BUTHIYAPPAN A. Two-step purification of glycerol as a value added by product from the biodiesel production process. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. 774, 2019.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

ROMERO, G. A. **Uso do biodiesel em motores marítimos para a navegação**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SCHUCHARDT,U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SILVA, W. L. G.; SOUZA, P. T.; SHIMAMOTO, G. G.; TUBINO, M. Separation of the Glycerol-Biodiesel Phases in an Ethyl Transesterification Synthetic Route Using Water. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 26, n.. 9,p. 1745-1750, 2015.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, vol. único. 9 ed. LTC, 2009.

SOUSA, L. A. **Hidrotratamento do óleo de girassol utilizando carbeto de molibdênio suportado**. 2009, 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

UCLA. **Drying Agents**, 2005. Disponível em : <http://www.chem.ucla.edu/ ~bacher/Specialtopics/Drying%20Agents2.html> Acesso em 01 mar. 2020.

U. S. MARITIME ADMINISTRATION, 2010, **The Use of Biodiesel in the U.S. Marine Industry**. 2010.

VASQUES, E. C. **Adsorção de glicerol, mono e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. 2010, 86f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VOLPATO, C. E. S.; CONDE, A. P.; BARBOSA, J. A.; SALVADOR, N. Desempenho de motor diesel quatro tempos alimentado com biodiesel de óleo de soja (B 100). **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 33, n. 4, p. 1125-1130, 2009.

ZIMMER, A. **Monitoramento e controle da contaminação microbiana durante o armazenamento simulado de misturas diese/biodiesel com uso de biocida**. 2014. 241f. Tese (Doutorado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) - Universidade Federal do Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

ZIMMER, R. A. AZAMBUJA, A. O. A. TAMBORSKI, A. BUCKER, F. BARBOSA, C. CAVALCANTI, E. H. S. FERRÃO, F. TEIXEIRA, R. M. VISCARDI, S. L. BENTO, F. M. Avaliação da mistura diesel-biodiesel B10 tratada com aditivo multifuncional. In: LATIN AMERICAN BIODETERIORATION AND BIODEGRADATION SYMPOSIUM, 8,.2013, Porto Alegre, **Anais**... Porto Alegre: UFGRS, 2013.

ZULETA, E. C.; BAENA, L.; RIOS, L. A.; CALDERÓN, J. A. The Oxidative Stability of Biodiesel and its Impact on the Deterioration of Metallic and Polymeric Materials: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 23, n. 12, p. 2159-2175, 2012.