

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ELÍSIA DOS SANTOS PRUCOLE

AVALIAÇÃO DO USO DE BIODIESEL NA FORMULAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS MARÍTIMOS RESIDUAIS

RIO DE JANEIRO 2015

Elísia dos Santos Prucole

AVALIAÇÃO DO USO DE BIODIESEL NA FORMULAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS MARÍTIMOS RESIDUAIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores:

Maria Letícia Murta Valle, DSc. - EQ/UFRJ

Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto, DSc. - PETROBRAS

Rio de Janeiro 2015

CIP - Catalogação na Publicação

P971a

Prucole, Elísia dos Santos Avaliação do uso de biodiesel na formulação de combustíveis marítimos residuais / Elísia dos Santos Prucole. -- Rio de Janeiro, 2015.

Orientadora: Maria Letícia Murta Valle. Coorientador: Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

1. Combustível marítimo. 2. Biodiesel. 3. Óleo Bunker . 4. Estabilidade. 5. Qualidade de combustão. I. Valle, Maria Letícia Murta, orient. II. Pinto, Ricardo Rodrigues da Cunha , coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Elísia dos Santos Prucole

AVALIAÇÃO DO USO DE BIODIESEL NA FORMULAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS MARÍTIMOS RESIDUAIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em 06 de março de 2015 por:

Maria Liticia Munto Valle				
Maria Leticia Murta Valle, D.Sc., UFRJ				
Thend Pill				
Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto, D.Sc., PETROBRAS				
David Carelo				
Diana Cristina Silva de Azevedo, Ph.D., UFC				
R+D				
Fabio Barboza Passos, D.Sc., UFF				
4000				
Luiz Antônio d'Ávila, D.Sc., UFRJ				
capital autor fact				
Marco Antonio Faran, D.Sc., PETROBRAS				
Phi				
Luiz Antônio d'Ávila, D.Sc., UFRJ				

Peter Rudolf Seidl, Ph.D., UFRJ

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Elias e Maria da Penha.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo o que tenho e sou, por ter me permitido alcançar mais um objetivo em minha vida:

Aos meus amados pais, pelo amor incondicional, pela dedicação, pelos valores que me ensinaram e pelo apoio fundamental em todos os momentos de minha vida; a vocês o meu eterno amor, gratidão e admiração!

Aos meus orientadores, Maria Leticia Murta Valle e Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto, pela orientação, paciência, atenção, ensinamentos e amizade, deixo aqui o meu muito obrigada e minha gratidão, por todo o apoio que vocês me deram!

A Diana Azevedo, Fabio Passos, Luiz d'Ávila, Marco Farah e Peter Seidl, por aceitarem participar da banca de avaliação desta tese; obrigada pela atenção, disponibilidade e contribuição para este trabalho;

À minha irmã, Elisiane, por tudo o que você representa para mim!

À minha grande amiga Juliana Belincanta, pela amizade e apoio não só neste trabalho, mas em todos os momentos!

A Roberto Carvalho, Antonio Prada e Gerson Fernandes, que junto comigo fazem parte da equipe de Combustíveis Industriais; agradeço a amizade, o carinho, a ajuda e a companhia diária!

À competente equipe do laboratório de Combustíveis Industriais do CENPES, formada por Lucas Lima, Jaqueline Souza, Márcio Brandão e Cláudio Conceição;

A todos os colegas da gerência de Combustíveis que trabalham, e que já trabalharam comigo, em especial a amiga Helineia Gomes;

À Petrobras, pela oportunidade de fazer este Doutorado, e a Silmara Wolkan, Maria Helena Ramos e Vânia Periquito, pelo apoio concedido para a realização deste trabalho;

À Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, agradeço aos professores e à equipe da secretaria;

A uma pessoa muito especial chamada Bernardus Mestemaker!

A todas as pessoas que, de uma forma direta ou indireta, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho;

A todos muitíssimo obrigada.

"Experiência, tentativa e erro, constante reflexão e revisão do itinerário - tais são os únicos meios pelos quais um homem pode, com a graça de Deus, adquirir conhecimento."

Olavo de Carvalho

"Que possamos pegar nossos livros e canetas. São as nossas armas mais poderosas.

Uma criança, um professor, um livro e uma caneta podem mudar o mundo."

Malala Yousafzai

RESUMO

PRUCOLE, Elísia dos Santos. Avaliação do uso de biodiesel na formulação de combustíveis marítimos residuais. Rio de Janeiro, 2015. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Nesta tese, foi avaliada a viabilidade técnica do uso de formulações de óleos combustíveis marítimos residuais com biodiesel de soja, contendo até 10 % em volume de biodiesel. Foram realizados estudos sobre a estabilidade de misturas de combustíveis marítimos residuais e biodiesel. Além disso, avaliou-se o efeito da adição de biodiesel em aspectos como a qualidade de combustão e o atendimento às especificações. Foram propostos modelos de classificação fuzzy e regressão multivariável para avaliar a estabilidade e a qualidade de combustão do óleo bunker e suas misturas com biodiesel. A acurácia dos modelos implementados foi satisfatória, obtendo-se deste modo ferramentas úteis para prever o comportamento de novas formulações em termos de estabilidade e qualidade de combustão. Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que, a adição do biodiesel à formulação do óleo combustível marítimo residual, nos teores analisados, não compromete o atendimento à especificação do óleo bunker, segundo a Resolução ANP 52 / 2010 e a norma ISO 8217 / 2012. A inclusão do biodiesel mostrou-se favorável em propriedades como viscosidade cinemática, massa específica, resíduo de carbono, além dos teores de cinzas, metais e enxofre. Verificou-se também que, nas condições avaliadas, a adição do biodiesel ao óleo bunker é possível em termos de estabilidade. A adição de biodiesel aos combustíveis marítimos constitui uma alternativa para suprir a retração de oferta de correntes utilizadas em sua formulação, face às mudanças que vêm ocorrendo no parque de refino brasileiro, além de contribuir para a melhoria da qualidade de combustão e redução de emissões.

Palavras-chave: biodiesel, óleo *bunker*, estabilidade, qualidade de combustão, combustível marítimo, classificação *fuzzy*.

ABSTRACT

PRUCOLE, Elísia dos Santos. Evaluation of the use of biodiesel in residual marine fuel formulation. Rio de Janeiro, 2015. Thesis (Doctor's degree in Chemical and Biochemical Processing Technology) – School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

In this thesis, the technical feasibility of using blends of residual marine fuels with a soy biodiesel content up to 10 % v/v was evaluated. Studies on the stability of mixtures of residual marine fuels and biodiesel have been conducted. In addition, the biodiesel effect in aspects such as combustion quality and compliance with the specifications was evaluated. Fuzzy classification and multivariable regression models have been proposed to evaluate the stability and combustion quality of bunker fuel and its blends with biodiesel. The accuracy of the implemented models was satisfactory. In this way, obtaining useful tools to predict the behavior of new formulations in terms of stability and combustion quality. The results of this study indicated that the biodiesel addition to the formulation of residual marine fuel, in the analyzed contents, does not compromise the compliance with the bunker fuel specification, according to Resolution ANP 52 / 2010 and ISO 8217 / 2012. The inclusion of biodiesel was favorable in properties such as kinematic viscosity, density, carbon residue, ash, metals and sulfur. It was also found that, under the evaluated conditions, the addition of biodiesel to bunker fuel is possible in terms of stability. The addition of biodiesel to marine fuels is an alternative to meet the decrease of the availability of streams used in its formulation, given the changes taking place in brazilian refining scenery. The biodiesel can also contribute to improve the combustion quality and reduce emissions.

Keywords: biodiesel, bunker, stability, combustion quality, marine fuel, fuzzy classification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema simplificado da produção de óleo <i>bunker</i>				
Figura 2.2 - Fases do ciclo ideal do motor a diesel				
Figura 2.3 - Comparação entre os ciclos diesel ideal e real				
Figura 2.4 - Sistema para utilização de óleo bunker	11			
Figura 2.5 - Produção acumulada de biodiesel no Brasil	23			
Figura 2.6 - Evolução da capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil	24			
Figura 2.7 - Participação das matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil	24			
Figura 2.8 - Reação de transesterificação	26			
Figura 2.9 - Diagrama de blocos do processo de transesterificação	26			
Figura 2.10 - Deposição de asfaltenos na centrífuga de um navio	37			
Figura 2.11 - Taxa de aumento do consumo de combustível x Teor em massa de asfaltenos	42			
Figura 2.12 - Asfalteno como função do número de carbonos do agente precipitador.	44			
Figura 2.13 - Peptização dos asfaltenos conforme modelo Pfeiffer e Saal	45			
Figura 2.14 - Modelo de Yen modificado	46			
Figura 2.15 - Arquitetura molecular modelo "ilha"	47			
Figura 2.16 - Arquitetura molecular modelo "arquipélago"	47			
Figura 3.1 - Resultado de análise de Tolueno Equivalente	69			
Figura 3.2 - Equipamento FCA	74			
Figura 3.3 - Curva de pressão em função do tempo	76			
Figura 3.4 - Derivada da pressão da câmara em função do tempo	76			

Figura 3.5 - Motor MAN Innovator 5L16/24	80
Figura 3.6 - Módulo base do motor MAN Innovator 5L16/24	82
Figura 4.1 - Frascos utilizados nos testes preliminares	84
Figura 4.2 - Teste da mancha das amostras de OCM 380 e suas misturas com biodiesel	94
Figura 4.3 - Transmitância da amostra OCM 180 A antes da adição de biodiesel	97
Figura 4.4 - Transmitância da mistura OCM 180 A + 10 % em volume de biodiesel	97
Figura 4.5 - Transmitância da amostra OCM 180 B antes da adição de biodiesel	98
Figura 4.6 - Transmitância da mistura OCM 180 B + 10 % em volume de biodiesel	98
Figura 4.7 - Transmitância da amostra OCM 380 A antes da adição de biodiesel	99
Figura 4.8 - Transmitância da mistura OCM 380 A + 10 % em volume de biodiesel	99
Figura 4.9 - Transmitância da amostra OCM 380 B antes da adição de biodiesel	100
Figura 4.10 - Transmitância da mistura OCM 380 B + 10 % em volume de biodiesel	100
Figura 4.11 - Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos – Amostras de OCM 180	105
Figura 4.12 - Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos – Amostras de OCM 380	105
Figura 4.13 - Viscosidade cinemática x Teor de biodiesel – Formulações feitas com OCM 180	106
Figura 4.14 - Viscosidade cinemática x Teor de biodiesel – Formulações feitas com OCM 380	106
Figura 4.15 - Relação A/B x Teor de biodiesel	107
Figura 4.16 - Massa específica x Teor de biodiesel – Formulações feitas com OCM 180	108
Figura 4.17 - Massa específica x Teor de biodiesel – Formulações feitas com OCM 380	108

Figura 4.18 - ECN inicial e variação percentual após a adição de biodiesel – OCM 180	114
Figura 4.19 - ECN inicial e variação percentual após a adição de biodiesel – OCM 380	114
Figura 4.20 - ECN x Teor de saturados	115
Figura 4.21 - ECN x Teor de aromáticos + resinas	115
Figura 4.22 - ECN x Razão resinas / asfaltenos	116
Figura 4.23 - Histogramas das variáveis 'massa específica' e 'viscosidade cinemática' classificadas quanto à qualidade de combustão	118
Figura 4.24 - Histogramas das variáveis 'teor de biodiesel', 'teor de saturados', 'teor de aromáticos', 'teor de resinas', 'teor de asfaltenos' e 'API/(A/B)' classificadas quanto à qualidade de combustão	119
Figura 4.25 - Histograma da variável 'teor de aromáticos + resinas' classificada quanto à qualidade de combustão	120
Figura 4.26 - Resultados da classificação quanto à qualidade de combustão para o conjunto de treinamento	121
Figura 4.27 - Resultados da classificação quanto à qualidade de combustão para o conjunto de teste	122
Figura 4.28 - Resultados da regressão linear multivariável para predição de ECN	123
Figura 4.29 - Histogramas das variáveis 'massa específica' e 'viscosidade cinemática' classificadas quanto à estabilidade	124
Figura 4.30 - Histogramas das variáveis 'teor de biodiesel', 'teor de saturados', 'teor de aromáticos', 'teor de resinas', 'teor de asfaltenos' e 'API/(A/B)' classificadas quanto à estabilidade	125
Figura 4.31 - Histograma da variável 'teor de aromáticos + resinas' classificada quanto à estabilidade	126
Figura 4.32 - Resultados da classificação quanto à estabilidade para o conjunto de treinamento	127

Figura 4.33 -	Resultados da classificação quanto à estabilidade para o conjunto de teste	128
Figura 4.34 -	Resultados da regressão linear multivariável para predição de NS	129
Figura 4.35 -	Resultados da regressão multivariável para predição de NS	130
Figura 4.36 -	Variação do atraso de ignição com o teor de biodiesel	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação dos combustíveis marítimos residuais	14
Tabela 2.2 - Classificação dos combustíveis marítimos destilados	14
Tabela 2.3 - Principais nomenclaturas utilizadas em algumas empresas de petróleo	14
Tabela 2.4 - Áreas de controle de emissões (ECA's)	19
Tabela 2.5 - Distribuição regional e capacidade instalada das usinas produtoras de biodiesel no Brasil	25
Tabela 2.6 - Propriedades do biodiesel	30
Tabela 2.7 - Comparação de propriedades de combustíveis	40
Tabela 3.1 - Caracterização da amostra de biodiesel	65
Tabela 3.2 - Métodos utilizados na caracterização das amostras de óleo <i>bunker</i>	66
Tabela 3.3 - Relação entre o Número de Separabilidade e a estabilidade	70
Tabela 3.4 - Classificação da estabilidade conforme o parâmetro IFS – TE	73
Tabela 3.5 - Classificação da estabilidade conforme o parâmetro IFST	74
Tabela 3.6 - Precisão da metodologia para determinação da qualidade de combustão	77
Tabela 3.7 - Precisão da metodologia para determinação da composição	78
Tabela 3.8 - Critério de classificação para a qualidade de combustão	79
Tabela 3.9 - Critério de classificação para a estabilidade	79
Tabela 3.10 - Especificações do motor MAN Innovator 5L16/24	81
Tabela 4.1 - Testes preliminares - Massa específica das misturas	85
Tabela 4.2 - Teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos das amostras de óleo <i>hunker</i>	87

Tabela 4.3 -	Viscosidade cinemática a 50 °C das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	88
Tabela 4.4 -	Viscosidade cinemática a 98,9 °C das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	88
Tabela 4.5	- Relação A/B das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	89
Tabela 4.6	- Massa específica a 60 °C das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	89
Tabela 4.7 -	Cinzas e resíduo de carbono das amostras de óleo bunker	90
Tabela 4.8 -	Teor de enxofre das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	90
Tabela 4.9 -	Teores de alumínio, silício, vanádio, sódio, cálcio e zinco das amostras de óleo <i>bunker</i>	91
Tabela 4.10	- Ponto de fluidez das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	92
Tabela 4.11	- Ponto de fulgor das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	92
Tabela 4.12	- Sedimento total das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	93
Tabela 4.13	- Tolueno equivalente das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	94
Tabela 4.14	- Número de separabilidade das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	95
Tabela 4.15	- Parâmetros BMCI e IFS das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	101
Tabela 4.16	- BMCI – TE, IFS – TE e IFST das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	102

Tabela 4.17 - Número de cetano estimado das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas					
misturas com biodiesel	103				
Tabela 4.18 - CCAI das amostras de óleo <i>bunker</i> e suas misturas com biodiesel	104				
Tabela 4.19 - Tolueno equivalente – Formulações feitas com OCM 180					
Tabela 4.20 - Tolueno equivalente – Formulações feitas com OCM 380	110				
Tabela 4.21 - Número de separabilidade – Formulações feitas com OCM 180	111				
Tabela 4.22 - Número de separabilidade – Formulações feitas com OCM 380	111				
Tabela 4.23 - Número de cetano estimado – Formulações feitas com OCM 180	112				
Tabela 4.24 - Número de cetano estimado – Formulações feitas com OCM 380	113				
Tabela 4.25 - Variáveis selecionadas para a implementação dos classificadores 1					
Tabela 4.26 - Caracterização das amostras para teste em motor	131				
APÊNDICE A					
Tabela A.1 - Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos	159				
Tabela A.2 - Viscosidade cinemática a 50 °C	160				
Tabela A.3 - Viscosidade cinemática a 98,9 °C 1					
Tabela A.4 - Massa específica a 60 °C					
Tabela A.5 - Metodologias preditivas de estabilidade	163				
Tabela A.6 - Índice Calculado de Aromaticidade Carbônica (CCAI)	164				
Tabela A.7 - Base de dados – Classificação quanto à qualidade de combustão 1					
Tabela A.8 - Base de dados – Classificação quanto à estabilidade	167				

ANEXO A

Tabela A.1 - Especificação dos combustíveis marítimos destilados segundo a Resolução ANP 52 / 2010	178
Tabela A.2 - Especificação dos combustíveis marítimos residuais segundo a Resolução ANP 52 / 2010	179
Tabela A.3 - Especificação dos combustíveis marítimos destilados segundo a norma ISO 8217	181
Tabela A.4 - Especificação dos combustíveis marítimos residuais segundo a norma ISO 8217	182
Tabela A.5 - Especificação do biodiesel segundo a Resolução ANP 45 / 2014	183
Tabela A.6 - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	184

LISTA DE SIGLAS

- ABP After Burning Period Período de Pós Combustão
- ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- AR Accumulated Rate of Heat Release Taxa de Liberação de Calor Acumulada
- ASTM American Society for Testing and Materials
- B5 mistura com 5% em volume biodiesel e 95% em volume diesel
- B20 mistura com 20% em volume biodiesel e 80% em volume diesel
- B100 100% em volume biodiesel
- BFO Bunker Fuel Oil
- BMCI Bureau of Mines Correlation Index
- CCAI Calculated Carbon Aromaticity Index
- CCVC Câmara de Combustão de Volume Constante
- CIMAC Conseil International des Machines a Combustion Conselho Internacional de
- Motores a Combustão
- DDA Difficult to Dissolve Asphaltenes
- DMA Óleo Diesel Marítimo A
- DMB Óleo Diesel Marítimo B
- EC End of Combustion Final da Combustão
- ECA Emission Control Area
- ECN Estimated Cetane Number Número de Cetano Estimado
- EDA Easy to Dissolve Asphaltenes
- EEDI Energy Efficiency Design Index
- EMC End of Main Combustion Final da Combustão Principal
- EPA Environmental Protection Agency
- FAME Fatty Acid Methyl Esters
- FAO Food and Agriculture Organization of the United Nations Organização das Nações
- Unidas para Alimentação e Agricultura
- FCA Fuel Combustion Analyzer
- FCC Fluid Catalytic Cracking Craqueamento Catalítico Fluido
- FIA Fuel Ignition Analyzer
- FID Flame Ionization Detection
- GLP Gás Liquefeito de Petróleo
- GO Gas Oil
- GOL Gasóleo Leve
- GOP Gasóleo Pesado

GOR - Gasóleo Residual

IBF - Intermediate Bunker Fuel

ID - Ignition Delay - Atraso de Ignição

IF - Intermediate Fuel

IFO - Intermediate Fuel Oil

IFS - Índice Farah-Stor

IFST - Índice Farah-Stor Total

IMCO - Inter-Governmental Maritime Consultative Organization

IMO - International Maritime Organization

ISO - International Organization for Standardization

KDD - Knowledge Discovery in Databases

LCO - Light Cycle Oil - Óleo Leve de Reciclo

LII - Límpido e Isento de Impurezas

Low-PDSC - Low Pressure Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria Exploratória

Diferencial Pressurizada de baixa pressão

LMT - Laboratório de Máquinas Térmicas

LSHFO - Low Sulphur Heavy Fuel Oil

MARPOL - International Convention for the Prevention of Pollution from Ships - Marine Pollution

MCD - Main Combustion Delay - Atraso da Combustão Principal

MCP - Main Combustion Period - Período de Combustão Principal

MDF - Marine Diesel Fuel

MDO - Marine Diesel Oil - Diesel Marítimo

MEPC - Maritime Environment Protection Committee

MF - Marine Fuel

MFO - Marine Fuel Oil

MGO - Marine Gas Oil - Gasóleo Marítimo

NO_x - Óxidos de Nitrogênio

NS - Número de Separabilidade

OCM - Óleo Combustível Marítimo

OLU - Óleo Lubrificante Usado

ONU - Organização das Nações Unidas

PCP - Pre Combustion Period - Período de Pré-combustão

PMI - Ponto Morto Inferior

PMR - Position of Maximum Rate of Heat Release - Posição do valor máximo da Taxa de Liberação de Calor

PMS - Ponto Morto Superior

RASF - Resíduo Asfáltico

RAT - Resíduo Atmosférico

ROHR - Rate of Heat Release - Taxa de Liberação de Calor

RV - Resíduo de Vácuo

SARA - Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos

SO_x - Óxidos de Enxofre

TE - Tolueno Equivalente

TLC - Thin Layer Chromatography

UNCTAD - United Nations Conference on Trade and Development - Conferência das

Nações Unidas sobre Comércio e Desenvolvimento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	4
2 ESTADO DA ARTE	5
2.1 ÓLEO COMBUSTÍVEL MARÍTIMO	5
2.1.1 Considerações Iniciais	5
2.1.2 Processos de Produção	5
2.1.3 Utilização	7
2.1.4 Regulamentação e Especificação	11
2.1.5 Propriedades	16
2.2 BIODIESEL	22
2.2.1 Considerações Iniciais	22
2.2.2 Processos de Produção	25
2.2.3 Utilização	28
2.2.4 Propriedades	29
2.2.5 Estabilidade do Biodiesel	31
2.3 ESTABILIDADE DE COMBUSTÍVEIS MARÍTIMOS	35
2.3.1 Considerações Iniciais	35
2.3.2 Estabilidade	37
2.3.3 Compatibilidade	38
2.3.4 Asfaltenos	41
2.4 USO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NO SETOR MARÍTIMO	51
2.4.1 Considerações Iniciais	51
2.4.2 Cenário Atual	52
2.4.3 Aspectos Técnicos	55
2.4.4 Estudos de Caso	56
2.5 MODELAGEM	59
2.5.1 Considerações Iniciais	59
2.5.2 Classificação	60
2.5.3 Classificação Fuzzy	61
2.5.4 Aplicações	62
3 MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	63
3.2 MATERIAIS	64

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	65
3.3.1 Ensaios da Especificação do Oleo Bunker	
3.3.2 Avaliação da Estabilidade	
3.3.3 Avaliação da Qualidade de Combustão	74
3.3.4 Avaliação da Composição	
3.4 MODELAGEM	78
3.5 TESTES EM MOTOR	80
3.5.1 Amostras	83
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
4.1 TESTES PRELIMINARES	84
4.2 PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO:	
FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE 16 MISTURAS	
4.2.1 Caracterização Físico-química	86
4.2.2 Análises de Estabilidade	93
4.2.3 Análises de Qualidade de Combustão	103
4.3 SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO:	
CONSTRUÇÃO DA BASE DE DADOS COM 80 MISTURAS	104
4.4 TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO:	
IMPLEMENTAÇÃO DE UM CLASSIFICADOR DE COMBUSTÍVEIS	116
4.4.1 Base de Dados	117
4.4.2 Classificação quanto à Qualidade de Combustão	118
4.4.3 Classificação quanto à Estabilidade	124
4.5 QUARTA ETAPA DO ESTUDO: TESTES EM MOTOR	130
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	133
REFERÊNCIAS	139
APÊNDICE A	157
APÊNDICE B	169
ANEXO A	177

1 INTRODUÇÃO

O óleo combustível para uso no transporte marítimo, comumente conhecido como óleo *bunker*, é um produto obtido a partir da mistura de frações residuais ou pesadas, oriundas do refino de petróleo, com diluentes, ou seja, frações de refino mais leves, que são utilizadas para o ajuste da viscosidade e demais propriedades.

O aumento da produção de petróleos pesados, extrapesados e asfálticos e o desenvolvimento de novas tecnologias de refino para a maximização de produtos de maior valor agregado geram, como consequência, a redução da quantidade de correntes disponíveis para a produção de *bunker*, além de uma menor qualidade das frações residuais. O impacto resultante deste novo cenário é a redução da qualidade do óleo *bunker* produzido, bem como menor disponibilidade de correntes para sua produção.

A qualidade do combustível marítimo é um fator importante na aceitação do produto no mercado nacional e internacional. Por ser utilizado em meios de transporte intercontinentais, é necessário que a especificação deste combustível contemple os requisitos internacionais, além dos limites já estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Em termos econômicos, o óleo *bunker* é responsável por uma grande parcela dos custos em transporte marítimo. Cerca de 80 % do comércio mundial em volume e mais de 70% do comércio mundial em valor são transportados por navios e manuseados em portos do mundo todo. Segundo a Retrospectiva do Transporte Marítimo 2013 da Conferência das Nações Unidas sobre Comércio e Desenvolvimento (UNCTAD), o comércio marítimo internacional atingiu 9,2 bilhões de toneladas pela primeira vez na história em 2012, com volumes crescentes de 4,3 %, impulsionado, principalmente, pelo aumento da demanda doméstica na China e pelo comércio interasiático (UNCTAD, 2013).

Um aspecto de fundamental importância no que tange à produção de combustíveis marítimos é a questão ambiental. Os limites de emissões de óxidos de enxofre e nitrogênio estabelecidos nas especificações internacionais tendem a ser cada vez mais restritivos, constituindo um cenário que impulsiona a busca de novas correntes para a formulação do óleo *bunker*, uma vez que o esquema de produção atual não será capaz de atender aos limites previstos no Anexo VI da Convenção Internacional para a Prevenção de Poluição de

Navios (MARPOL) (IMO, 2014). As características das correntes disponíveis para a formulação dos óleos combustíveis marítimos têm forte impacto no produto final, podendo exercer influência considerável na qualidade, afetando, principalmente, propriedades como viscosidade, densidade, estabilidade, ponto de fulgor e qualidade de ignição e de combustão.

O teor de enxofre é uma das características mais importantes para os óleos combustíveis marítimos, pois está associado tanto ao valor de comercialização do produto, quanto às emissões. De acordo com o Anexo VI da MARPOL (IMO, 2014), nas áreas de controle de emissões (ECA's - *Emission Control Areas*), o teor mássico de enxofre máximo admitido é igual a 1,0 %. Nas demais áreas, denominadas áreas globais, como é o caso do Brasil, o teor mássico de enxofre máximo admitido é 3,5 %. No entanto, é preciso atender aos limites das áreas de controle de emissões em caso de exportação de óleo *bunker*.

Cabe ressaltar que há um calendário estabelecido no Anexo VI da MARPOL que prevê limites de emissões de SO_x ainda mais restritivos (IMO, 2014). A partir de 2015, nas ECA's, o teor mássico de enxofre máximo admitido será de 0,1 %. Para as áreas globais, o calendário da MARPOL estabelece uma redução de 3,5 % para 0,5 %, a partir de 2020. Cabe citar que, em 2018, haverá uma revisão do Anexo VI, que irá avaliar a viabilidade do atendimento ao limite de 0,5 % nas áreas globais, existindo a possibilidade de postergar para 2025 a implantação deste novo limite. Porém, seja em 2020 ou 2025, o limite de 0,5 % será estabelecido, e diante deste cenário, é de fundamental importância levar este aspecto em consideração na formulação de combustíveis marítimos.

Uma questão importante a ser considerada na produção de combustíveis marítimos é a estabilidade que, neste caso, está diretamente ligada aos asfaltenos. Os asfaltenos são os componentes mais pesados do petróleo e têm propensão para se agregar, flocular, precipitar e serem adsorvidos sobre superfícies (STOR, 2006). Constituem uma classe de macromoléculas de alta massa molar, formadas, predominantemente, por anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais. Apresentam, em menor proporção, grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos, tais como, nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de alguns metais, como, níquel e vanádio (GARRETO *et al.*, 2006).

O óleo *bunker* é considerado estável se os asfaltenos permanecem em suspensão ao longo do tempo nas condições de transporte, armazenamento e utilização. Ele é considerado compatível, quando em sua formulação duas ou mais correntes são misturadas

e o combustível resultante permanece estável. Porém, mesmo correntes estáveis podem gerar, em mistura, deposição de asfaltenos (PRUCOLE *et al.*, 2008a). A deposição de asfaltenos pode ocasionar problemas de entupimento de bico injetor ou mesmo formação de borras nos tanques de armazenamento do produto (CALDAS, 1997). Desta forma, a estabilidade do produto é um dos parâmetros fundamentais para o seu manuseio.

Para o atendimento ao mercado de combustíveis marítimos, torna-se necessária a identificação de novas correntes para a formulação destes combustíveis e uma avaliação adequada da qualidade destes produtos. Uma possibilidade importante é o uso de biocombustíveis na produção de combustíveis marítimos, reduzindo os problemas decorrentes da perda de qualidade nas frações e contribuindo para a redução de emissões. No Brasil, os biocombustíveis são utilizados tanto em motores do ciclo otto (etanol) quanto em motores ciclo diesel (biodiesel). O biodiesel é a opção mais adequada, dentre os biocombustíveis, para ser utilizado em formulações com combustíveis marítimos, já que, os motores de navio utilizam o ciclo diesel. As moléculas do biodiesel apresentam cadeias carbônicas maiores e portanto mais próximas das cadeias presentes no óleo bunker, tendo características de polaridade que permitem a sua adição à composição do óleo combustível marítimo. Além disso, por possuir moléculas de massa molar menor do que as que estão presentes no óleo bunker e não conter enxofre, o biodiesel constitui uma alternativa para melhorar a qualidade de combustão e reduzir emissões. A adição de biodiesel aos combustíveis marítimos, mantendo-se os critérios de especificação destes combustíveis, poderá se constituir uma alternativa para suprir a retração de oferta de correntes utilizadas na sua formulação, face às mudanças que vêm ocorrendo no parque de refino brasileiro, além de contribuir para a redução da emissão de óxidos de enxofre.

Na literatura, há estudos e testes acerca da utilização de biodiesel no setor marítimo. A maioria destas aplicações tem sido feita, com sucesso, em embarcações de pequeno porte, utilizando biodiesel junto a combustíveis marítimos destilados. Entretanto, as pesquisas na área de formulações com combustíveis marítimos residuais encontram-se em estágio incipiente.

A proposta de integrar o biodiesel aos combustíveis marítimos tem um caráter extremamente desafiador, pois propõe uma nova formulação para estes combustíveis. O óleo combustível marítimo brasileiro, devido ao seu baixo teor de enxofre, tem grande mercado no exterior. A utilização de biodiesel na formulação deste produto aumenta a sua produção e ainda contribui para a redução da emissão de gases poluentes.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Nesta tese de doutorado, espera-se ampliar o conhecimento existente sobre as potencialidades do uso do biodiesel no setor marítimo. Para isto, foi avaliada a viabilidade técnica do uso de formulações de óleos combustíveis marítimos residuais com biodiesel de soja, contendo até 10 % em volume de biodiesel. Além disso, foi proposta uma metodologia computacional para avaliar a estabilidade e a qualidade de combustão do óleo *bunker*. Foram realizados estudos sobre a estabilidade de misturas de combustíveis marítimos residuais e biodiesel e a investigação do efeito da adição de biodiesel em aspectos, como, a qualidade de combustão, o atendimento às especificações e o desempenho em motor.

Objetivos Específicos

- Formular e fazer a caracterização físico-química de misturas de biodiesel de soja e óleo combustível marítimo residual, contendo teores de até 10% em volume de biodiesel.
- Verificar se a adição do biodiesel de soja à formulação do óleo bunker compromete o atendimento à especificação dos combustíveis marítimos.
- Estudar o impacto da adição do biodiesel de soja nas principais propriedades do óleo bunker.
- Avaliar o efeito da adição do biodiesel de soja na estabilidade dos combustíveis marítimos.
- Realizar testes em motor a fim de avaliar o desempenho de misturas de óleos combustíveis marítimos e biodiesel de soja nas condições de operação dos motores marítimos.
- Desenvolver modelagem fuzzy para classificação dos combustíveis marítimos em termos de estabilidade e qualidade de combustão.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 ÓLEO COMBUSTÍVEL MARÍTIMO

2.1.1 Considerações Iniciais

Os combustíveis marítimos dividem-se em dois grupos: residuais e destilados. O combustível marítimo residual, também denominado óleo *bunker*, é uma mistura de frações residuais ou pesadas, oriundas do refino de petróleo, com diluentes, ou seja, frações de refino mais leves, que são utilizadas para o ajuste da viscosidade e demais propriedades. O combustível marítimo destilado é composto por correntes destiladas, pode conter pequenos teores de frações residuais dependendo da categoria, sendo utilizado em embarcações de pequeno porte e motores auxiliares de navios.

O óleo *bunker*, apesar de ser produzido com o mesmo tipo de matéria-prima que os óleos combustíveis industriais, difere destes quanto à aplicação e à formulação. É utilizado em motores a combustão interna de grandes dimensões usados em navios de grande porte que operam segundo o ciclo diesel e apresentam requisitos de qualidade diversos daqueles necessários aos óleos combustíveis industriais (FARAH, 2012).

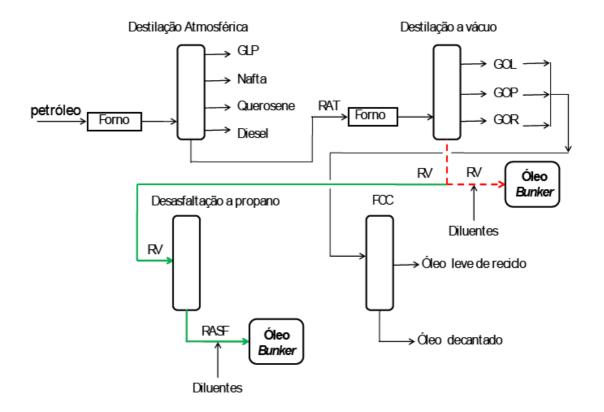
O óleo diesel era o combustível utilizado, nas décadas passadas, nos motores dos navios. No entanto, com a crise do petróleo na década de 70, o óleo *bunker* se tornou uma *commodity* valiosa e seu preço, assim como o do petróleo e de outros derivados, passou a aumentar, substituindo o óleo diesel como combustível marítimo.

2.1.2 Processos de Produção

O óleo *bunker* é produzido a partir de misturas de uma fase residual com uma fase diluente. A fase residual é composta pelo resíduo de vácuo (RV), fração mais pesada do processo de destilação a vácuo, ou pelo resíduo asfáltico (RASF), procedente do processo de desasfaltação a propano, onde o RV tem os seus componentes parafínicos removidos. Como diluentes, podem ser utilizados, por exemplo, o óleo leve de reciclo (LCO, *light cycle oil* – proveniente do processo de craqueamento catalítico), o querosene e o gasóleo

atmosférico pesado (provenientes do processo de destilação atmosférica) ou, ainda, o óleo diesel (FARAH, 2012). A Figura 2.1 apresenta um esquema simplificado da produção de óleo *bunker*.

A primeira etapa do processo de refino do petróleo é a destilação atmosférica, gerando, como produtos, o GLP (gás liquefeito de petróleo), a nafta, as frações de gasóleo da faixa do querosene e do óleo diesel e o resíduo atmosférico (RAT), sendo este último enviado para a segunda etapa: a destilação a vácuo. Na destilação a vácuo, são gerados os gasóleos de vácuo (leve - GOL, pesado - GOP e residual - GOR) e o resíduo de vácuo (BRASIL, 2007).



Fonte: (PASSOS, 2007).

Figura 2.1 - Esquema simplificado da produção de óleo bunker.

Uma das formas para a produção do óleo *bunker* é a partir do RV, misturando-o com diluentes tais como os gasóleos de vácuo, gasóleo atmosférico, óleo decantado ou LCO (ambos produzidos pelo processo de Craqueamento Catalítico Fluido, FCC). A mistura com os diluentes citados é feita conforme a qualidade do resíduo de vácuo obtido, ajustando as propriedades necessárias para a venda do combustível marítimo, de acordo com a norma ISO 8217 / 2012.

O óleo bunker também pode ser produzido a partir do resíduo asfáltico (RASF), gerado no processo de desasfaltação a propano. A desasfaltação a propano é um processo de extração líquido-líquido, sendo o solvente utilizado o propano ou uma mistura propanobutano, rica em propano. Dependendo do petróleo, a desasfaltação a propano tem como objetivo extrair do resíduo de vácuo os óleos desasfaltados, os quais podem dar origem aos óleos lubrificantes ou aumento de carga para o processo de FCC. Após a entrada do RV na torre extratora, o óleo desasfaltado juntamente com o propano sai pelo topo da torre. O produto de fundo (RASF) é, após a remoção do solvente (propano), utilizado na formulação de produtos como o cimento asfáltico ou o óleo combustível (industrial ou marítimo) (BRASIL, 2007). Para a produção de óleo bunker, assim como no caso da formulação a partir de RV, são adicionados diluentes ao RASF de modo a atender aos requisitos de especificação.

As características do petróleo indicam os tipos e a quantidade das correntes residuais e diluentes que serão geradas, tendo influência direta na qualidade do óleo *bunker* a ser produzido. Deste modo, a composição do óleo *bunker* varia de acordo com a refinaria que o produz, sendo necessário avaliar o mercado ao qual se destina, as correntes disponíveis para mistura, os balanços de massa e econômico e a qualidade esperada para o produto. Por isso, a grande questão na formulação do óleo *bunker* é saber que correntes devem ser utilizadas de modo a atender aos requisitos de especificação, porém, a um custo de produção e qualidade aceitáveis (PRADA JR., 2007).

2.1.3 Utilização

Cerca de 80 % do comércio mundial em volume e mais de 70 % do comércio mundial em valor são transportados por navios (UNCTAD, 2013). Um navio possui dois tipos de motores; o motor principal, responsável pela movimentação do navio, e o motor auxiliar, responsável pelo fornecimento de energia. O motor principal trabalha a baixa rotação (em torno de 100 rpm), em dois tempos e alta temperatura e pressão, ao passo que o motor auxiliar trabalha em condições operacionais menos severas, em quatro tempos e média rotação (250 - 850 rpm).

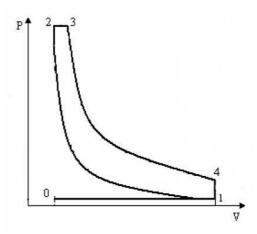
Tradicionalmente, a escolha do combustível é uma questão de desempenho operacional, no entanto, fatores como tecnologia e custo também exercem influência sobre

a seleção do combustível. A aplicação do óleo *bunker* nos navios, inicialmente, foi restrita ao uso como combustível dos motores principais. Nos motores auxiliares, utilizava-se combustíveis marítimos destilados, como por exemplo o óleo diesel marítimo. Atualmente, dependendo da tecnologia do motor, pode-se utilizar o óleo *bunker* também no motor auxiliar, como por exemplo no caso de motores de média velocidade, que trabalham com rotação de até 1000 rpm. Neste caso, há uma redução de custos de transporte, já que o preço dos combustíveis marítimos destilados é mais elevado que o do óleo *bunker*.

Os navios são movimentados por motores de combustão interna do tipo ciclo diesel. Rudolf Diesel desenvolveu a idéia do motor a diesel e obteve a sua patente alemã em 1892. O ciclo teórico de um motor diesel é composto por quatro fases, representadas no diagrama P.V (Figura 2.2):

- fase de admissão (0-1): ao momento em que o pistão parte do ponto morto superior (PMS) para o ponto morto inferior (PMI), é aberta a válvula de admissão e o ar entra na câmara;
- fase de compressão (1-2): se dá ao retorno do pistão do PMI para o PMS, com as válvulas de admissão e descarga fechadas; realizando a compressão do ar. No início do deslocamento, a válvula de admissão se fecha e o ar presente no interior da câmara de combustão é comprimido. O ar, quando sujeito a esta compressão, sofre um aumento de temperatura que será diretamente proporcional à taxa de compressão. Um pouco antes de o pistão atingir o PMS, o ar comprimido atinge uma pressão que pode variar entre 6,38 MPa e 12,75 MPa (30 kgf/cm² e 65 kgf/cm²), enquanto que a temperatura atinge um valor entre 600 °C e 800 °C;
- fase de combustão, potência e expansão (2-3): quando o pistão atinge o PMS, injeta-se o combustível a alta pressão. O combustível é nebulizado e entra em contato com o ar comprimido a alta temperatura e se inflama instantaneamente;
- fase de descarga (3-4): quarto e último tempo do ciclo, iniciado um pouco antes de o
 pistão atingir o PMI. Nessa etapa, a válvula de descarga se abre, permitindo a saída
 de uma parte dos gases de combustão, que se encontram em alta pressão. À
 medida que o pistão se desloca para o PMS, ocorre a expulsão dos gases
 remanescentes.

A Figura 2.2 ilustra a relação da pressão com o volume nas quatro fases do ciclo ideal do motor a diesel.

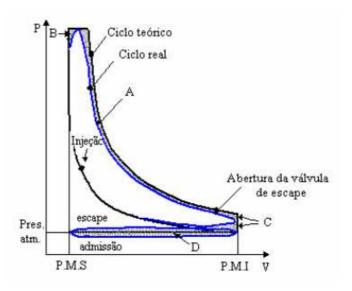


Fonte: (MENEZES, 2009).

Figura 2.2 - Fases do ciclo ideal do motor a diesel.

Nos ciclos reais, a fase de admissão opera com ligeira variação de pressão, admitindo-se ar à pressão inferior à atmosférica. No ciclo de motores reais, a injeção de combustível é feita pouco antes de o pistão atingir o PMS e a razão disto é que decorre certo tempo entre a injeção e a queima do combustível, denominado de atraso de ignição.

A Figura 2.3 apresenta a comparação entre os ciclos diesel ideal e real. As letras A, B, C e D representam as perdas de trabalho útil, devido às perdas de energia nas fases de expansão (A), introdução de calor (B), resfriamento (C) e admissão/escape (D).



Fonte: (MENEZES, 2009).

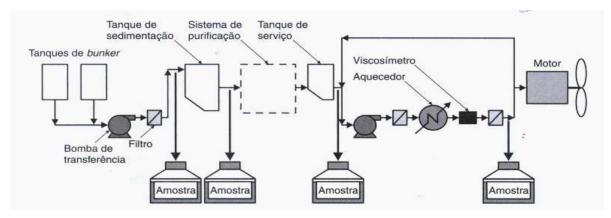
Figura 2.3 - Comparação entre os ciclos diesel ideal e real.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA - *Environmental Protection Agency*) divide os motores marítimos em três categorias com base no volume deslocado por cilindro (EPA, 2008; RUSSELL *et al.*, 2012):

- categoria 1: motores similares aos usados nos equipamentos encontrados em construções e fazendas com um deslocamento de combustível por cilindro menor do que 5 litros;
- categoria 2: motores similares aos encontrados em locomotivas com um deslocamento de combustível por cilindro entre 5 litros e 30 litros;
- categoria 3: motores usados para propulsão em navios de grande porte, como, por exemplo, os transatlânticos. O deslocamento de combustível por cilindro é superior a 30 litros. Há ainda motores dessa categoria que podem ser usados para gerar eletricidade em plantas para geração de energia.

Os motores das categorias 1 e 2 são usados como motores de propulsão em embarcações de pequeno porte ou como motor auxiliar em embarcações de grande porte. Por outro lado, os motores que pertencem à categoria 3, que são os motores principais de navios de grande porte, são responsáveis pela movimentação a longa distância.

O óleo *bunker*, por conter correntes residuais em sua formulação, possui elevada viscosidade, sedimentos e contaminantes metálicos, sendo necessário seu tratamento antes da chegada ao motor. Para tal, os navios que utilizam o óleo *bunker* dispõem de um sistema de aquecimento e purificação de óleo que conta com vasos de sedimentação e centrifugadoras para remoção de sedimentos e contaminantes. Além disto, há um sistema de aquecimento para correção da viscosidade, no intuito de atingir a viscosidade requerida para a adequada nebulização do óleo. Após este processo de preparação, o óleo *bunker* é injetado no cilindro através de bicos injetores que fazem sua nebulização. O ar comprimido no cilindro provoca a vaporização do óleo e sua combustão gerando gases a altas temperaturas e pressões que serão utilizados para a produção de energia mecânica. A Figura 2.4 ilustra um sistema típico para utilização de óleo *bunker* em motores diesel de navios (FARAH, 2012). Devido a limitações de espaço e peso dos motores, o uso de óleo *bunker* é impraticável em pequenas embarcações, que por sua vez utilizam combustíveis marítimos destilados.



Fonte: (FARAH, 2012).

Figura 2.4 - Sistema para utilização de óleo bunker.

2.1.4 Regulamentação e Especificação

Com o aumento do tráfego marítimo após a II Guerra Mundial e dos problemas a ele inerentes, como abalroamentos e acidentes ambientais, vários países sustentavam que um corpo internacional permanente fosse criado para promover mais efetivamente a segurança da navegação. Mas, somente com a criação da ONU (Organização das Nações Unidas), este propósito foi atingido.

Em 1948, na cidade de Genebra, uma conferência internacional estabeleceu a IMCO (*Inter-Governmental Maritime Consultative Organization*), cujo nome foi mudado para IMO (*International Maritime Organization*) em 1982 (CASTRO JR, 2007).

O principal objetivo da IMO é desenvolver e manter um modelo regulatório para o transporte marítimo, incluindo os requisitos de segurança, preocupações ambientais e eficiência no transporte (IMO, 2014). A IMO atua, principalmente, por meio do MEPC, o Comitê para a Proteção Ambiental Marítima (*Maritime Environment Protection Committee*). Além da IMO, existem as seguintes organizações internacionais: *International Organization for Standardization (ISO), International Convention for the Prevention of Pollution from Ships - Marine Pollution (MARPOL)* e *International Council on Combustion Engines (CIMAC)*:

• ISO - A ISO é uma rede de institutos nacionais de padronização de 157 países, com um membro por país, com sede que coordena o sistema em Genebra. É uma associação não-governamental que forma uma ponte entre setores públicos e privados. Em resposta às exigências das indústrias de petróleo e marítima para uma

padronização da qualidade do combustível marítimo, a ISO criou em 1987 a norma ISO 8217, que estabeleceu onze propriedades a serem especificadas para combustíveis residuais e quatorze para combustíveis destilados. A quinta edição da norma ISO 8217 foi publicada em 2012.

- MARPOL Após o acidente ocorrido em 1967 com o navio Torrey Canyon, que atingiu a costa sudoeste da Inglaterra e a costa norte da França, derramando 120.000 toneladas de óleo, a IMO introduziu uma série de medidas para prevenir acidentes com tanques e minimizar suas consequências. Foi neste cenário que surgiu a Convenção Internacional para a Prevenção de Poluição de Navios (MARPOL), 1973 (IMO, 2014). Em 31 de dezembro de 2005, 136 países, representando 98% da tonelagem mundial de navegação, já faziam parte da Convenção. A MARPOL estabelece seis anexos, preocupando-se com a prevenção de diferentes formas de poluição marinha por navios: óleo, substâncias líquidas nocivas transportadas a granel, substâncias nocivas transportadas em embalagens, esgoto, lixo e poluição do ar. O Anexo VI da MARPOL, denominado "Regulamento para a Prevenção da Poluição do Ar por Navios", está incluído no Protocolo MARPOL de 1973, que foi adotado pela Conferência MARPOL de 1997. Em outubro de 2008 foi realizada a revisão do Anexo VI da MARPOL com a elaboração do anexo 13 da Resolução 176 do MEPC. Em termos de emissões de gases de combustão, o Anexo VI aplica-se ao controle de óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x) .
- CIMAC O Conselho Internacional de Motores a Combustão (CIMAC, Conseil International des Machines a Combustion) foi fundado em Paris em 1951, onde ocorreu o primeiro congresso (CIMAC, 2014). Trata-se de uma organização sem fins lucrativos que divulga informações técnicas e científicas relacionadas a motores de combustão interna. Dentro desta organização, existem diversos grupos de trabalho. O grupo de trabalho em combustíveis pesados faz recomendações técnicas relacionadas às exigências necessárias para os combustíveis usados nos motores diesel, tais como a redução do limite de teor de enxofre e a proibição da mistura de óleo lubrificante usado no combustível marítimo.

Para uniformizar as especificações, a ISO estabeleceu quinze categorias de combustíveis marítimos: quatro provenientes de correntes de destilados e onze de correntes residuais.

A terminologia ISO para classificar as categorias de combustíveis marítimos estabelece que a primeira letra é "D" no caso de combustível marítimo destilado ou "R" para combustível marítimo residual; a segunda letra, "M", significa marítimo. Os combustíveis marítimos destilados são divididos em quatro classes chamadas de DMX, DMA, DMZ e DMB.

No caso dos combustíveis marítimos residuais, na norma ISO 8216-1 as categorias são diferenciadas pelas letras A, B, D, E, G e K, juntamente com um número que significa o limite máximo de viscosidade cinemática a 50 °C. Por exemplo, o RMG 380 é o combustível marítimo residual G com uma viscosidade máxima de 380 mm²/s a 50 °C.

Em paralelo, existe a terminologia usualmente utilizada no mercado, que emprega as abreviaturas de *Marine Fuel* (MF), *Bunker Fuel Oil* (BFO) ou *Intermediate Fuel Oil* (IFO), para os combustíveis marítimos residuais, e MDO (*Marine Diesel Oil*) e MGO (*Marine Gas Oil*), para os combustíveis marítimos destilados.

Os quatro tipos de combustíveis mais utilizados nos navios, com as respectivas terminologias usuais e as equivalentes ISO são:

- IFO 180 (*Intermediate Fuel Oil* 180): RME 180 e RMG 180, é uma mistura de correntes destiladas com correntes residuais;
- IFO 380 (*Intermediate Fuel Oil* 380): RMG 380 e RMK 380, é uma mistura de correntes destiladas com maior fração volumétrica de correntes residuais;
- MDO (Marine Diesel Oil): DMB, é composto por correntes destiladas podendo conter pequenas quantidades de correntes residuais;
- MGO (Marine Gas Oil): DMA, é composto somente de correntes destiladas.

Em termos de mercado, os combustíveis marítimos residuais correspondem a cerca de 80 % a 85 % do consumo total de combustíveis marítimos, e 3,8 % da produção total de combustíveis (CHRYSSAKIS & STAHL, 2013, ØBERG, 2013).

As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam a classificação dos combustíveis marítimos, segundo a norma ISO 8216-1 (ISO 8216-1, 2010). A Tabela 2.3 apresenta as principais nomenclaturas utilizadas por algumas das maiores empresas de petróleo do mundo (PRADA JR, 2007).

Tabela 2.1 - Classificação dos combustíveis marítimos residuais segundo a norma ISO 8216-1

Categoria	Viscosidade máxima a 50 °C (mm²/s)
RMA	10,00
RMB	30,00
RMD	80,00
RME	180,0
RMG	180,0
RMG	380,0
RMG	500,0
RMG	700,0
RMK	380,0
RMK	500,0
RMK	700,0

Tabela 2.2 - Classificação dos combustíveis marítimos destilados segundo a norma ISO 8216-1

Categoria	Viscosidade máxima a 40 °C (mm²/s)	Observação	
DMX	5,500	Não deve conter correntes residuais	
DMA	6,000	Não deve conter correntes residuais	
DMZ	6,000	Não deve conter correntes residuais	
DMB	11,00	Pode conter correntes residuais	

Tabela 2.3 - Principais nomenclaturas utilizadas em algumas empresas de petróleo

Petrobras	Chevron	ExxonMobil	Shell
Marine Fuel (MF)	Intermediate Bunker Fuel (IBF)	Bunker Fuel Oil (BFO); Intermediate Fuel (IF)	Marine Fuel Oil (MFO)
Marine Diesel Oil (MDO)	Marine Diesel Oil (MDO)	Marine Diesel Oil (MDO)	Marine Diesel Oil (MDO); Marine Diesel Fuel (MDF)
Marine Gas Oil (MGO)	Gas Oil (GO)	Marine Gas Oil (MGO)	Gas Oil (GO)

O óleo *bunker* precisa atender a uma série de requisitos de qualidade para o bom funcionamento e manutenção da maquinaria e do sistema de exaustão. Para medir a sua qualidade, é prática durante a operação do navio coletar, em linha, amostras para análise.

Farah descreve os principais requisitos de qualidade dos óleos combustíveis em geral (FARAH, 2012):

- deve ter boa capacidade de nebulização, facilitando a dispersão na câmara permitindo um elevado rendimento na reação de combustão; apresentar adequado poder calorífico, proporcionando eficiente produção de energia;
- a viscosidade deve ser adequada para o escoamento a temperaturas mais baixas para não ocasionar problemas de entupimento nas tubulações;
- não formar depósitos nos tanques de armazenamento, pois isto acarretaria parada para limpeza e, possivelmente, arraste dos particulados para o motor;
- ser facilmente separado da água e não conter sedimentos que possam obstruir filtros e bicos injetores;
- não formar depósitos que possam causar erosão, corrosão ou obstrução dos equipamentos;
- apresentar características de segurança em seu manuseio e estocagem sem risco de inflamabilidade;
- a qualidade de ignição deve estar adequada para realizar a máxima eficiência do motor;
- não produzir depósitos por incompatibilidade com constituintes do óleo;
- formar o mínimo possível de resíduo na etapa de combustão;
- não conter componentes que possam facilitar o processo de corrosão e danos a peças do motor.

Os produtos derivados do petróleo comercializados no Brasil seguem as especificações do órgão regulamentador, no caso a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Para o óleo *bunker*, é adotada a Resolução ANP nº 52, de 29 de dezembro de 2010 (ANP, 2010). Nesta Resolução, ficam estabelecidas as especificações dos combustíveis aquaviários comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional.

A Resolução ANP 52 / 2010 define os combustíveis aquaviários como sendo os combustíveis destinados ao uso em motores de embarcações, tanto na propulsão, como em

motores auxiliares, classificados em destilados médios ou óleos diesel marítimos e residuais ou óleos combustíveis marítimos. Esta Resolução classifica os combustíveis marítimos destilados em dois tipos:

- óleo diesel marítimo A ou DMA: combustível destilado médio, para uso aquaviário;
- óleo diesel marítimo B ou DMB: combustível predominantemente composto de destilados médios, podendo conter pequenas quantidades de óleos de processo do refino, para uso aquaviário.

Na Resolução ANP 52 / 2010, os combustíveis marítimos residuais, por sua vez, são denominados como óleo combustível marítimo (OCM), e estão divididos em três categorias: OCM 120, OCM 180 e OCM 380. O número após a sigla OCM indica o limite máximo de viscosidade cinemática a 50 °C. Os combustíveis marítimos residuais mais produzidos e comercializados no Brasil e no mundo são o OCM 180 e OCM 380, por esta razão, estas foram as categorias escolhidas para as formulações do presente estudo.

As especificações dos combustíveis marítimos de acordo com a Resolução ANP 52 / 2010 encontram-se no Anexo A (Tabelas A.1 e A.2). As especificações de acordo com a norma ISO 8217 (ISO 8217, 2012) encontram-se no Anexo A, Tabelas A.3 e A.4.

2.1.5 Propriedades

A seguir serão descritas as propriedades mais importantes no que tange à formulação de combustíveis marítimos, abordando não somente as que fazem parte da especificação, como também as que exercem impacto mais significativo na estocagem, manuseio e utilização destes combustíveis.

Viscosidade Cinemática

É uma medida da facilidade de escoamento a uma determinada temperatura. Dentre todas as propriedades que caracterizam este derivado, a viscosidade tem importância elevada, pois a partir dela, são feitas as estimativas das temperaturas de armazenamento, bombeamento e, principalmente, injeção, para uma queima adequada. Conhecendo-se valores de viscosidade determinados a duas diferentes temperaturas, é possível calcular

para uma terceira temperatura a partir de correlações como a da Carta ASTM, por exemplo. Esta propriedade é usada como referência para a classificação dos óleos combustíveis marítimos.

Densidade / Massa Específica

Por definição, a densidade é a relação entre as massas específicas da substância em análise a uma temperatura T1 e a massa específica da substância de referência à temperatura T2. Para o óleo *bunker*, a densidade é usualmente reportada à temperatura de 15 °C / 4 °C. É fundamental o conhecimento dessa propriedade, pois embora a entrega do produto ocorra por volume, sua venda é feita por massa. A massa específica é uma propriedade importante no tratamento anterior à entrada do óleo *bunker* no bico injetor, já que, na etapa de purificação, há a retirada da água livre presente e a interface água-óleo formada é afetada pela massa específica do óleo (SPREUTELS & VERMEIRE, 2001).

• Resíduo de Carbono

É uma medida da quantidade de material carbonáceo que resta no óleo *bunker* após a vaporização dos componentes voláteis na ausência de ar, fornecendo uma tendência de formação de depósitos em queimadores onde existe uma atmosfera deficiente de oxigênio. Esta propriedade não representa as condições de combustão do motor, mas sim, uma indicação do teor de hidrocarbonetos mais pesados de difícil combustão.

Teor de Cinzas

É a quantidade de material não-combustível presente no óleo. Um dos fatores diretamente relacionados à formação de cinzas é a presença de metais no óleo *bunker*, na forma de moléculas organometálicas. O metal mais comum e danoso ao sistema de combustão é o vanádio. Por fonte externa, os principais contaminantes são: alumínio e silício, originados, principalmente, de finos de catalisador, sódio, presente na água marinha, e ferro, oriundo dos resíduos de ferrugem. Outras contaminações possíveis são cálcio, fósforo e zinco, provenientes, principalmente, da adição de óleo lubrificante usado ao óleo *bunker*, além de areia e sujeiras diversas.

A quantidade de finos presentes no óleo *bunker*, pela norma ISO 8217 / 2012, é determinada pela soma dos teores de AI e Si presentes, considerando que são majoritários

na sua composição. A redução de tais contaminantes é necessária em função da sua natureza abrasiva em equipamentos, tais como, bombas, pistões, injetores e cilindros. Somente a estocagem do combustível por um longo período não garante a remoção adequada destes finos de catalisador, optando-se normalmente, por um processo de centrifugação.

O vanádio é um metal presente em todos os petróleos, na forma de compostos organometálicos. O teor de vanádio no óleo *bunker* depende, principalmente, da origem do petróleo. Com relação aos teores de sódio, são geralmente baixos, sendo limitados a 50 mg/kg para os combustíveis marítimos. Valores superiores a este limite, normalmente, podem estar relacionados com contaminação por água do mar.

Um controle especial deve ser feito sobre os teores de sódio e vanádio. Uma relação entre os teores de Na/V igual a 1:3 propicia a formação de um eutético de baixo ponto de fusão e muito corrosivo, que irá gerar a corrosão por cinzas fundentes. O ponto de fusão deste eutético está em torno de 535 °C, podendo chegar a menos de 400 °C, na presença de solução de vanadato de sódio com outros óxidos metálicos. É conhecido que altos teores destes metais, fora da relação citada, podem originar as cinzas fundentes, aumentar o teor de cinzas totais, agravar os problemas de erosão de bicos, entre outros problemas.

Os elementos indicadores da presença de óleo lubrificante usado (OLU) são cálcio, fósforo e zinco, e seus teores devem estar abaixo de 30 mg/kg, 15 mg/kg e 15 mg/kg, respectivamente. Quando um ou mais elementos indicadores da presença de OLU atendem à especificação, o combustível é considerado livre de OLU, ou seja, a presença de OLU só será considerada se os três elementos excederem os limites especificados.

• Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor, por definição, é a temperatura na qual os vapores de hidrocarbonetos desprendidos do combustível promovem um *flash*, quando uma chama externa é aplicada sob condições específicas de teste. O ponto de fulgor é a temperatura máxima que o produto pode ser armazenado e manuseado, sem sérios riscos de incêndio. Em geral, o ponto de fulgor do óleo *bunker* é fortemente influenciado pela escolha do diluente.

• Teor de Enxofre

O teor de enxofre é uma propriedade diretamente associada ao valor de comercialização do combustível marítimo. Quanto menor for este teor, mais valorizado será o combustível. O teor de enxofre presente no óleo *bunker* é função, principalmente, do petróleo de origem, uma vez que não existem processos de tratamento de correntes pesadas. Os teores em massa tipicamente encontrados no Brasil estão em torno de 1,5 % ou menores.

Atualmente, o Anexo VI da MARPOL estabelece o teor mássico máximo de 3,5 % para as áreas globais e 1,0 % para as áreas de controle de emissões. A Tabela 2.4 apresenta as áreas de controle de emissões existentes (IMO, 2014). O Anexo VI da MARPOL determina limites de emissões de SO_x ainda mais restritivos a partir de 2015 para as ECA's, onde o teor mássico de enxofre máximo admitido será de 0,1 %. Para as áreas globais, está prevista uma redução de 3,5 % para 0,5 %, a partir de 2020 ou 2025, prazo que será discutido em 2018, na revisão do Anexo.

Tabela 2.4 - Áreas de controle de emissões (ECA's)

Áreas	Data de entrada em vigor		
Mar Báltico (SO _x)	19 de maio de 2006		
Mar do Norte (SO _x)	22 de novembro de 2007		
Costa Norte-americana (SO _x , NO _x e material particulado) ⁽¹⁾	01 de agosto de 2012		
Mar do Caribe - Estados Unidos (SO _x , NO _x e material particulado) ⁽²⁾	01 de janeiro de 2014		

⁽¹⁾ Compreende a área marítima localizada ao largo da costa do Pacífico dos Estados Unidos e Canadá, as áreas marítimas localizadas ao largo da costa do Atlântico dos Estados Unidos, Canadá e França (Saint-Pierre-et-Miquelon), a costa do Golfo do México dos Estados Unidos e a área marítima localizada ao largo da costa das Ilhas Havaianas de Hawai'i, Maui,Oahu, Moloka'i, Ni'ihau, Kaua'i, Lãna'i e Kaho'olawe.

⁽²⁾ Compreende a área marítima localizada ao largo das costas do Atlântico e Caribe da Comunidade de Porto Rico e as Ilhas Virgens dos Estados Unidos.

Teor de Água

A água é o maior e mais comum contaminante de um combustível marítimo, apesar do teor volumétrico de água ser, normalmente, muito baixo, tipicamente, entre 0,1 % a 0,2 %. A especificação limita o teor em volume de água em 0,5 %. A origem dessa contaminação pode ser a condensação da umidade do ar nos tanques, vazamento de vapor nas serpentinas de aquecimento, água de retificação dos diluentes etc.

Os métodos mais comuns para se reduzir o teor de água no combustível são a separação por gravidade ou por centrifugadores. Dentre os potenciais problemas técnicos causados pela presença de água, além do aspecto comercial de se adquirir água como combustível, podem ser citados:

- formação de borra;
- corrosão em tanques e dutos;
- erosão nos injetores por cavitação das bombas de carga;
- nebulização deficiente;
- retardamento na velocidade de combustão;
- diluição do filme de combustível na linha do cilindro.

Ponto de Fluidez

É a menor temperatura na qual a amostra ainda flui sob ação da gravidade quando sujeita a resfriamento sob determinadas condições. A interpretação fisico-química desta propriedade indica que, quanto maior o ponto de fluidez, maior o teor de hidrocarbonetos parafínicos e maior o ponto de ebulição do produto. Essa avaliação é importante, pois, a operação de um combustível abaixo do seu ponto de fluidez causará a cristalização de parafinas que podem entupir os filtros ou se depositar em fundos de tanques (FARAH, 2012).

Sedimento Total

Esta análise se refere à quantidade de sedimento que pode se formar sob condições normais de estocagem, excluindo flutuações externas. Os sedimentos orgânicos e inorgânicos podem se depositar e obstruir os bicos injetores, além de causar erosão. Há

risco de formação de sedimentos em resíduos pesados devido à coagulação de material orgânico presente na fração, tais como, asfaltenos, pois, quando o meio se torna instável, podem ser formados sedimentos apenas pela influência do tempo e da temperatura.

Compatibilidade/Estabilidade

A estabilidade é uma propriedade a ser levada em consideração na formulação do óleo *bunker*. Os particulados que, por ventura, sejam formados devido à incompatibilidade das correntes prejudicam o desempenho do motor, reduzindo o seu tempo de vida útil e a eficiência energética. A deposição de asfaltenos pode ocasionar problemas de entupimento de bico injetor ou mesmo formação de borras nos tanques de armazenamento do produto. Desta forma, a estabilidade do óleo *bunker* é um dos parâmetros fundamentais para o seu manuseio dentro dos navios e, por este motivo, este assunto será tratado de forma mais detalhada no item 2.3 deste capítulo.

• Qualidade de Ignição

Um atraso acentuado na ignição, além de gerar aumento do consumo de combustível, pode danificar o motor (FARAH, 2012). A metodologia mais utilizada, atualmente, para avaliar a qualidade do *bunker*, em termos das características de ignição, é a correlação CCAI (*Calculated Carbon Aromaticity Index*). Trata-se de uma correlação obtida empiricamente a partir de uma equação que é função da viscosidade do produto, em mm²/s, a 50 °C e da sua massa específica a 15 °C, em kg/m³, conforme definido na norma ISO 8217 / 2012. Quanto menor o valor do CCAI, dentro dessa faixa, melhor a qualidade do produto. Vale ressaltar que o CCAI é um item de especificação pela norma ISO 8217 / 2012 e, também, pela Resolução ANP 52 / 2010.

O CCAI é dado pela seguinte equação:

$$CCAI = \rho_{15} - 81 - 141 \cdot \log[\log(\nu + 0.85)]$$
 (2.1)

onde:

u - é a viscosidade cinemática a 50 °C, expressa em milímetros ao quadrado por segundo; $\rho_{\scriptscriptstyle 15}$ - é a massa específica a 15 °C, expressa em quilogramas por metro cúbico;

Embora largamente usada, essa metodologia não garante a representatividade total do processo de ignição real. A ignição e a combustão são ainda fortemente influenciadas

pelo tipo de motor e pelas suas condições operacionais, além de outras propriedades do combustível, como, o teor de asfaltenos e o resíduo de carbono, que não são representados na equação em questão.

A determinação da qualidade de ignição do óleo *bunker* também pode ser realizada utilizando a técnica de Câmara de Combustão de Volume Constante (CCVC), com o equipamento FCA (*Fuel Combustion Analyzer*) (IP 541, 2006). A partir dela, é possível medir parâmetros de ignição e de combustão, como por exemplo, o atraso de ignição e o início da combustão principal.

O equipamento FCA vem sendo utilizado para avaliação da qualidade de ignição e combustão do óleo *bunker* (VEDALA *et al.*, 2013), em estudos relacionados à formulação de combustíveis marítimos (TAKAHASHI *et al.*, 2013), incluindo a avaliação do uso de combustíveis alternativos (AESOY *et al.*, 2013). Apesar de iniciativas de desenvolvimento de equipamentos alternativos ao FCA para avaliação da qualidade de combustão de combustíveis marítimos, tais iniciativas ainda não foram produzidas em escala comercial e não possuem metodologia analítica normatizada (TOMITA *et al.*, 2013).

2.2 BIODIESEL

2.2.1 Considerações Iniciais

O biodiesel é um combustível obtido a partir de matérias-primas vegetais ou animais. As matérias-primas de origem vegetal são óleos vegetais, tais como, óleos de soja, mamona, colza (canola), palma, girassol e amendoim, entre outros, e as de origem animal são obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Incluem-se entre as alternativas de matérias-primas os óleos utilizados em fritura (cocção). Esse combustível é utilizado para substituição do óleo diesel, parcial ou integralmente, nos motores à combustão dos transportes rodoviários e aquaviários e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica.

A definição para biodiesel adotada na Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira é: "Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por

compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil" (BRASIL, 2005).

Segundo a Resolução ANP n° 45 de 25 de agosto de 2014, o biodiesel é definido como um 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 / 2014, parte integrante desta Resolução (ANP, 2014).

Na Figura 2.5, é apresentada, para cada ano, a produção acumulada de biodiesel no Brasil (MME, 2015), considerando o período de janeiro de 2011 a dezembro de 2014. Em 2014, a produção atingiu 3 414 000 m³, um acréscimo de 17,0 % em relação a 2013 (2917 000 m³). Atualmente, o Brasil é o quarto maior produtor mundial, superado apenas pelos Estados Unidos, Alemanha e Argentina. A capacidade instalada, autorizada a operar comercialmente, em dezembro de 2014, ficou em 7 502 000 m³ por ano (625 000 m³ por mês). Dessa capacidade, 90 % são referentes às empresas detentoras do Selo Combustível Social (Figura 2.6) (MME, 2015).

Na Figura 2.7, é apresentada a evolução da participação das matérias-primas usadas na produção de biodiesel no Brasil, evidenciando a soja como a principal matéria-prima utilizada na produção. Em 2014, a participação das três principais matérias-primas foi: 74,8 % (soja), 20,3 % (gordura bovina) e 2,2 % (algodão) (MME, 2015).

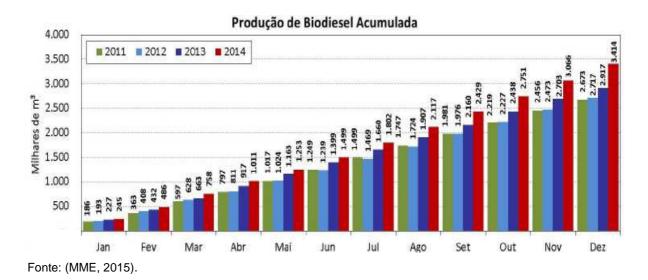
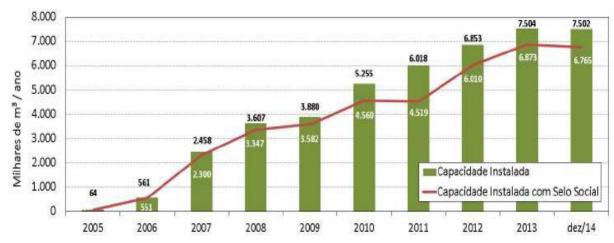


Figura 2.5 - Produção acumulada de biodiesel no Brasil.



Fonte: (MME, 2015).

Figura 2.6 - Evolução da capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: (MME, 2015).

Figura 2.7 - Participação das matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil.

A Tabela 2.5 apresenta a distribuição regional e capacidade instalada das usinas produtoras de biodiesel no Brasil (MME, 2015). Vale citar que esta tabela contempla apenas usinas com autorização de Comercialização na ANP e Registro Especial na Receita Federal / Ministério da Fazenda.

Tabela 2.5 - Distribuição e capacidade instalada das usinas produtoras de biodiesel no Brasil

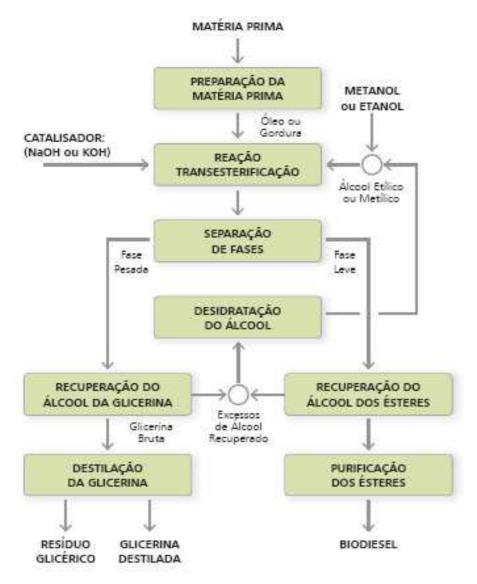
Região	Némana da mainas	Capacidade instalada		
	Número de usinas	m³ / ano	%	
Norte	3	191 000	3	
Nordeste	3	455 000	6	
Centro-Oeste	25	3 312 000	44	
Sudeste	10	918 000	12	
Sul	13	2 626 000	35	
Total	54	7 502 000	100	

Algumas das especificações encontradas nos padrões de qualidade de biodiesel são baseadas nas especificações do óleo diesel de petróleo. Entretanto, nem todos os métodos aplicados para a especificação do óleo diesel de petróleo são adequados para avaliação da qualidade do biodiesel. Assim, para levar em consideração a natureza e o processo de produção do biodiesel, foi necessário a introdução de novas especificações, além daquelas aplicadas ao óleo diesel (CRUZ et al., 2007). A Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional (ANP, 2014). A especificação do biodiesel estabelecida pela Resolução ANP 45 / 2014 encontra-se no Anexo A (Tabela A.5).

2.2.2 Processos de Produção

Dentre as tecnologias empregadas na produção de biodiesel, a mais utilizada é a transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais. Na reação de transesterificação, um triglicerídeo reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 2.8). A rota de catálise alcalina é mais conhecida e é adotada em diversos países que produzem biodiesel. A produção de biodiesel, no Brasil, segue, em geral, a rota de transesterificação alcalina de triglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais) com metanol ou etanol em meio alcalino. Na Figura 2.9, é apresentado um diagrama de blocos do processo de transesterificação.

Figura 2.8 - Reação de transesterificação.



Fonte: (PARENTE, 2003).

Figura 2.9 - Diagrama de blocos do processo de transesterificação.

Em relação às matérias-primas, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídicos, podem ser transformados em biodiesel. As gorduras animais possuem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicerídicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. É necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, por meio de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. Este aspecto é importante, porque a água promove a reação de saponificação dos ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) ou dos próprios triglicerídeos, por meio de hidrólise básica. O sabão produzido reduz o rendimento dos ésteres e dificulta a separação do éster e da glicerina. Se água e ácidos graxos livres estão presentes na matéria-prima, a transesterificação catalisada por ácido pode ser usada (MA & HANNA, 1999). As especificidades do tratamento dependem da natureza e das condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

A reação de transesterificação é a etapa da conversão propriamente dita do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel. Após a reação de transesterificação, a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas.

A fase pesada contendo água e álcool é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado. Da mesma forma, mas, separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos. Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação. Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando, finalmente, o biodiesel.

A transesterificação alcalina exige o uso de excesso de álcool, que favorece o deslocamento da reação no sentido dos produtos. Em contra partida, esse excesso desfavorece a separação da glicerina, co-produto da reação química. Outros aspectos

operacionais importantes para a transesterificação alcalina são a baixa acidez livre do triglicerídeo e a ausência de umidade em toda a fase da reação química. Ambos os fatores favorecem a formação de sabões alcalinos altamente emulsificantes para o meio reacional.

2.2.3 Utilização

Desde a década de 90, tem crescido a utilização de biodiesel como combustível no mundo. A consolidação do conceito de desenvolvimento sustentável, a preocupação com o efeito estufa, a necessidade de fixação do homem no campo e a instabilidade política no Oriente Médio foram os principais fatores a imprimir avanços à produção e ao uso do biodiesel.

Estudos realizados pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (*Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO*) demonstram que os biocombustíveis forneceram, até 2006, 1 % da energia consumida no transporte, tendo previsão de alcançar 6 % em 2030. Em questões territoriais, significa que haveria um salto de 14 milhões de hectares utilizados em 2006 para, em média, 90 milhões de hectares em 2030, mantendo-se as condições atuais de cultivos e de tecnologias de produção (COTULA *et al.*, 2008).

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira com a publicação da Lei nº 11097, de 13 de setembro de 2005. Em janeiro de 2008, iniciou-se a obrigatoriedade da adição de 2 % em volume de biodiesel ao óleo diesel. Este percentual volumétrico foi aumentado em janeiro de 2010, para 5 % de biodiesel. Em 28 de maio de 2014, foi assinada a Medida Provisória 647, que eleva a adição obrigatória de biodiesel ao diesel, dos atuais 5 %, para 6 % (B6) a partir de 01 de julho de 2014 e 7 % (B7) a partir de 01 de novembro de 2014 (BRASIL, 2014). Esta mudança torna possível reduzir as importações de diesel em 1,2 bilhão de litros ao ano, além de fomentar o uso de novas matérias-primas.

A respeito da utilização do biodiesel em ambiente marítimo, cabem ser destacados os seguintes aspectos (MARAD, 2010):

 O biodiesel n\u00e3o deve ser utilizado em tanques de lastro devido \u00e0 sua tend\u00eancia para absorver umidade. O tanque de lastro \u00e9 respons\u00e1vel por manter a estabilidade do navio e se localiza na parte inferior do casco, abaixo da linha d'\u00e1gua. Esse tanque, usualmente, é repleto de água do mar ou combustível, utilizando-se o último quando se necessita aumentar a autonomia da embarcação.

- O biodiesel tem menor poder calorífico do que o óleo diesel, resultando no aumento do consumo de combustível.
- A ação solvente do biodiesel pode gerar resíduos e obstruir filtros, levando a uma maior frequência de manutenção.
- Problemas com a compatibilidade dos elastômeros com biodiesel podem danificar borrachas de vedação, mangueiras, juntas e selos, principalmente em embarcações antigas.
- O biodiesel não contém enxofre em sua composição e, assim, contribui para reduzir as emissões de SO_x.
- O biodiesel tende a apresentar problemas de baixa estabilidade à oxidação, fato que pode resultar em problemas de armazenagem por longos períodos, o que obriga o seu consumo mais rápido após o abastecimento.
- O armazenamento de biodiesel puro a baixas temperaturas pode causar entupimento de filtros, aditivos podem ser necessários para melhorar as condições de armazenagem e permitir seu uso em uma ampla variação de temperatura.

A Resolução ANP 52 / 2010 proíbe a adição de biodiesel em formulações de combustíveis marítimos, até que as condições técnico-operacionais para o uso seguro deste biocombustível sejam estabelecidas.

2.2.4 Propriedades

A Tabela 2.6 apresenta as propriedades do biodiesel especificadas na Resolução ANP 45 / 2014, que se encontra no Anexo A (Tabela A.5).

Tabela 2.6 - Propriedades do biodiesel

CARACTERÍSTICA	DESCRIÇÃO				
Aspecto	O biodiesel deve ter aspecto límpido e isento de impurezas.				
Massa específica	Pode indicar a presença de impurezas no biodiesel. Variando-se a massa específica, a massa de combustível injetada no motor variará, podendo afetar o consumo e desempenho do motor.				
Viscosidade cinemática	Influencia na etapa de nebulização nos bicos injetores, podendo ainda ser responsável por perda de potência do motor.				
Teor de água	A presença de água é indesejável, pois ela pode reagir com ésteres, convertendo-os em ácidos graxos livres, além de possibilitar o crescimento de microorganismos.				
Contaminação total	Pode ser originada por substâncias químicas, pesticidas, detritos, água e ácidos graxos livres de alta massa molar encontrados nas matérias-primas.				
Ponto de fulgor	Pode fornecer indicações a respeito do teor de álcool residual no biodiesel.				
Teor de éster	Especifica a quantidade mínima de ésteres de ácidos graxos. Quanto maior o teor de ésteres, maior a pureza do biodiesel.				
Cinzas sulfatadas	Indica a presença de metais provenientes do processo de produção. Os catalisadores contêm sais de Na ou K, com baixo ponto de fusão, podendo causar danos nas câmaras de combustão.				
Enxofre total	Indica possíveis contaminações, bem como arraste de catalisador ou de substâncias utilizadas para a neutralização durante o processo de produção.				
Sódio + Potássio	Elevados teores de Na e K podem ocasionar a formação de sabão e depósitos, causando erosão nos bicos injetores.				
Cálcio + Magnésio	Responsáveis pela formação de sabão no biodiesel. Podem ser oriundos de ácidos graxos de origem animal devido ao contato desses ácidos com compostos não-lipídicos.				
Fósforo	A presença de P pode ser oriunda do processo de refino incompleto dos fosfolipídios (gomas) originados dos óleos vegetais usados como matéria-prima.				
Corrosividade ao cobre	Este teste tem por finalidade monitorar a presença de ácidos graxos livres no biodiesel.				
Número de cetano	Tem influência direta na partida a frio do motor e no seu funcionamento.				
Ponto de entupimento de filtro a frio	Indica a temperatura em que se inicia a cristalização do produto, ocasião que pode gerar entupimento de filtros, dificuldade de escoamento e depósitos no tanque.				
Índice de acidez	Fornece indicação direta da presença de ácidos graxos livres e produtos de oxidação no biodiesel.				
Glicerol livre	Resulta da separação incompleta do éster e do glicerol obtidos pela reação de transesterificação e pode causar depósitos no sistema de combustão.				
Glicerol total	É a soma da glicerina livre com a glicerina associada. Teores elevados de glicerina total indicam reação incompleta de transesterificação e podem causar formação de depósitos.				
Monoacilglicerol Diacilglicerol Triacilglicerol	A presença desses compostos pode ocasionar a formação de depósitos e dificultar a separação de água emulsionada no biodiesel nos tanques de armazenamento.				
Metanol e/ou Etanol	Está relacionado à eficiência do processo de separação após a produção do biodiesel. A presença de álcool favorece a solubilização de água, potencializando a reação de hidrólise dos ésteres.				
Índice de iodo	Mede a quantidade total de insaturações dos ésteres no biodiesel. Quanto maior a quantidade de insaturações, maior a tendência de degradação do biodiesel.				
Estabilidade à oxidação	Esta propriedade será discutida no item 2.2.5.				

2.2.5 Estabilidade do Biodiesel

Os principais fatores que aceleram o processo de degradação do biodiesel são: exposição ao ar, luz, umidade, calor, crescimento microbiológico, condições de estocagem e presença de metais (MURTA VALLE *et al.*, 2014). A degradação do biodiesel causa mudanças em sua composição e, consequentemente, em suas propriedades (PULLEN & SAEED, 2012).

A instabilidade pode trazer sérios problemas na utilização do biodiesel. Os produtos da oxidação do biodiesel, tais como, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos de pequena cadeia, gomas insolúveis, sedimentos e compostos poliméricos, podem causar entupimento de filtros de combustível e bicos injetores, formação de depósito na câmara de combustão e em outros componentes do sistema de combustível, além do ambiente corrosivo promovido pelos ácidos (YANG *et al.*, 2013b). A deterioração do biodiesel pode acarretar alterações nas emissões de escape, aumento na taxa de consumo de combustível, além de afetar o desempenho de bombas de combustível e bicos injetores, devido ao aumento do desgaste (DWIVEDI & SHARMA, 2014).

Como o diesel é mais estável do que o biodiesel, misturas de diesel e biodiesel apresentam estabilidade superior à do biodiesel puro. A mistura contendo biodiesel terá a mesma tendência de estabilidade que o biodiesel puro, e a estabilidade da mistura será diretamente relacionada ao percentual de biodiesel contido na formulação (YAAKOB *et al.*, 2014). Além disso, o enxofre presente no diesel pode atuar como inibidor de degradação oxidativa do biodiesel (PULLEN & SAEED, 2014).

O biodiesel é composto por ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados. Uma vez que compostos insaturados são quimicamente mais reativos, este combustível é mais instável do que o óleo diesel (SERRANO *et al.*, 2014). O grau de insaturação depende da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel. Quanto maior o número de ligações duplas, maior é a suscetibilidade à oxidação (SHAHABUDDIN *et al.*, 2012).

Os metais podem atuar como catalisadores do processo de oxidação e degradação do biodiesel. Além da formação de peróxidos, pode haver a geração de produtos secundários de oxidação, tais como ácidos, aldeídos e polímeros (AQUINO *et al.*, 2012). Íons metálicos atuam na etapa de iniciação, gerando radicais livres e promovendo a formação de radicais peróxidos, que irão reagir e promover o processo de oxidação. A

contaminação por metais pode acarretar redução do período de indução e aumento do teor de água, estas consequências foram observadas com maior intensidade em amostras expostas ao cobre, em comparação com outros metais (JAKERIA *et al.*, 2014).

O biodiesel possui natureza higroscópica. A presença de água no biodiesel pode deteriorar a sua qualidade, diminuindo o seu poder calorífico, além de causar corrosão de superfícies metálicas e o desenvolvimento de colônias de microorganismos que podem entupir o sistema de combustível (YANG et al., 2014). A hidrólise de ésteres altera a composição do biodiesel, bem como suas demais propriedades. A presença de água pode facilitar não somente a corrosão química, mas também a corrosão microbiológica. Uma vez que a presença de água favorece o crescimento microbiológico, o biodiesel pode ser degradado por fungos e bactérias. Estudos apontam que a biodegradação do biodiesel e suas misturas ocorre mais rapidamente do que no caso do óleo diesel puro (JAKERIA et al., 2014).

O uso de antioxidantes é um recurso fundamental, não somente para o biodiesel puro, mas também na utilização de suas misturas. Os antioxidantes atuam no retardo do processo de oxidação, aumentando o período de indução do biodiesel. A ação de cada antioxidante difere de acordo com a matéria-prima utilizada na produção do biodiesel, concentração do antioxidante, condições de estocagem e percentual de biodiesel utilizado (no caso de misturas) (FOCKE et al., 2012, SERRANO et al., 2013b, FATTAH et al., 2014). Dois tipos de antioxidantes são geralmente conhecidos: quebradores de cadeia e decompositores de hidroperóxidos. Dentre os antioxidantes quebradores de cadeia, os mais comuns são compostos fenólicos e aminas. A maior parte dos estudos de estabilidade do biodiesel está relacionada ao uso de antioxidantes fenólicos. O antioxidante contém um átomo de hidrogênio que é facilmente removido por um radical peróxido. O radical livre resultante é estável, ou reage para formar uma molécula estável que é mais resistente ao processo de oxidação. Assim, o antioxidante interrompe a reação em cadeia de oxidação, a fim de melhorar a estabilidade (JAIN & SHARMA, 2014).

Dentre os tipos de estabilidade mais comumente citados na literatura, destacam-se a estabilidade à oxidação, estabilidade à estocagem e estabilidade térmica.

• Estabilidade à oxidação

A estabilidade à oxidação do biodiesel é um dos principais fatores utilizados para avaliar sua qualidade, permitindo a sua comercialização e assegurando um maior período para que o biodiesel possa ser mantido armazenado antes de se tornar inadequado ao uso (MURTA VALLE *et al.*, 2014).

A oxidação do biodiesel pode ocorrer através de dois mecanismos, auto-oxidação e foto-oxidação. No entanto, o segundo mecanismo, que requer a exposição à luz ultravioleta e presença de um agente fotossensibilizador, tem chances muito menores de contribuição na degradação do biodiesel (LAPUERTA *et al.*, 2012).

O processo de auto-oxidação é o principal responsável pela oxidação do biodiesel (YAAKOB et al., 2014). Este processo ocorre quando o biodiesel é exposto e reage com oxigênio, sendo acelerado por temperaturas elevadas. Quando o biodiesel é exposto ao oxigênio, este se liga ao carbono bis-alílico adjacente à ligação dupla, iniciando as reações em cadeia de auto-oxidação e formação de peróxidos. Desta forma, a presença de insaturações e oxigênio é o principal fator que leva à auto-oxidação do biodiesel (JAKERIA et al., 2014). Os principais produtos são hidroperóxidos e radicais livres, que irão sustentar o processo. Outras reações são desencadeadas para formar polímeros, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos de pequena cadeia, dentre outros (LAPUERTA et al., 2012).

A degradação oxidativa pode ocorrer quando o biodiesel é mantido no tanque de estocagem, ou mesmo quando circulado pelo sistema de combustível do motor, ou ainda quando o biodiesel estiver presente como um contaminante dentro do sistema de lubrificação do motor (se ocorrer diluição do óleo lubrificante com combustível não queimado), (PULLEN & SAEED, 2014). A degradação do biodiesel por auto-oxidação pode causar alterações significativas nas suas propriedades, incluindo ponto de fulgor, teor de éster, teor de contaminantes, poder calorífico, número de cetano, índice de acidez, viscosidade cinemática e densidade. Mudanças em tais propriedades e também na coloração, de amarelo para marrom, podem sinalizar o progresso do processo de oxidação (CANHA et al., 2012).

A modelagem da estabilidade à oxidação do biodiesel é complexa porque há muitos fatores envolvidos que podem influenciar esta propriedade, tais como, composição dos ácidos graxos (posição das insaturações, massa molar), impurezas

(metais, ácidos graxos livres, aditivos e antioxidantes, água), parâmetros físicos (massa da amostra, agitação, viscosidade, temperatura, luz e exposição ao ar), bem como o grau de envelhecimento inicial da amostra (PULLEN & SAEED, 2014).

A oxidação é acelerada pela presença de metais (por exemplo, zinco e cobre) que podem estar presentes no sistema de combustível do motor. O álcool utilizado na produção do biodiesel também impacta a estabilidade. Um estudo comparativo utilizando as metodologias Rancimat (EN 14112), PetroOXY (ASTM D7545) e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada de baixa pressão (*low-PDSC*) verificou que a estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de soja, sob as mesmas condições de teste, é maior do que a do biodiesel metílico de soja (MURTA VALLE *et al.*, 2014). No entanto, o oposto foi encontrado para o biodiesel produzido a partir de girassol. Atualmente, não há nenhuma indicação clara de que há diferença de estabilidade oxidativa entre os ésteres metílicos e etílicos (PULLEN & SAEED, 2014).

Estabilidade à estocagem

A estabilidade à estocagem é a capacidade do combustível resistir a mudanças em suas propriedades físico-químicas devido à sua interação com o ambiente. A estabilidade à estocagem do biodiesel é afetada por uma série de fatores, a qual inclui a composição do combustível e as condições sob as quais o mesmo está armazenado, tais como: exposição ao ar, luz, água, contaminantes metálicos e temperatura (YANG et al., 2013a, SERRANO et al., 2013a). A alteração composicional é a principal preocupação no que tange à estabilidade à estocagem do biodiesel. O índice de iodo (grau de insaturação) e o período de indução diminuem à medida em que é maior o tempo de estocagem, confirmando que a degradação do biodiesel está diretamente relacionada ao seu grau de insaturação (CHRISTENSEN & MCCORMICK, 2014, BECK et al., 2014)

Estabilidade térmica

A estabilidade térmica representa a tendência de um combustível produzir insolúveis, quando exposto a condições de elevada temperatura (JAIN & SHARMA, 2012). A estabilidade térmica está relacionada com o aumento da taxa de oxidação a elevadas temperaturas, que também leva à formação de sedimentos insolúveis (DWIVEDI *et al.,* 2014). Os ésteres metílicos de ácidos graxos iniciam o processo de isomerização, formando uma estrutura conjugada mais estável, em seguida uma molécula de ciclohexeno é formada

pela reação de uma olefina de uma cadeia de ácido graxo com uma estrutura de duas duplas conjugadas presente em outra cadeia de ácido graxo, conforme a chamada reação de Diels Alder (JAKERIA *et al.*, 2014).

Uma série de técnicas têm sido implementadas para a determinação da estabilidade do biodiesel. A metodologia a ser utilizada depende, principalmente, da natureza da estabilidade, incluindo estabilidade oxidativa, térmica e à estocagem. As técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial sob pressão são exemplos de análises utilizadas para determinar a estabilidade térmica. Para determinar a estabilidade à estocagem, as metodologias ASTM D4625 e ASTM D5304 são utilizadas.

O Método do Oxigênio Ativo (*Active Oxygen Method*), ASTM D2274, ASTM D3241, EN 14112 (Rancimat) e ASTM D5483 são as metodologias comumente usadas para determinar a estabilidade à oxidação do biodiesel. Diversos pesquisadores compararam diferentes metodologias e a conclusão foi que o teste ASTM D2274, que determina a quantidade de insolúveis totais, e o teste Rancimat, cujo parâmetro é o período de indução, são os mais utilizados e que geram melhores resultados (YAAKOB *et al.*, 2014).

A Resolução ANP 45 / 2014 especifica a estabilidade à oxidação a 110 °C, determinada pelos métodos EN 14112 e EN 15751 (ANP, 2014). No caso de misturas de diesel e biodiesel, a Resolução ANP 50 / 2013, que regulamenta as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, especifica a estabilidade à oxidação de acordo com os métodos ASTM D2274 e ASTM D5304 (ANP, 2013).

2.3 ESTABILIDADE DE COMBUSTÍVEIS MARÍTIMOS

2.3.1 Considerações Iniciais

A estabilidade de óleos combustíveis está correlacionada à deposição de asfaltenos (SINGH *et al.*, 1991). O processamento de petróleos cada vez mais pesados e o consequente aumento da severidade dos processos de refino conduzem a uma diminuição na qualidade das correntes utilizadas na produção de óleo combustível industrial e marítimo (*bunker*), com um aumento do teor de asfaltenos nesses produtos.

A estabilidade do óleo *bunker* pode ser definida como a capacidade de manter os asfaltenos em suspensão nas condições de armazenagem e uso. Dentre os fatores que influenciam a estabilidade do óleo *bunker*, podem ser citados: composição, tempo de estocagem, temperatura, nível de exposição ao oxigênio e presença de água e sólidos.

A instabilidade/incompatibilidade de combustíveis marítimos residuais é caracterizada pela separação de fases, que usualmente têm uma ou mais das seguintes formas:

- precipitação de partículas carbônicas ou impurezas inorgânicas, insolúveis em solventes aromáticos;
 - separação de ceras (parafinas);
 - precipitação de produtos de oxidação ou polimerização;
 - precipitação de asfaltenos;
 - aumento da viscosidade durante a estocagem.

Os problemas causados pela instabilidade ou incompatibilidade incluem (CALDAS,1997):

- formação de borra no fundo dos tanques de armazenamento;
- formação de resíduo de carbono;
- aumento da emissão de particulados;
- entupimento dos bicos dos queimadores de óleo;
- perda da troca térmica dos trocadores de calor;
- depósitos aderentes na zona de convecção;
- entupimento das linhas de transferência;
- afeta negativamente a nebulização e a combustão nos queimadores, podendo levar à combustão incompleta;
 - pode influenciar no tempo e na velocidade de combustão.

A Figura 2.10 apresenta o resultado da deposição de asfaltenos na centrífuga de um navio, em consequência da instabilidade do óleo *bunker*.



Fonte: (PRADA JR & STOR, 2011).

Figura 2.10 - Deposição de asfaltenos na centrífuga de um navio.

2.3.2 Estabilidade

A estabilidade do óleo *bunker* pode ser avaliada sob três diferentes aspectos: estabilidade de armazenamento, estabilidade de mistura e estabilidade térmica.

A estabilidade de armazenamento depende da dimensão do tanque, com a formação de borra diminuindo à medida em que a razão entre o volume do tanque e sua área superficial aumenta (SAKAI et al., 2001). O aumento de viscosidade durante a estocagem indica que ocorreu uma mudança nas propriedades originais do combustível e esta taxa de aumento pode ser considerada como uma estimativa para o grau de instabilidade do óleo. Este aumento ocorre devido à formação de produtos de degradação que permanecem em solução. Se as características químicas do combustível são favoráveis à dissolução dos produtos de degradação, a viscosidade do óleo bunker aumenta, mas não ocorre a formação de borra ou depósito, e por isto este combustível poderá ser considerado estável (MUSHRUSH & SPEIGHT, 1995).

É importante ressaltar que gomas solúveis e insolúveis formadas durante o envelhecimento acelerado e/ou a temperatura ambiente do óleo diesel não contêm os mesmos tipos de compostos do que no caso do óleo *bunker*. Os compostos polares, principalmente nitrogenados, podem conferir instabilidade a um combustível estável. A diferença entre os teores de água e sedimentos antes e depois de um processo de oxidação acelerada pode ser empregada para predizer a estabilidade à estocagem de óleos combustíveis marítimos (SINGH *et al.*, 1991).

A estabilidade térmica está relacionada ao potencial de coqueificação. Quando o óleo combustível marítimo residual é aquecido e armazenado por um longo período, pode haver formação de borra, ainda que o óleo tenha sido avaliado como estável quando recebido. Quando a temperatura de armazenagem de óleo *bunker* aumenta (até cerca de 60 °C), o processo de oxidação é acelerado. Por conseguinte, o armazenamento durante longos períodos em elevadas temperaturas não é recomendado (CLASS NK, 2008). O resfriamento do óleo *bunker* pode provocar a cristalização das parafinas e consequente separação de fases e, finalmente, aumentar a quantidade de borra formada.

O resíduo de carbono é uma indicação da tendência do combustível a formar coque no processo de combustão. O grau de coqueificação do óleo combustível marítimo varia de acordo com o tipo de material. Peças metálicas formadas de ferro, cobre e alumínio foram imersas em óleo combustível marítimo e aquecidas a 130 °C. Utilizando um microscópio eletrônico de varredura e um microanalisador de raios-X, verificou-se que a facilidade de coqueificação decrescia na seguinte ordem: ferro >> cobre> alumínio (SAKAI et al., 2001).

2.3.3 Compatibilidade

A incompatibilidade é observada quando dois ou mais óleos combustíveis com diferentes características químicas (polares e apolares, ou parafínicos e aromáticos) são misturados. Há a formação de sedimentos devido à precipitação dos asfaltenos e formação de borra orgânica. Mesmo as correntes estáveis podem gerar, em mistura, deposição de asfaltenos.

Os requisitos de especificação do óleo *bunker* são obtidos pela mistura (*blending*) de correntes residuais obtidos do fundo da torre de destilação atmosférica ou a vácuo com diluentes. O efeito da composição química do diluente é de grande importância no que tange à estabilidade/compatibilidade do óleo. Quando a corrente residual contém alto teor de alfaltenos e é misturada com diluentes com insuficiente reserva aromática, problemas de incompatibilidade podem ser esperados (MUSHRUSH & SPEIGHT, 1995).

Problemas de incompatibilidade podem ser causados por diferenças de reservas de estabilidade dos combustíveis envolvidos. Se o nível de estabilidade do óleo *bunker* é baixo, pode haver dificuldades ao se fazer a mistura com um combustível mais parafínico, de baixo teor de enxofre e, como consequência, pode haver deposição de asfaltenos, causando entupimento de filtros e linhas (ABS, 2010). Isto pode ser minimizado através de uma

avaliação de compatibilidade, utilizando a metodologia ASTM D4740, ou ainda efetuando a compra de combustíveis destilados e residuais oriundos da mesma refinaria. Se, quando volumes iguais de uma amostra a ser carregada e uma outra já estocada são misturados, a incompatibilidade for indicada pela presença de sólidos em suspensão, deve-se evitar a mistura desses combustíveis, descarregando um deles em instalações portuárias ou, mais preferível, utilizar aditivos inibidores, e efetuar a mistura a uma proporção de até 80:20. (ADAMKIEWICZ & DRZEWIENIECKI, 2011).

Misturar combustíveis marítimos pode acarretar problemas de incompatibilidade, principalmente, quando a mistura é feita entre combustíveis residuais e destilados de baixo teor de enxofre. A incompatibilidade leva à uma série de consequências graves, tais como: entupimento dos filtros de combustível e separadores, parada de bombas de injeção de combustível, perda de energia ou ainda desligamento do sistema de propulsão, colocando o navio em risco (CIMAC, 2004, STARCREST, 2005).

No caso do óleo *bunker* de baixo teor de enxofre (LSHFO – *Low Sulphur Heavy Fuel Oil*), se o combustível for produzido em uma unidade de dessulfuração, a sua aromaticidade pode ser reduzida, o que pode resultar em menor estabilidade. Além disso, problemas de incompatibilidade podem ocorrer quando houver mistura com óleo *bunker* regular durante a troca de combustível. Além disso, quando o LSHFO é carregado para uso em uma área de controle de emissões (ECA), é exigido pelo Anexo VI da Convenção MARPOL que este combustível seja armazenado e purificado, separadamente, do óleo *bunker* regular. Isso pode exigir mudanças de tubulação no sistema de transferência de combustível e purificação (ADAMKIEWICZ & DRZEWIENIECKI, 2011).

A mistura de biocombustíveis com combustíveis marítimos destilados ou residuais é viável do ponto de vista técnico. No entanto, a compatibilidade deve ser verificada (KOLWZAN et al., 2012, IMO, 2009). Deve notar-se que, embora muitos dos desafios técnicos ligados ao biocombustíveis possam parecer triviais, as consequências podem ser a parada do motor, o que pode ser mais crítico no que tange à segurança do navio do que, por exemplo, no caso de um carro ou de uma fonte estacionária de combustão. A Tabela 2.7 apresenta uma comparação entre valores médios de propriedades de óleos vegetais, biodiesel, diesel automotivo, diesel marítimo e óleo bunker (KOŁWZAN & NAREWSKI, 2012).

Tabela 2.7 - Comparação de propriedades de combustíveis

Característica	Óleo vegetal tratado	Biodiesel EN 14214	Óleo diesel automotivo EN 590	Óleo diesel marítimo ISO 8217	Óleo <i>bunker</i> ISO 8217
Massa específica a 15 °C, kg/m³	920 - 960	860 - 900	820 - 845	<900	991 - 1010
Viscosidade a 40 °C / 50 °C, mm²/s	30 - 40	3,5 - 5	2 - 4,5	<11	<700
Ponto de fulgor, °C	>60	>101	>55	>60	>60
Número de cetano	>40	>51	>51	>35	-
Teor de cinzas, % massa	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,1
Teor de agua, mg/kg	<500	<500	<200	<3000	<5000
Número de acidez total, mg KOH/g	<4	<0,5	-	<0,5	<2,5
Teor de enxofre, mg/kg	<10	<10	<10	<20000	<35000
Poder calorífico, MJ/kg	37	37,5	43	42	40

O uso de óleos vegetais como aditivos inibidores da deposição de asfaltenos foi avaliado. Verificou-se que o uso de bioaditivos contendo grupamentos -COOH e -OH podem promover um aumento de estabilidade do óleo bruto. A redução da estabilidade do óleo pode ocorrer mediante a utilização de certos aditivos contendo grupamentos polares em sua estrutura, o que facilita a formação de ligações entre os agregados de asfaltenos. Em um estudo comparativo entre os óleos vegetais de girassol, canola e mamona, como inibidores potenciais de floculação, verificou-se que o óleo de mamona apresentou melhor desempenho. Isto pode ser explicado pela composição de ácidos graxos presentes no óleo de mamona: 80 % a 90 % de ácido ricinoleico, que contém um grupo -OH na cadeia. Assim, o óleo de mamona, ao contrário de outros óleos vegetais, que não contêm átomos de hidrogênio ligados a átomos eletronegativos, é capaz de formar ligações de hidrogênio com átomos eletronegativos presentes nos asfaltenos e reagir através do mecanismo de reação ácido-base. As razões para a alta eficácia de óleo de mamona são, além da presença de hidroxila na molécula, a sua elevada viscosidade e, consequentemente, maior viscosidade do meio de dispersão do que quando outros aditivos são utilizados, dificultando o processo de agregação (TUMANYAN et al., 2014b).

2.3.4 Asfaltenos

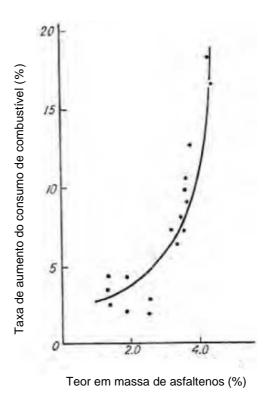
O teor em massa de asfaltenos em óleos combustíveis marítimos residuais geralmente encontra-se na faixa de 1 % a 12 %, mas, problemas em amostras com teores superiores a 15 % têm sido relatados (CLASS NK, 2008).

Asfaltenos afetam a lubricidade e a qualidade de ignição e combustão do óleo *bunker*. Um teor elevado de asfaltenos pode provocar o engripamento da bomba de combustível em casos extremos. Além disso, combustíveis com teores elevados de asfaltenos tendem a se emulsificar com água. Existe uma dependência entre o retardo de ignição e a formação de coque em óleos combustíveis devido à presença de asfaltenos. Geralmente, o teor de asfaltenos é proporcional ao teor de resíduo de carbono (VILLASENOR & GARCIA,1999).

O consumo de combustível em motores diesel depende do teor mássico de asfaltenos da carga, conforme Figura 2.11. Quando o teor de asfaltenos é elevado, os seguintes problemas podem ocorrer (CLASS NK, 2008):

- o tempo de combustão aumenta, a chama se aproxima excessivamente da parede do cilindro, o filme lubrificante é destruído ou se torna muito fino;
- como a combustibilidade é menor, maior percentual de carbono n\u00e3o queimado e fuligem;
- desgaste excessivo dos anéis de pistão e camisa do cilindro;
- aumento de depósitos nos bicos injetores e na câmara de combustão;
- maior atraso de ignição;
- falhas no sistema de injeção de combustível (bomba e válvulas);
- danos ao sistema de gases de exaustão e surge do turbocompressor.

Mesmo em baixas concentrações, os asfaltenos podem se agregar e precipitar, causando grandes danos na indústria do petróleo. Por exemplo, a deposição de asfaltenos foi identificada em vários campos de Abu Dabi, onde o teor mássico de asfaltenos fica em torno de 0,1 %. Por outro lado, o petróleo do campo Boscan, na Venezuela, tem mais de 17 % de asfaltenos e não enfrenta quaisquer problemas operacionais (PUNNAPALA, 2012). Aditivos dispersantes de asfaltenos podem ser utilizados na prevenção de problemas de instabilidade (CLASS NK, 2008).



Fonte: (CLASS NK, 2008).

Figura 2.11 - Taxa de aumento do consumo de combustível x Teor em massa de asfaltenos.

O real mecanismo de aglomeração, floculação e precipitação de asfaltenos ainda não foi completamente compreendido devido, principalmente, à sua complexidade (CHAMKALANI *et al.*, 2012).

Os asfaltenos são macromoléculas muito complexas contendo anéis aromáticos condensados, cadeias alifáticas e heteroátomos (SILVA et al., 2013). A fração do petróleo denominada asfaltenos foi definida por Nellensteyn em 1923 como uma fração insolúvel em hidrocarbonetos parafínicos de baixo ponto de ebulição, mas, solúvel em tetracloreto de carbono e benzeno. Em 1940, Pfeiffer e Saal definiram os asfaltenos como uma fração insolúvel em n-heptano, mas, solúvel em tolueno (QUINTERO, 2009).

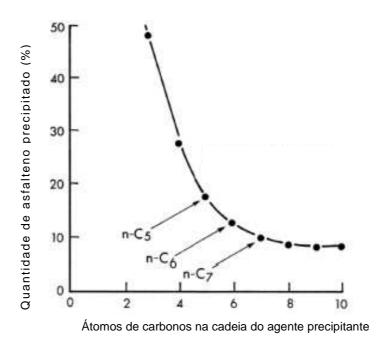
Atualmente, os asfaltenos possuem uma delimitação ampla, estabelecida por aspectos de solubilidade, sendo definidos como os compostos insolúveis em solventes solúveis solventes alifáticos е em aromáticos (como tolueno ou benzeno). Consequentemente, um grande número de estruturas orgânicas pode ser englobado nesta definição. Os agentes precipitadores, geralmente utilizados, são n-pentano e n-heptano. Apesar de os asfaltenos serem, tradicionalmente, determinados desta maneira, o mecanismo de precipitação ainda não foi esclarecido (BELHAJ et al., 2013, BARTLE et al., 2013, HOEPFNER et al., 2013).

Os asfaltenos são moléculas maiores e mais polares do que as demais presentes no óleo combustível marítimo, uma vez que possuem maior concentração de heteroátomos com maior grau de substituição alquílica (mais de 50 % em alguns casos). Moléculas típicas de asfaltenos são compostas de núcleos poliaromáticos ligados a anéis naftênicos e cadeias laterais alifáticas, tendo relação H/C em torno de 1,14 a 1,16 (WAILER *et al.*, 1989).

Heteroátomos como oxigênio (0,3 % a 4,9 %), enxofre (0,3 % a 10,3 %) e nitrogênio (0,6 % a 3,3 %) compreendem vários grupos polares, tais como aldeídos, alcoóis, carbonilas, ácidos carboxílicos, aminas, amidas na estrutura molecular dos asfaltenos. O teor de heteroátomos está diretamente ligado à polaridade dos asfaltenos, que são compostos, em média, por 1 % a 10 % em massa de heteroátomos. O enxofre é, usualmente, o heteroátomo de maior concentração (QUINTERO, 2009). Parte do enxofre é tiofênico, também inserido dentro do núcleo hidrocarboneto policíclico aromático e o oxigênio, em menor teor, aparece em diferentes grupos, mais comumente, em estruturas fenólicas. Já o nitrogênio é inteiramente inserido dentro do núcleo hidrocarboneto policíclico aromático, em estruturas pirrólicas e, em menor quantidade, em estruturas piridínicas (MULLINS, 2010). Os asfaltenos contêm traços de metais, tais como níquel, vanádio e ferro (BALOU, 2014, PUNNAPALA, 2012).

A massa molecular dos asfaltenos depende de uma série de fatores, como o tipo de óleo e sua procedência, da metodologia e do solvente empregado em sua precipitação. Verifica-se que a massa molecular dos asfaltenos varia entre 500 e 5000 kg/kmol, com o valor mais provável entre 500 e 1000 kg/kmol (QUINTERO, 2009, ALBUQUERQUE *et al.*, 2005).

O uso de diferentes agentes precipitadores gera diferentes rendimentos de asfaltenos com massas moleculares médias distintas. Asfaltenos precipitados com n-heptano possuem cadeias maiores, mais aromáticas e com mais heteroátomos do que asfaltenos extraídos com n-pentano. O uso de n-pentano precipita cerca de 50 % em massa a mais de asfaltenos do que quando se usa n-heptano (WAILER *et al.*, 1989). As propriedades (por exemplo, aromaticidade, massa molar e polaridade) de asfaltenos dependem do comprimento da cadeia do agente precipitante utilizado em sua definição. Por este motivo, os asfaltenos podem ser designados acrescidos do agente precipitante utilizado, tais como n-pentano ou n-heptano. A Figura 2.12 apresenta a variação da quantidade de asfalteno precipitada com o aumento do número de átomos de carbonos presente na cadeia do agente precipitador (BALOU, 2014).



Fonte: (BALOU, 2014).

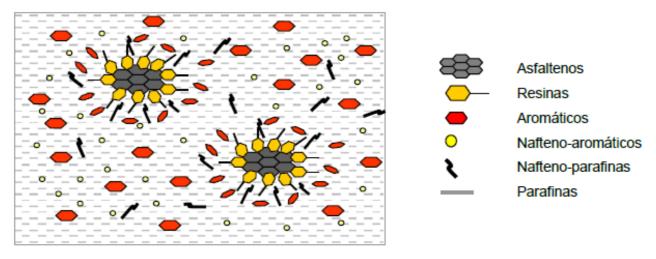
Figura 2.12 - Asfalteno como função do número de carbonos do agente precipitador.

A maior parte dos estudos está de acordo de que os asfaltenos são compostos de estruturas aromáticas, entretanto, existe controvérsia a respeito da forma de agrupamento e o número destas estruturas. A estrutura química definida dos asfaltenos ainda não foi completamente elucidada.

O modelo Pfeiffer e Saal (1940) sugere que os asfaltenos coexistem e interagem com macromoléculas presentes no meio, tais como as resinas, e formam um núcleo de micelas estabilizadas, em um processo denominado peptização. Este processo ocorre devido à elevada dispersividade dos asfaltenos, o que garante o início da formação de nanoagregados de asfaltenos a partir das frações moleculares menos solúveis. Por outro lado, as formas mais solúveis (resinas) asseguram o crescimento de nanoagregados, gerando suspensões coloidais estáveis (SILVA et al., 2013). Os asfaltenos estariam no centro dos colóides e a aromaticidade e a massa molecular decresceriam continuamente a partir do centro, em direção à superfície da micela. Este modelo supõe que as resinas têm maior polaridade do que o resto do meio dispersante e são facilmente adsorvidas na superfície dos colóides (QUINTERO, 2009).

O grau de peptização dos asfaltenos é uma estimativa da estabilidade do óleo combustível. Altos valores de peptização indicam um combustível de alta estabilidade. Nesta situação, a capacidade de peptização da fase intermicelar é alta o suficiente para assegurar a peptização suficiente das micelas, evitando a precipitação dos asfaltenos. A mistura de resíduos e diluentes com alta aromaticidade mantém as micelas de asfaltenos em um estado peptizado. O equilíbrio deste sistema pode ser facilmente perturbado por mudanças de temperatura ou por meio de misturas com diluentes menos aromáticos. O estado de peptização das micelas de asfaltenos torna-se prejudicado e a floculação é iniciada (MUSHRUSH & SPEIGHT, 1995).

A Figura 2.13 mostra, de maneira esquemática, como as resinas proporcionam a peptização dos asfaltenos, mantendo-os em suspensão. A dessorção dos asfaltenos ocorre quando há solubilização das resinas, que atuam como agentes dispersantes, em alcanos (compostos alifáticos). Tais compostos solubilizam as resinas, alterando sua polaridade e, consequentemente, provocam a floculação dos asfaltenos (PFEIFFER & SAAL, 1940).



Fonte: (PFEIFFER & SAAL,1940).

Figura 2.13 - Peptização dos asfaltenos conforme modelo Pfeiffer e Saal.

Nas últimas duas décadas, o modelo proposto por Pfeiffer e Saal (1940) tem sido questionado porque, até o momento, não foi possível demonstrar de forma conclusiva que as resinas são responsáveis pela dispersão dos asfaltenos no óleo. Alguns autores têm estudado e medido interações tipo "van der Waals" entre moléculas de asfaltenos e resinas, verificando que estes agregados não podem ser definidos como "micelas" e sim como agregados rígidos com espaços entre eles, que podem ser preenchidos por moléculas mais leves (MURGICH & ARAY, 1996).

Segundo o modelo proposto por Yen (1960), as resinas seriam substâncias não tão pesadas ou polares quanto os asfaltenos, nem teriam propensão a agregação, mas, proporcionariam uma espécie de peptização dos asfaltenos, mantendo-os suspensos. Estes complexos asfaltenos-resinas teriam por sua vez uma concentração crítica, acima da qual formariam agregados ainda maiores (ALBUQUERQUE *et al.*, 2005).

O modelo de Yen modificado, também conhecido como "modelo Yen-Mullins", é um modelo mais específico da estrutura molecular e coloidal dos asfaltenos. Segundo este modelo, a arquitetura molecular predominante dos asfaltenos consiste em um único grande núcleo constituído por um hidrocarboneto policíclico aromático com substituintes ramificados, lineares ou cíclicos. Estas moléculas podem formar nanoagregados asfaltênicos com um aglomerado desordenado de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os nanoagregados possuem pequenos números de agregação (<10) e sua periferia é dominada por substituintes alcanos. Estes nanoagregados podem formar grupos não muito maiores do que os próprios nanoagregados, com cerca de oito nanoagregados em cada grupo. A Figura 2.14 apresenta a proposta do modelo de Yen modificado (MULLINS, 2010).



Fonte: (MULLINS, 2010).

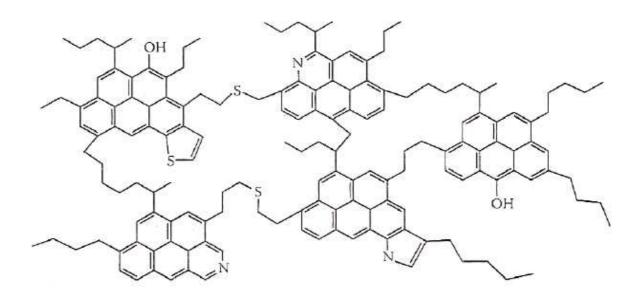
Figura 2.14 - Modelo de Yen modificado.

O modelo de Yen modificado propõe, basicamente, dois tipos de estrutura: tipo "arquipélago", onde os anéis aromáticos encontram-se agrupados em pequenas ilhas (monômeros individuais de grupos policondensados com cinco a sete anéis aromáticos) unidas por cadeias laterais alifáticas, que podem conter pontes polares formadas por heteroátomos. O segundo tipo de estrutura é denominado "ilha", estrutura monomérica em que os anéis aromáticos formam um núcleo aromático (composto por seis ou mais anéis aromáticos ligados entre si) contendo substituições alquílicas e naftênicas e podendo conter heteroátomos. As Figuras 2.15 e 2.16 apresentam exemplos de arquitetura molecular modelo "ilha" e "arquipélago", respectivamente (MULLINS, 2010).

Em estudos de modelagem molecular em estruturas tipo "ilha" e "arquipélago", verificou-se que estruturas de asfaltenos tipo "arquipélago" apresentaram menor tendência à associação do que estruturas tipo "ilha" (SILVA, 2005). A massa molar do asfalteno é cerca de 750 kg/kmol e a arquitetura molecular "ilha" é dominante, com um sistema de anel aromático por molécula (MULLINS *et al.*, 2012).

Fonte: (MULLINS, 2010).

Figura 2.15 - Arquitetura molecular modelo "ilha".



Fonte: (MULLINS, 2010).

Figura 2.16 - Arquitetura molecular modelo "arquipélago".

O papel das resinas na estabilidade dos asfaltenos é ainda pouco conhecido. A teoria da "resina peptizante" tem sido adotada, no entanto, carece de uma análise mais minuciosa. O modelo Yen modificado não considera a interação dos asfaltenos com as resinas. Assim, a visão clássica da "resina peptizante" para nanoagregados de asfaltenos é incompatível com este modelo (MULLINS, 2010). Muitas técnicas mostram asfaltenos em suspensão em tolueno sem resinas, indicando que estas não seriam necessárias para a estabilização de partículas coloidais de asfaltenos em sistemas orgânicos. Além disso, qualquer papel estabilizador das resinas é improvável de envolver a polaridade, porque as resinas apresentam muito menos carga do que os asfaltenos (MULLINS, 2011).

A definição de asfaltenos e resinas depende do solvente usado para identificar os asfaltenos, podendo uma mesma fração ser identificada como resinas mais pesadas ou asfaltenos mais leves. Consequentemente, a interação entre asfalteno e resina depende da definição exata utilizada para identificar os asfaltenos. Resultados de microcalorimetria indicam que há interação entre resina e asfalteno e que a força da interação é 2 kJ/mol a 4 kJ/mol, sendo comparável com a interação entre moléculas de asfalteno. Há evidentemente alguma interação asfalteno-resina. No entanto, esta interação não está devidamente enquadrada dentro de um modelo de micelas, e os correspondentes modelos de resinas estabilizando nanoagregados de asfaltenos não correspondem à realidade (MULLINS, 2010).

Foi realizado um estudo para investigar a interação entre asfaltenos (em soluções de tolueno) e resinas (em soluções de n-heptano). Os resultados indicaram que a precipitação de asfaltenos ocorre com a redução na concentração de resina, confirmando que resinas podem adsorver em asfaltenos, mas, não evitam a sua floculação e precipitação. Além disso, resultados de microcalorimetria isotérmica sugerem que resinas e asfaltenos interagem por (relativamente fracas) forças de van der Waals, com entalpia de interação em torno de 3 kJ/mol a 5 kJ/mol (MARQUES et al., 2012).

Uma das principais diferenças entre resinas e asfaltenos é que os asfaltenos são insolúveis em excesso de n-heptano (ou n-pentano) ao passo que as resinas são miscíveis em n-heptano (ou n-pentano). As resinas possuem estrutura similar aos asfaltenos, mas apresentam menor massa molar (<1000 kg/kmol) (CHAMKALANI, 2012). Em termos de composição química, os asfaltenos apresentam maiores razões C/H e maiores teores de heteroátomos, em comparação com as resinas (MARQUES *et al.*, 2012).

Qualquer perturbação desfavorável no equilíbrio entre as frações parafínicas e aromáticas pode induzir à precipitação de asfaltenos. Por exemplo, a adição de um solvente parafínico numa solução que contenha asfaltenos baixará seu poder de solvência. As resinas podem atuar nesta perturbação do equilíbrio se afastando da superfície dos asfaltenos, na tentativa de restabelecer o equilíbrio termodinâmico na solução, aumentando a possibilidade da autoagregação dos asfaltenos (QUINTERO, 2009). O efeito da polaridade de resinas na precipitação de asfaltenos foi avaliado, adicionando-se resinas a diferentes amostras de petróleo e medindo-se a precipitação com n-pentano. Os resultados mostraram que a polaridade de resinas teve um forte efeito sobre a estabilidade. As resinas com maior polaridade foram mais eficazes na peptização dos asfatenos do que as resinas com menor polaridade (BELHAJ et al., 2013).

As resinas são compostas, principalmente, por grupos terminais polares e por grandes grupos parafínicos. Elas são atraídas pelos asfaltenos ou agregados de asfaltenos (fração mais polar do petróleo), em função das ligações de hidrogênio entre heteroátomos e das atrações dipolo-dipolo. A parte parafínica das resinas se orienta em direção ao exterior do agregado, formando uma camada apolar a qual, devido às forças estéricas de repulsão, não permite a associação a outros pequenos agregados de asfaltenos (QUINTERO, 2009). Por outro lado, as resinas tendem a se dessorver dos asfaltenos na presença de compostos parafínicos leves, para estabelecer equilíbrio termodinâmico, o que aumenta a probabilidade de agregação dos asfaltenos (CHAMKALANI, 2012).

Estudos recentes têm demonstrado que, quando um agente precipitante é adicionado ao óleo, apenas uma fração de nanopartículas de asfaltenos (denominadas asfaltenos instáveis) irá se agregar e a fração restante (asfaltenos estáveis) permanece em solução. As partículas de asfalteno que pertencem a estas duas classes diferentes apresentam diferentes dimensões (BALOU, 2014). Os asfaltenos instáveis têm uma constante dielétrica mais elevada e maiores quantidades de metais, como Ni e V, quando comparados aos demais asfaltenos. Além disso, eles contêm maiores quantidades de frações de polaridade elevada (MAQBOOL, 2011).

De um modo geral, a avaliação da solubilidade do asfalteno, utilizando métodos tradicionais, produz um valor que é determinado pelo asfalteno menos solúvel que pode ser detectado. Em um perfil típico de solubilidade de asfaltenos, duas regiões principais podem ser identificadas, os asfaltenos fáceis de dissolver" (EDA – *Easy to Dissolve Asphaltenes*) e

os asfaltenos "difíceis de dissolver" (DDA - *Difficult to Dissolve Asphaltenes*), e foi verificado que a presença de EDA é um fator chave para manter os asfaltenos em solução (ROGEL *et al.*, 2012).

A fração de asfaltenos que se precipita com o teor mínimo de n-alcano em um dado solvente é chamada A1, polar, de elevada massa molar, pesada, insolúvel. A fração que permanece em solução, com o teor máximo de n-alcano, em um dado solvente, é chamada A2, apolar, leve, solúvel. Existe uma tendência para o aumento dos teores de nitrogênio e metais da fração mais solúvel para a fração menos solúvel. A fração A1 tem maior razão (%O + %N + %S) / %C do que a fração A2. Dados de espectroscospia de IV indicam que a fração A1 contém mais ligações C-N, N-H, e O-H, sendo mais propensa à formação de ligações de hidrogênio, enquanto que a fração A2 contém mais grupamentos -COOH. As moléculas de A1 têm estrutura rígida de 8 a 10 anéis aromáticos e as moléculas de A2 consistem em anéis policíclicos ligados por cadeias metílicas. Essas estruturas corresponderiam respectivamente aos modelos estruturais "ilha" e "arquipélago". As moléculas "arquipélago" distinguem-se pela flexibilidade, mobilidade e propensão para variações conformacionais, que de fato seriam responsáveis por sua alta estabilidade. O aumento da aromaticidade dos asfaltenos e da relação C/H e a redução do número de substituintes alquílicos leva à precipitação acelerada dos asfaltenos, formando depósitos caracterizados por elevada aromaticidade. As moléculas "ilha" podem ser consideradas como propagadoras do processo de floculação, quanto maior a quantidade destas moléculas, menor será a estabilidade (TUMANYAN et al., 2014a).

O mecanismo de precipitação de asfaltenos tem sido extensivamente investigado por titulação do óleo com um precipitante (n-alcano). Diferentes técnicas, tais como, microscopia óptica, índice de refração, medições de viscosidade, espectroscopia no UV-visível e espectroscopia de infravermelho próximo podem ser utilizadas para estudar a estabilidade de asfaltenos (BALOU, 2014). A espectroscopia de fluorescência e a análise de dados de supressão de fluorescência por meio de diagramas de Stern-Volmer são ferramentas úteis na compreensão do fenômeno de auto-associação dos asfaltenos (ALBUQUERQUE *et al.*, 2005).

2.4 USO DE BIOCOMBUSTÍVEIS NO SETOR MARÍTIMO

2.4.1 Considerações Iniciais

Os primórdios do uso de biocombustíveis no setor marítimo ocorreram na Segunda Guerra Mundial, quando um navio de guerra japonês, denominado Yamato, utilizou óleo de soja refinado como combustível para os seus motores (KNOTHE *et al.*, 2005). No entanto, foi nas últimas duas décadas que as mudanças no cenário de produção e regulamentação de combustíveis marítimos motivaram a busca por correntes alternativas. Desde então, testes e avaliações têm sido realizados, não somente com o biodiesel, mas também com outros bioderivados (MATSUZAKI, 2004, OLLUS & JUOPERI, 2007, STOR & PRADA, 2010, VERHELST *et al.*, 2010, VERGARA *et al.*, 2012, KHAN *et al.*, 2012, MARAD, 2012, CHRYSSAKIS & TVETE, 2014). De fato, o motor diesel foi originalmente concebido para uso de óleos vegetais (KOŁWZAN *et al.*, 2012).

Na literatura, há estudos e testes acerca da utilização de biodiesel no setor marítimo. A maioria destas aplicações tem sido feita, com sucesso, em embarcações de pequeno porte, utilizando biodiesel junto a combustíveis marítimos destilados. As propriedades de combustíveis marítimos residuais melhoram de forma mais significativa em mistura com biodiesel do que no caso de combustíveis marítimos destilados (LIN, 2013a). Apesar deste fato, as pesquisas na área de formulações com combustíveis marítimos residuais encontram-se em estágio incipiente.

Os maiores desafios para o uso de biodiesel no setor marítimo, em suma, seriam: estabilidade, corrosão, crescimento microbiológico, propriedades de escoamento a frio. Estes desafios técnicos podem ser resolvidos, no entanto, a viabilidade do uso de biodiesel em embarcações irá depender do preço, incentivos e disponibilidade de biodiesel. Avanços nos processos de produção e uso de novas matérias-primas poderão contribuir para fomentar a utilização deste biocombustível no setor marítimo (EIDE *et al.*, 2012).

O maior obstáculo para a utilização de biocombustíveis em navios é a diferença de preço substancial entre estes combustíveis e os combustíveis fósseis. O uso significativo de biocombustíveis no futuro depende, portanto, da diminuição da diferença de preços, bem como de um adequado abastecimento de biocombustíveis (KOŁWZAN *et al.*, 2012, LIN, 2013a).

As estratégias para fomentar o uso de biodiesel no setor marítimo incluem testes de campo em embarcações, estabelecimento de uma especificação de biodiesel grau marítimo, aumento da competitividade dos preços do biodiesel grau marítimo, reduzindo seus custos de produção, proporcionando redução de impostos, isenções e subsídios do governo, adoção de materiais metálicos e elastômeros compatíveis nos sistemas de alimentação de combustível e tanques de armazenamento, aplicação de abordagens e tecnologias adequadas para melhorar a fluidez a baixas temperaturas e aumento do valor agregado do glicerol purificado para uso na indústria cosmética e farmacêutica (LIN, 2013b).

2.4.2 Cenário Atual

Nos últimos anos, os maiores fabricantes de motores do mundo iniciaram os testes e produção comercial de motores para uso de biocombustíveis (KOŁWZAN *et al.*, 2012). Fabricantes de motores, como MAN Diesel & Turbo e Wärtsilä, produzem motores concebidos para a utilização de biocombustíveis, de baixa e média velocidade, também considerados adequados para navios. As experiências da MAN Diesel & Turbo com biodiesel começaram em 1994 e, apesar de suas pesquisas terem sido focadas em aplicações não-marítimas, a empresa tem um grande conhecimento sobre a compatibilidade de biocombustíveis em seus motores. Foram realizados testes e pesquisas com uma grande variedade de biocombustíveis. A MAN Diesel & Turbo confirma a viabilidade da utilização de biocombustíveis em seus motores, afirmando que todos os motores MAN Diesel & Turbo de média velocidade, que são basicamente projetados para óleo *bunker* são ideais para o uso seguro e eficiente de biocombustíveis líquidos. A Wärtsilä também atua na área de combustíveis alternativos, e a Caterpillar garante o uso de até 30 % de biodiesel em alguns de seus motores, desde que o biodiesel esteja especificado antes de ser misturado (OPDAL & HOJEM, 2007).

Além das companhias supracitadas, outras empresas também já consideram a utilização de biodiesel em seus motores. A Cummins permite a utilização de B5 em todos os seus motores marítimos e de B20 para alguns de seus motores. Volvo e Detroit Diesel permitem o uso de biodiesel em seus motores, desde que o teor em volume de biodiesel não exceda 5 %. Segundo a empresa Fairbanks Morse, na utilização de B100, obedecendo aos requisitos técnicos da norma ASTM D6751, notou-se pouco impacto no consumo de combustível e na potência do motor, e impactos positivos nas emissões, pela redução nas emissões de material particulado e CO (MARAD, 2010).

O biodiesel pode ser usado com pouca ou nenhuma modificação no motor, deste modo é uma alternativa viável para várias categorias da indústria naval (KOŁWZAN *et al.*, 2012). Um estudo realizado pela IMO concluiu que, em misturas com teores em volume de biodiesel de até 20 %, o biodiesel pode ser utilizado sem que haja problemas no sistema de combustível (FLORENTINUS *et al.*, 2012). A diretiva da União Europeia 2009/30/EC, relativa aos combustíveis marítimos destilados para uso em navegação interior, permite a adição de biodiesel em até 7 % em volume (CIMAC, 2013a).

A norma ISO 8217 afirma que, não obstante o fato de que o biodiesel tenha boa qualidade de ignição, boas propriedades de lubricidade e benefícios ambientais, existem complicações relativas ao armazenamento e manuseio deste biocombustível em ambiente marítimo, incluindo tendência a problemas de oxidação, afinidade com a água e risco de crescimento microbiológico, além de suas propriedades de escoamento a frio (UK P&I CLUB, 2010, ISO 8217, 2012).

É praticamente inevitável que, como resultado da mistura de biodiesel em óleo diesel, alguns combustíveis marítimos destilados e residuais possam conter algum teor de biodiesel, como resultado de contaminação cruzada dentro do sistema de produção e distribuição. A norma ISO 8217 limita o teor de biodiesel a um nível *de minimis*. O biodiesel deve estar em conformidade com os requisitos das normas EN 14214 ou ASTM D6751. No caso de combustíveis destilados, recomenda-se que o nível *de minimis* não seja superior a 0,1 % em volume, determinado de acordo com a norma EN 14078 (FORD, 2012, ISO 8217, 2012).

O comitê ISO TC28/SC4/WG6, de Classificação e Especificação de Combustíveis Marítimos, está considerando a possibilidade de inclusão, na próxima revisão da norma ISO 8217, de uma categoria de combustível marítimo contendo biodiesel (CIMAC, 2013b).

Sob o ponto de vista legal, uma vez que a ISO não é norma jurídica, mas apenas técnica, caso a mistura contendo biodiesel atenda aos requisitos da MARPOL, não há obstáculos à sua utilização. Porém, restariam, ainda, questões de ordem contratual específicas do mercado de combustíveis marítimos. Os contratos de compra e venda de combustíveis marítimos para suprimento de navios que realizam transporte marítimo de longo curso determinam como padrão de qualidade a norma ISO 8217.

Dentre os fatores que impulsionam o uso de combustíveis alternativos no setor marítimo, podem ser citados os limites cada vez mais restritivos para emissões de SOx e NOx estabelecidos no Anexo VI MARPOL, as flutuações nos preços de combustíveis fósseis, a possibilidade de futuras áreas de controles de emissões (Mar Mediterrâneo, México, Cingapura) e a implantação do EEDI (*Energy Efficiency Design Index*) pela IMO no Anexo VI da MARPOL (MCGILL *et al.*, 2013).

O Energy Efficiency Design Index estabelece que os navios acima de 400 toneladas produzidos a partir de 2013 deverão apresentar uma eficiência energética 10 % maior do que os valores já praticados. Essa porcentagem passará para 20 % no período entre 2020 e 2024, e para 30 % a partir de 2024. As nações em desenvolvimento, como China, Brasil, Arábia Saudita e África do Sul, não irão adotar a medida imediatamente, pois argumentaram que precisam de tempo para conseguir implementar tais medidas. Assim, no caso do Brasil, as metas só começarão a valer a partir de 2019 (IMO, 2014). O EEDI estabelece uma métrica comum para controlar e melhorar a eficiência do navio. Essa métrica é calculada a partir da taxa de emissões de CO₂ de um navio. A utilização de biodiesel constitui uma alternativa para atender aos futuros requisitos (MCGILL *et al.*, 2013).

Em diferentes cenários, a IMO projeta a inserção de combustíveis alternativos no setor marítimo, em percentuais volumétricos variando de 5 % - 10 % em 2020 a 20 % - 50 % em 2050. É provável que a adição de cerca de 7 % em volume seja permitida futuramente. O biodiesel não causa problemas no motor, no entanto, o seu armazenamento a longo prazo pode ser problemático (IMO, 2009).

Nos Estados Unidos, o biodiesel pode ser misturado com diesel em teores de até 5 % em volume de acordo com a especificação estabelecida na norma ASTM D975 para óleo diesel utilizado para aplicações *on* e *off-road*. De acordo com a ASTM D975, não haverá qualquer alteração significativa das propriedades do combustível. A rotulagem da mistura final não é necessária, de modo que não é possível que o comprador saiba se o combustível contém biodiesel, a menos que a análise seja feita. Uma vez que esta especificação abrange diesel *off-road*, pode haver algum uso pelos operadores marítimos que usam combustíveis destilados (ASTM D975, 2014, MCGILL *et al.*, 2013).

No Brasil, a Resolução ANP nº 58, de 10.11.2011, regulamenta o uso experimental de biodiesel em mistura com os óleos diesel marítimos. Esta resolução estabelece os critérios e regras para a concessão de cadastro a empresas interessadas em realizar uso

experimental de misturas de biodiesel e óleos diesel marítimos em embarcações, afirmando que a utilização de biodiesel em mistura com os óleos diesel marítimos destinados ao uso experimental se fará obrigatoriamente mediante autorização prévia junto à ANP, após análise da proposta de projeto de pesquisa (ANP, 2011).

2.4.3 Aspectos Técnicos

Um estudo realizado pela Wärtsilä avaliou as dificuldades relacionadas ao uso de biodiesel em motores de média velocidade, foram relatados problemas como cavitação em bombas de injeção de combustível, bloqueio de tubulações e escolha do material adequado para vedações. O biodiesel é higroscópico, o que pode levar ao crescimento biológico e consequente degradação do combustível. Quando o teor de água está abaixo dos limites especificados, este problema não é documentado (OPDAL & HOJEM, 2007).

O biodiesel pode degradar certos tipos de elastômeros. Os fabricantes recomendam que borrachas naturais ou butílicas não entrem em contato com o biodiesel puro. Misturas contendo teores de até 20 % em volume de biodiesel não acarretam degradação no elastômero e não necessitam de alterações. Se um sistema de combustível contém esses materiais e os usuários desejam abastecer com misturas contendo teores volumétricos de biodiesel superiores a 20 %, é recomendável a substituição destas borrachas por elastômeros compatíveis (WEBER et al., 1998, KOŁWZAN et al., 2012).

Em relação à estocagem, a recomendação no que tange ao uso de biodiesel no setor marítimo é que, quando o combustível não puder ser consumido no prazo de oito semanas, o biodiesel não deve ser utilizado em aplicações marítimas (MARAD, 2010).

Em relação ao óleo diesel, o biodiesel tem menor calor calorífico, devido ao seu teor de oxigênio. No entanto, a eficiência de combustão é maior no caso do biodiesel, o que deve compensar a ligeira queda no poder calorífico. Esta situação é favorecida por condições de baixa rotação e alta carga no motor. Em misturas contendo até 20 % em volume de biodiesel, não há diferença notável na produção de energia (KOŁWZAN *et al.*, 2012).

Além dos benefícios ambientais, o teor de enxofre reduzido na mistura contendo biodiesel contribui para a redução dos níveis de ácido sulfúrico que se acumulam no óleo do

cárter do motor ao longo do tempo, reduzindo portanto a taxa de corrosão (KOŁWZAN *et al.*, 2012).

Alguns cuidados devem ser tomados em casos de utilização de biodiesel em motores marítimos (CIMAC, 2013b):

- Verificar a compatibilidade de misturas de biodiesel com elastômeros e materiais junto aos fabricantes de motor e demais equipamentos;
- Evitar períodos de armazenamento maiores do que seis meses;
- Realizar programa de monitoramento da qualidade do combustível em casos de armazenamento por prazos de seis a doze meses, incluindo amostragens periódicas a cada três meses e verificação do número de acidez e estabilidade à oxidação do combustível;
- Todos os tanques devem ter um arranjo de drenagem eficaz. Deve-se fazer a drenagem periódica dos tanques de combustível (pelo menos duas vezes por dia, conforme recomendado para combustíveis marítimos destilados convencionais);
- Monitorar os tanques de armazenamento de combustível quanto ao teor de água e contaminação microbiológica. Isso também é recomendado para combustíveis marítimos destilados convencionais;
- Monitorar a condição do filtro de combustível quanto a qualquer aumento da taxa de entupimento. É boa prática atentar para o "efeito de solvência" do biodiesel no sistema de combustível, pelo menos nos estágios iniciais, para sistemas alimentados pela primeira vez por combustíveis contendo biodiesel.

2.4.4 Estudos de Caso

Iniciativas de pesquisa e uso experimental quanto ao uso de biodiesel no setor marítimo têm sido empreendidas em diversos países. Neste contexto, uma embarcação operada pela *Blue & Gold Fleet*, na Califórnia, foi testada com três tipos de combustível: óleo diesel, B20 (mistura com 20 % em volume de biodiesel de soja e 80 % em volume de óleo diesel) e B100 (biodiesel de soja puro). O projeto demonstrou que não há obstáculos técnicos que impeçam uma embarcação de operar com biodiesel e que o custo e a distribuição continuam a ser os principais problemas (WEST COAST, 2004). Além do projeto "Biodiesel na Baía", outro programa nos Estados Unidos sobre o uso de biodiesel em

embarcações mostrou resultados satisfatórios, com testes realizados com biodiesel de soja na baía de Chesapeake (WEBER *et al.*, 1998).

O projeto *Biomer*, conduzido no Canadá, teve como finalidade avaliar o uso de biodiesel, produzido a partir de óleos utilizados em fritura (cocção), para barcos de passeio (BIOMER, 2005). Os resultados do projeto foram favoráveis à utilização de biodiesel, recomendando a utilização de um teor máximo de 20 % em volume na mistura com diesel e manutenções adicionais no sistema de filtros. Diversos estudos também avaliaram a viabilidade da utilização de biodiesel em motores marítimos (NOAA, 2006, BIOSHIP, 2006, BIOPACT, 2006, BIOPACT, 2007, WSDOT, 2009, BENGTSSON *et al.*, 2012, KOŁWZAN & NAREWSKI, 2012). Estes trabalhos apontam resultados concordantes, indicando que os benefícios do uso de biodiesel no setor marítimo incluem: menor nível de emissões, maior capacidade de lubrificação, bicos injetores limpos e maior nível de proteção ao meio ambiente em caso de derramamento ou vazamento acidental.

O sistema de balsas *Washington State Ferries* realizou testes com combustíveis contendo 20% em volume biodiesel. Foram observados problemas de excesso de obstrução em centrífugas e entupimento de filtros de combustível. As amostras de borra tinham cinzas (em torno de 11 %), água (11 % - 17 %), além de materiais orgânicos e bactérias ativas. O crescimento microbiológico foi uma das causas principais para a formação de borra, que resultou em obstrução dos filtros. A formação de crescimento microbiológico foi observada também com o uso de combustível marítimo destilado diesel convencional. O problema foi resolvido através da aplicação do biocida no combustível durante o período de testes. O estudo concluiu que a qualidade do combustível não foi afetada pela matéria-prima do biodiesel (testes com biodiesel de soja e canola) e afirmou que a norma ASTM D6751 fornece requisitos adequados para assegurar a qualidade do biodiesel (ZHANG *et al.*, 2007, MARAD, 2010).

Na Noruega, foram realizados testes com biodiesel no sistema de balsas de carros. Os resultados dos testes apontam que o biodiesel pode ser usado tanto em balsas novas quanto nas antigas. Um problema citado foi a acidez do biodiesel, no caso de balsas antigas, que possuem mangueiras e vedações feitas com borrachas de qualidade inferior. Em motores novos, o biodiesel, especificado de acordo com a norma EN 14214, não causou problemas. A recomendação é que, antes de usar biodiesel, os tanques de estocagem devem ser cuidadosamente limpos. Houve redução nas emissões de SOx e material particulado, e um ligeiro aumento nas emissões de NOx (OPDAL, 2008).

Uma das principais vantagens quanto ao uso de biodiesel é seu potencial para reduzir emissões. O biodiesel contém teor de enxofre desprezível, deste modo pode ser uma alternativa para o atendimento aos limites de emissões de SOx estabelecidos pela MARPOL. Deste modo, diversos estudos foram feitos ligados a nichos de mercado onde benefícios ambientais sejam vantagens competitivas na tomada de decisão, como veleiros e barcos comerciais (WEBER et al., 1998). Os resultados encontrados são concordantes, corroborando o potencial do biodiesel na redução de emissões de SOx e material particulado (KALLIGEROS et al., 2003, BENGTSSON et al., 2012, AESOY et al., 2013, CHRYSSAKIS & STAHL, 2013, GAO et al., 2013, MAO & WANG, 2013, ØBERG, 2013, LLOYDS, 2014). As emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos carcinogênicos e monóxido de carbono também são reduzidas, resultando em menor risco para a saúde (KOŁWZAN et al., 2012).

Em relação às emissões de óxidos de nitrogênio, os estudos apontam resultados controversos. Alguns trabalhos concluem que as emissões de NOx não diferem muito entre biocombustíveis e combustíveis convencionais (JAYARAM *et al.*, 2011, MAO & WANG, 2013, ØBERG, 2013). Por outro lado, alguns estudos afirmam que as emissões de NOx aumentam quando há utilização de biodiesel (OPDAL, 2008, GOKALP *et al.*, 2011, ZHU *et al.*, 2013). Há ainda trabalhos que afirmam que as emissões de NOx podem aumentar ou não, a diferença pode estar nos ajustes do motor (IMO, 2009, KOŁWZAN *et al.*, 2012, LOCK, 2013), as emissões de NOx podem ser menores em condições de baixa carga, mas ligeiramente superiores em condições de carga elevada (NABI & HUSTAD, 2010).

Segundo KALLIGEROS et al., a explicação para um possível decréscimo nas emissões de NOx reside no fato de que o aumento do número de cetano acarretado pelo biodiesel reduz o período de combustão e o atraso de ignição. Isso resulta em menores taxas de formação de NOx, já que a pressão de combustão sobe mais lentamente, dando mais tempo para o resfriamento através da transferência de calor e levando a menores temperaturas de gás de exaustão. Hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos são responsáveis por elevadas emissões de NOx, devido a maiores temperaturas de chama associadas a compostos aromáticos. Reduzindo o teor de aromáticos, a temperatura de chama diminui, levando a uma menor taxa de produção de NOx (KALLIGEROS et al., 2003).

2.5 MODELAGEM

2.5.1 Considerações Iniciais

A formulação de combustíveis marítimos é complexa, uma vez que depende do esquema de refino e correntes disponíveis, existindo a possibilidade de adição de diversas correntes. Deste modo, é importante o desenvolvimento de ferramentas que sejam capazes de fornecer conhecimento a respeito da qualidade de ignição e combustão dos combustíveis marítimos. Além disso, o estudo e a previsão da estabilidade destes combustíveis e da sua qualidade de combustão possibilitam, por exemplo, a alteração de formulações de misturas que serão potencialmente incompatíveis.

Nas últimas décadas, a inteligência artificial tem ganhado cada vez mais espaço no setor de petróleo e gás. É crescente o interesse e a necessidade de buscar ferramentas capazes de auxiliar a análise e interpretação da enorme quantidade de dados que é gerada continuamente e as técnicas de inteligência artificial podem ser utilizadas em uma série de aplicações, tais como: análise de incertezas, avaliação de riscos, mineração de dados, análise e interpretação de dados, e descoberta de conhecimento a partir dos dados disponíveis (PRUCOLE, 2006).

A descoberta de conhecimento em bases de dados, também chamada de KDD (*Knowledge Discovery in Databases*) pode ser definida como o processo de identificação de padrões embutidos nos dados e envolve diversas etapas, destacando-se a seguinte sequência:

- Consolidação de dados: os dados são obtidos a partir de diferentes fontes (arquivos texto, planilhas ou bases de dados) e consolidados numa única fonte.
- Seleção e pré-processamento: diversas transformações podem ser aplicadas sobre os dados de forma a obter, no final, um conjunto de dados preparados para utilização dos algoritmos de mineração.
- Mineração de dados (Data Mining): é a etapa de extração de padrões propriamente dita, onde, primeiramente, é feita a escolha da tarefa de mineração conforme os objetivos desejáveis para a solução procurada, ou seja, conforme o tipo de conhecimento que se espera extrair dos dados. Em seguida, é escolhido o algoritmo que atenda a tarefa de mineração eleita e que possa representar satisfatoriamente os padrões a serem encontrados. Os algoritmos de mineração mais comuns são:

- Algoritmos Estatísticos, Algoritmos Genéticos, Árvores de Decisão, Regras de Decisão, Redes Neurais Artificiais, Algoritmos de Agrupamento e Lógica *Fuzzy*.
- Pós-processamento: nesta etapa, os conhecimentos extraídos pelos algoritmos de Data Mining devem ser analisados, avaliados e validados junto ao especialista para verificar se a descoberta é interessante ou não aos objetivos previamente definidos.

2.5.2 Classificação

A classificação é uma importante tarefa de mineração de dados. Seu objetivo é fazer previsões ou tomar decisões baseando-se na informação disponível sobre um problema (MICHIE *et al.*, 1994). O problema de classificação de dados encontra grande aplicação em diversas áreas da indústria do petróleo, tais como, a classificação de óleos, de rochas e de imagens, determinação de limites de reservatórios, dentre outras (ESPÍNDOLA, 2004).

Diversas técnicas computacionais podem ser empregadas para a execução da classificação, tais como os sistemas baseados em regras (LIU *et al.*, 1998), árvores de decisão (QUINLAN, 1993), redes neurais artificiais (HAYKIN, 1999) e métodos estatísticos (HOLMSTRÖM *et al.*, 1996). Entretanto, outras técnicas, também, têm sido bastante utilizadas e estão ocupando papéis de destaque na produção de sistemas classificadores, como, por exemplo, a computação evolucionária (GOLDBERG, 1989) e a lógica *fuzzy* (ZADEH, 1965). A técnica de mineração de dados utilizada neste trabalho, que é a classificação *fuzzy*, tem grande aplicabilidade e gera bons resultados por ser um processo muito rápido, de grande simplicidade computacional e processual, se tornando muito eficaz quando o objetivo final é classificar dados.

A construção de um classificador é feita a partir de uma base de dados, em que as amostras são descritas por atributos e cada uma delas pertence a uma classe predefinida, identificada por um dos atributos, chamado atributo rótulo da classe ou, simplesmente, classe. O conjunto de amostras usadas neste passo é o conjunto de treinamento, dados de treinamento ou amostras de treinamento. As formas mais comuns de representar o conhecimento aprendido na fase de treinamento são regras de classificação, árvores de decisão ou formulações matemáticas. Este conhecimento pode ser usado para predizer as classes de amostras desconhecidas futuras, bem como pode permitir um melhor entendimento dos conteúdos da base de dados.

O modelo construído deve ser testado, isto é, o modelo é usado para a classificação de um novo conjunto de amostras, independentes daquelas usadas na fase de treinamento. Este novo conjunto é chamado conjunto de teste ou amostras de teste. Como este conjunto também possui as classes conhecidas, após a classificação, pode-se calcular o percentual de acertos, comparando as classes preditas pelo modelo com as classes esperadas (ou conhecidas). Este percentual é conhecido como acurácia ou precisão do modelo para o conjunto de teste em questão. Se a acurácia for considerada aceitável, o modelo pode ser usado na classificação de amostras desconhecidas futuras, ou seja, amostras cuja classe não é conhecida.

2.5.3 Classificação Fuzzy

A solução do problema de classificação de dados por métodos baseados na teoria de conjuntos *fuzzy* representa cada classe do problema por um conjunto *fuzzy* e consiste em calcular a função de pertinência, partindo da definição de uma discretização *fuzzy* sobre o universo de cada atributo. A *fuzzificação* é responsável pelo mapeamento das entradas numéricas em conjuntos *fuzzy* (variáveis linguísticas). A inferência é realizada mapeando-se valores linguísticos de entrada em valores linguísticos de saída com o uso da base de regras.

A base de regras é implementada de acordo com o conhecimento do especialista e é formada por estruturas do tipo se premissa> então <conclusão>. É importante que existam tantas regras quantas forem necessárias para mapear totalmente as combinações dos termos das variáveis, isto é, que a base seja completa, garantindo que exista sempre ao menos uma regra a ser disparada para qualquer entrada. Também são essenciais a consistência, onde procura-se evitar a possibilidade de contradições e a interação entre as regras, gerenciada pela função de implicação de modo a contornar as situações de ciclo. Para cada variável, uma conclusão parcial é calculada a partir de uma base de regras. A conclusão final é obtida pela agregação de todas as conclusões parciais obtidas para cada variável e o registro será atribuído à classe de maior pertinência.

2.5.4 Aplicações

As técnicas de inteligência artificial mais frequentemente utilizadas em estudos acerca de combustíveis e motores são a lógica *fuzzy* e as redes neurais. Çay *et al.* utilizaram redes neurais para predição do desempenho e emissões de um motor operando com gasolina e metanol (ÇAY *et al.*, 2013). Estudos similares, aplicados a um motor operando com GLP e óleo diesel, obtiveram 87 % de acurácia (RAI *et al.*, 2012). Ramadhas *et al.* implementaram uma rede neural para a predição do número de cetano do biodiesel, alcançando 96 % de acurácia (RAMADHAS *et al.*, 2006).

Dentre os trabalhos acerca do desempenho de combustíveis em motores, foi desenvolvida uma rede neural para análise de desempenho e predição de propriedades de combustão e emissões, para misturas de diesel e biodiesel (GHOBADIAN *et al.*, 2009). Tasdemir *et al.* fizeram um estudo comparativo entre as técnicas de rede neural e lógica *fuzzy* para modelar o desempenho e emissões de um motor a gasolina, no qual foram obtidos resultados satisfatórios para as duas ferramentas implementadas (TASDEMIR *et al.*, 2011). As técnicas de mineração de dados foram aplicadas para otimização do consumo de combustível e redução de emissões veiculares (KILAGIZ *et al.*, 2005). Foram obtidos resultados satisfatórios, de até 15 % de redução de consumo de combustível, além de 25 % de redução dos níveis de emissões de NO_x (KHEIR *et al.*, 2004).

Na área de estabilidade, foi desenvolvido um sistema inteligente fazendo uso da lógica *fuzzy* para a predição do potencial de precipitação de asfaltenos (LABABIDI *et al.*, 2004). Prucole *et al.* propuseram um classificador *fuzzy* para prever o comportamento de uma mistura de petróleos, avaliando se a condição de mistura é estável ou não, partindo de dados de ºAPI e composição (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) (PRUCOLE *et al.*, 2008b). Gholami *et al.* utilizaram lógica *fuzzy* e redes neurais para estimar o índice de refração de petróleo antes e após o ponto de início de precipitação dos asfaltenos, a partir de dados de composição. A diferença de índice de refração foi o parâmetro utilizado para classificar os petróleos quanto à estabilidade (GHOLAMI *et al.*, 2014a., 2014b). Em estudos de classificação de combustíveis, Sun *et al.* propuseram um classificador *fuzzy* para combustíveis de aviação a partir de dados de cromatografia gasosa e espectrometria de massas (SUN *et al.*, 2011). Andrews e Lieberman desenvolveram uma rede neural para classificar combustíveis a partir de dados de espectroscopia de fluorescência, obtendo 94 % de acurácia (ANDREWS & LIEBERMAN, 1994).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Na primeira etapa deste estudo, foram formuladas 16 misturas de combustíveis marítimos residuais e biodiesel de soja, onde, para cada uma, foi executada uma bateria de ensaios que fazem parte da especificação do *óleo bunker*, segundo a Resolução ANP 52 / 2010 e a norma ISO 8217 / 2012. Foram determinados: teor de água, viscosidade cinemática a duas temperaturas, massa específica, teor de cinzas, resíduo de carbono, sedimento total, teor de enxofre, teores de metais (Al, Si, V, Na, Ca, Zn), ponto de fluidez e ponto de fulgor. Além disso, foram realizadas análises que não fazem parte da especificação do óleo *bunker*, no entanto, estão associadas a características desejáveis e importantes na estocagem e utilização do combustível. Foram avaliadas a estabilidade (teste da mancha, tolueno equivalente e varredura óptica), a qualidade de combustão (*Fuel Combustion Analyzer*) e a composição (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos).

Em relação ao teor de biodiesel em volume na mistura, foram considerados: 0 %, 2 %, 5 % e 10 %. A escolha destes teores de biodiesel está relacionada com a faixa comumente praticada em misturas com o óleo diesel, além do cuidado no atendimento à especificação de ponto de fulgor do óleo *bunker*.

Foram utilizados os combustíveis marítimos residuais OCM 180 e OCM 380 (classificação segundo a Resolução ANP 52 / 2010), devido ao fato destes serem os combustíveis marítimos mais comercializados no Brasil e no mundo, conforme discutido no capítulo 2.

Com o objetivo de avaliar o comportamento das misturas de biodiesel e óleo *bunker*, foram realizados testes preliminares, nos quais recipientes contendo as misturas foram deixados em repouso durante um período de tempo pré-determinado de 300 dias. Durante este período, procurou-se observar se ocorreria a formação de uma segunda fase na mistura, ou mesmo qualquer outra variação que pudesse ser notável ao olho nu.

Na segunda etapa deste estudo, foram formuladas 80 misturas, considerando 10 amostras de OCM 180, 10 amostras de OCM 380, e os teores 0 %, 2 %, 5 % e 10 % em

volume de biodiesel. As seguintes análises foram realizadas: composição em termos dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, viscosidade cinemática a duas temperaturas, massa específica. Além dos ensaios de avaliação da estabilidade (tolueno equivalente e análise de estabilidade por varredura óptica), cálculo dos parâmetros das metodologias preditivas de estabilidade (BMCI – TE, IFS – TE e IFST), determinação do Número de Cetano Estimado e cálculo do Índice Calculado de Aromaticidade Carbônica. Esta base de dados foi utilizada na terceira etapa deste estudo, no desenvolvimento e implementação de um programa classificador de combustíveis marítimos em termos de estabilidade e qualidade de combustão.

Na quarta etapa deste estudo, foram realizados testes em motor *MAN Innovator-4C* em seis formulações, considerando duas amostras de OCM 380, provenientes de diferentes unidades produtoras, e os teores 0 %, 5 % e 10 % em volume de biodiesel de soja.

3.2 MATERIAIS

As amostras de combustível marítimo utilizadas neste estudo foram obtidas junto aos terminais da Transpetro e armazenadas em temperatura ambiente (24 °C). Para o preparo das misturas, as amostras de óleo *bunker*, especificadas conforme a Resolução ANP 52 / 2010, foram aquecidas a 60 °C por uma hora e não houve dificuldades no preparo nem na homogeneização. A especificação do óleo *bunker* de acordo com a Resolução ANP 52 / 2010 encontra-se no Anexo A (Tabela A.2).

O biocombustível utilizado foi o biodiesel de soja, cuja amostra foi obtida da empresa BSBIOS, especificada conforme a Resolução ANP 45 / 2014 e armazenada a 4 °C. Assim como no caso das amostras de OCM 180 e OCM 380, a escolha do biodiesel de soja foi feita devido ao fato deste ser o biodiesel de maior produção no Brasil. A Tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos na caracterização da amostra de biodiesel realizada pelo fornecedor e utilizada neste estudo.

Tabela 3.1 - Caracterização da amostra de biodiesel

Análise	Unidade	Método	Limites Resolução ANP 45/2014	B100
Aspecto a 20 °C	-	visual	LII - límpido e isento de impurezas	LII
Massa específica a 20 °C	kg/m³	ASTM D4052	850 - 900	881,5
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm²/s	ASTM D445	3,0 - 6,0	4,069
Ponto de fulgor	°C	ASTM D93	100,0 mín	134,0
Água por Karl Fischer	mg/kg	ASTM D6304	200,0 máx	172
Contaminação total	mg/kg	EN 12662	24 máx	11,4
Glicerina livre, em massa	%	ASTM D6584	0,02 máx	< 0,01
Glicerina total, em massa	%	ASTM D6584	0,25 máx	0,20
Teor de Éster, em massa	%	EN 14103	96,5 mín	96,9
Monoglicerídeos, em massa	%	ASTM D6584	0,70	0,63
Diglicerídeos, em massa	%	ASTM D6584	0,20	0,16
Triglicerídeos, em massa	%	ASTM D6584	0,20	0,04
Enxofre total	mg/kg	ASTM D5453	10 máx	0,5
Sódio + potássio	mg/kg	EN 14538	5 máx	0,652
Cálcio + magnésio	mg/kg	EN 14538	5 máx	0,093
Fósforo	mg/kg	ASTM D4951	10 máx	<0,0129
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	ASTM D6371	(a)	-2
Cinzas sulfatadas, em massa	%	ASTM D874	0,020 máx	0,001
Índice de acidez	mg KOH/g	ASTM D664	0,50 máx	0,31
Índice de iodo	g/100g	EN 14111	anotar	131,67
Estabilidade à oxidação a 110 °C	h	EN 14112	6 mín	10,1

⁽a) ver Tabela A.6 - Anexo A. O menor valor requerido para o Rio de Janeiro é de 10 °C, nos meses de maio a setembro e o menor valor requerido no Brasil é de 5 °C na região sul e no mesmo período.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1 Ensaios da Especificação do Oleo *Bunker*

A Tabela 3.2 apresenta as metodologias analíticas, presentes na Resolução ANP 52 / 2010 e na norma ISO 8217 / 2012, utilizadas na caracterização das amostras de

óleo *bunker*. Os equipamentos e os dados de precisão também encontram-se listados. Os ensaios foram realizados em duplicata, sendo reportada a média de duas determinações.

Tabela 3.2 - Métodos utilizados na caracterização das amostras de óleo bunker

		1	1	T	1
Análise	Unidade	Método	Equipamento	Repetibilidade (r)	Reprodutibilidade (R)
Viscosidade	mm²/s	ASTM	Herzog	se T = 50 °C, r = 0,015. X	se T = 50 °C, R = 0,074. X
cinemática		D445	HVM 472	se T > 80 °C, r = 0,013.(\mathbf{X} + 8)	se T > 80 °C, R = 0,04.(\mathbf{X} + 8)
Resíduo de Carbono, em massa	%	ASTM D4530	Alcor MCRT-160	r = 0,03161.(X +3)	R = 0,04681.(X +3)
Enxofre	mg/kg	ASTM D2622	PANalytical MagiX	$r = 0,1462.\mathbf{X}^{0,8015}$	$R = 0,4273.\mathbf{x}^{0,8015}$
Massa Específica	kg/m³	ISO 12185	Anton Paar DMA 4500	r = 0,4	R = 1,5
Cinzas,				se 0,001 < cinzas < 0,079 r = 0,003	se 0,001 < cinzas < 0,079 R = 0,005
em massa	%	ASTM D482	N/A	se 0,080 < cinzas < 0,180 r = 0,007	se 0,080 < cinzas < 0,180 R = 0,024
Vanádio	mg/kg	IP 470	Varian SpectrAA 220	r = 0,742. x ^{1/2}	R = 3,26. x ^{1/2}
Ponto de Fulgor	°C	ASTM D93	ISL FP93 5G2	r = 2	R = 6
Ponto de Fluidez	°C	ASTM D97	ISL CPP 5Gs	r = 3	R = 9
Água por		AOTM		se 0,0 < água < 1,0 r = 0,1	se 0,0 < água < 1,0 R = 0,2
destilação	cm³	ASTM D95	N/A	se 1,1 < água < 25 r = maior valor entre (0,1) ou (0,02. X)	se 1,1 < água < 25 R = maior valor entre (0,2) ou (0,1. X)
Alumínio		IP 470	Varian	Al $r = 0,2968.$ X ^{2/3}	AI R = 0,7890. x ^{2/3}
Silício	mg/kg		IP 470	SpectrAA 220	Si r = 0,3539. x ^{2/3}
Sódio				Na r = 0,597. x ^{0,6}	Na R = 1,303. x ^{0,6}
Cálcio	mg/kg	IP 470	Varian SpectrAA 220	Ca $r = 0.093.(\mathbf{X} + 14)$	Ca $R = 0.125.(\mathbf{x} + 28)$
Zinco				Zn r = 0,265. X ^{0,75}	Zn $R = 0,580.\mathbf{x}^{0,75}$
Sedimentos, em massa	%	ISO 10307-2	Petrotest	r = 0,089. x ^{1/2}	$R = 0.294.\mathbf{X}^{1/2}$

Onde **X** é a média entre os resultados obtidos.

3.3.2 Avaliação da Estabilidade

Para avaliar a estabilidade das formulações desenvolvidas neste trabalho, foram utilizados os seguintes métodos analíticos: sedimento total, teste da mancha, tolueno equivalente e análise de estabilidade por varredura óptica.

Sedimento Total

Dentre as metodologias disponíveis para avaliação da estabilidade, esta é a única que faz parte da Resolução ANP 52 / 2010 e da norma ISO 8217 / 2012. A determinação do teor de sedimento total envolve a filtração da amostra aquecida em um equipamento com circulação de vapor nas paredes do sistema de filtração. A película de filtração é pesada antes e após o ensaio e determina-se a diferença de massa em relação à quantidade de amostra transferida para o sistema de filtração. Este método é capaz de quantificar os valores de materiais insolúveis que, normalmente, são os asfaltenos floculados, no entanto, os resultados podem ser mascarados com a presença de contaminantes, como coque e outros materiais particulados. Esta análise permite correlacionar resultados obtidos com a formação de borra durante a estocagem por longos períodos de tempo. Os ensaios foram realizados em duplicata, sendo reportada a média de duas determinações.

Teste da Mancha (Spot Test)

A metodologia analítica empregada para determinação da estabilidade e compatibilidade de óleos combustíveis residuais pelo teste da mancha é descrita pela norma ASTM D4740 (*Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test*). Neste método, uma gota de amostra pré-aquecida e homogeneizada é colocada em um papel de teste, o qual é levado a uma estufa a 100 °C durante uma hora. O aspecto da mancha resultante é classificado, por comparação, com uma cartela de manchas de referência. A estabilidade (ou a compatibilidade) é reportada como um número inteiro de 1 a 5. A repetibilidade desta metodologia, bem como a reprodutibilidade, é igual a 1. Sendo um teste qualitativo, o teste da mancha é limitado, indicando a presença de sedimentos (finos de catalisador, coque, ferrugem) e não somente de asfaltenos. Por se tratar de um método visual, foi realizada uma única determinação para cada amostra.

Tolueno Equivalente

A metodologia analítica do Tolueno Equivalente (TE) consiste em adicionar à amostra uma solução de asfaltenos em tolueno, com o objetivo de manter os asfaltenos presentes dispersos em solução e, posteriormente, realizar uma titulação com n-heptano. O volume de n-heptano gasto (TNH) para que seja visualizado um anel de asfaltenos formado pela aplicação de uma gota da amostra no papel de filtro é convertido para o valor de Tolueno Equivalente por meio da Equação 3.1. Desta forma, quanto maior for o volume de n-heptano gasto para que seja visualizado o anel de asfaltenos, significa que é maior a estabilidade da amostra, ou maior é a reserva de aromaticidade da amostra. De acordo com a Equação 3.1, quanto maior for o valor de TNH, menor será o valor obtido para o TE. Portanto, quanto menor for o valor de TE, mais estável é a amostra.

$$TE = \frac{500}{\left(A + TNH\right)}\tag{3.1}$$

onde:

TE = tolueno equivalente

TNH = volume total de n-heptano gasto na titulação da amostra

A = 5 – (volume de n-heptano gasto na titulação do branco)

O Tolueno Equivalente é uma medida da aromaticidade de um óleo que é necessária para manter todos os asfaltenos em solução. Este método, embora não seja normatizado, pode ser aplicado em produtos que contêm asfaltenos, como resíduos pesados, asfaltos, óleos combustíveis e petróleos.

A Figura 3.1 apresenta um exemplo de resultado de análise de Tolueno Equivalente, onde observa-se a formação do anel de asfaltenos com a adição de 21 mL de n-heptano. Por se tratar de um método visual, foi realizada uma única determinação para cada amostra.

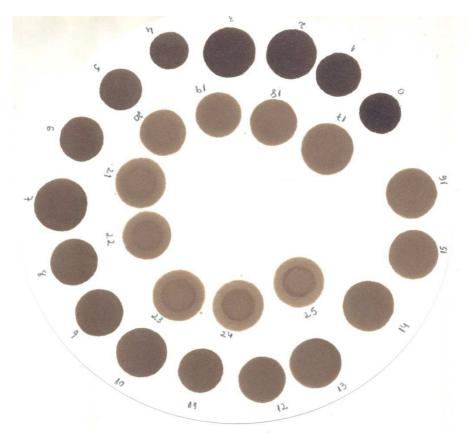


Figura 3.1 - Resultado de análise de Tolueno Equivalente.

• Análise de estabilidade por varredura óptica

A metodologia analítica empregada para a medição qualitativa e quantitativa da estabilidade de óleo bunker por meio de varredura óptica, utilizando o equipamento Turbiscan, segue a norma ASTM D7061. O Turbiscan tem a vantagem de identificar a precipitação de asfaltenos pela análise de propriedades ópticas da suspensão, eliminandose a subjetividade da análise visual. Esta metodologia tem sido bastante utilizada na determinação da estabilidade de petróleos e combustíveis marítimos (MENGUAL et al, 1999a,b, LAPUERTA 2007, PAMBOUKIAN & PRADA JR, et al, 2008, KRAIWATTANAWONG et al, 2009, CANOIRA et al, 2010, PEREIRA et al, 2011).

A amostra é diluída em tolueno (9 g de tolueno / 1 g de amostra). Em seguida, 2 mL da mistura (amostra + tolueno) são misturados a 23 mL de n-heptano. Um volume de 7 mL da suspensão (amostra + tolueno + n-heptano) é inserido na cubeta do equipamento *Turbiscan*.

A incidência de luz em uma suspensão pode causar dois fenômenos: parte da luz incidente pode ser transmitida, passando pela suspensão e parte da luz incidente pode ser espalhada em diversas direções. Uma fonte emite luz em direção à cubeta e dois sensores medem a quantidade de luz transmitida (*transmission*) e a quantidade de luz espalhada a 45º (*backscattering*). A fonte de luz movimenta-se verticalmente, varrendo a cubeta e medindo a transmissão e espalhamento em função da posição no tubo. A precipitação de asfaltenos na amostra causa um aumento da luz espalhada no fundo e um aumento da luz transmitida no topo da cubeta, ao longo do tempo. A estabilidade é avaliada medindo-se o aumento da transmitância da amostra ao longo do tubo.

Uma varredura é obtida a cada 60 s por 15 min, resultando em um total de 16 varreduras. Uma média da transmitância é calculada a partir de 1125 leituras ao longo do tubo, em intervalos de 0,04 mm, iniciando-se a 10 mm acima do fundo do tubo de teste até a altura de 55 mm. O método define o Número de Separabilidade (NS), parâmetro utilizado para quantificar a estabilidade do óleo, como sendo o desvio padrão das 16 médias de transmitância obtidas. Quanto maior for o NS, menos estável é a amostra. Os resultados são interpretados de acordo de com a Tabela 3.3 (ASTM D7061, 2012).

Tabela 3.3 - Relação entre o Número de Separabilidade e a estabilidade

Número de Separabilidade	Interpretação
Entre 0 e 5	O óleo tem alta reserva de estabilidade e não é provável a ocorrência de floculação de asfaltenos.
Entre 5 e 10	O óleo tem média reserva de estabilidade e não é provável que ocorra floculação de asfaltenos desde que o óleo não seja exposto a condições adversas (estocagem, envelhecimento, aquecimento, mistura com outro óleo).
Acima de 10	O óleo tem baixa reserva de estabilidade, os asfaltenos irão flocular facilmente ou já começaram a flocular.

Além das análises em laboratório previamente citadas, as correlações BMCI – TE, IFS – TE e IFST foram utilizadas para estimativa da estabilidade.

Correlação BMCI – TE

O BMCI – TE é uma correlação que se baseia em duas premissas: a aromaticidade do óleo e a capacidade dele de suportar a adição de um agente floculante (n-heptano) (GRIFFITH & SIEGMUND, 1983). Esta correlação pode ser aplicada para petróleos e óleos pesados. Para caracterizar a reserva de polaridade do óleo, expressa em função da sua aromaticidade, foi definido o índice BMCI (*Bureau of Mines Correlation Index*). Para caracterizar a capacidade de um óleo suportar a adição de um agente floculante, utiliza-se o Tolueno Equivalente. Quanto maior for a diferença BMCI - TE, mais estável o óleo será, ou seja, a sua reserva de aromaticidade é superior à necessidade de polaridade que os asfaltenos deste produto têm para não flocularem. Se o valor de BMCI – TE é menor do que 20, há alto risco de instabilidade / incompatibilidade, enquanto que, para valores de BMCI – TE maiores do que 25, o risco de instabilidade / incompatibilidade / incompatibilidade é baixo (ANDERSON & REYNOLDS, 1989). O BMCI é calculado pela Equação 3.2:

$$BMCI = \left(\frac{87552}{\left(K \cdot d_{15,5}\right)^3}\right) + \left(473,7 \cdot d_{15,5}\right) - 456,8 \tag{3.2}$$

$$K = \left(\frac{\left((\log(v) + 0.878) \times \left(^{\circ} API + 121.12\right) + 5.8946\right)}{\left(3.0952 + \left((\log(v) + 0.878) \times 10.725\right)\right)}\right)$$
(3.3)

onde:

BMCI = índice de correlação do Bureau of Mines

 $d_{\rm 15,5}$ = densidade 15,5 °C / 15,5 °C

V = viscosidade a 98,9 °C (mm²/s)

° API = densidade em grau API

Índice Farah-Stor

O índice Farah-Stor (IFS) é uma correlação baseada na variação da viscosidade com a temperatura. A equação de Walther-ASTM é a que descreve com maior precisão a variação da viscosidade com a temperatura para petróleo, frações e emulsões (STOR,

2006). Com ela, pode-se prever uma viscosidade em uma temperatura desejada, partindo de dois valores de viscosidade de um mesmo fluido em duas temperaturas diferentes. Esta equação é a base da norma ASTM D341 (ASTM D341, 2009). A equação de Walther-ASTM simplificada é dada pela Equação 3.3:

$$\log\log(\nu+0.7) = A - B\log T \tag{3.3}$$

onde:

V = viscosidade (mm²/s)

T = temperatura (K)

A, B = constantes

Os parâmetros **A** e **B** apresentam valores de acordo com a forma e natureza das moléculas, devido à atração e repulsão intra e intermolecular, e estão relacionados ao tamanho e tipo dos hidrocarbonetos presentes na amostra. O parâmetro **A** depende da repulsão e da atração inter e intramolecular e apresenta o mesmo tipo de variação que a viscosidade. O parâmetro **B** é função, principalmente, da atração inter e intramolecular, sendo tanto menor quanto menor for a variação da viscosidade com a temperatura, e está relacionado, basicamente, à natureza química da amostra (FARAH, 2006).

A relação **A/B**, deste modo, conjuga as interações atrativas e repulsivas. Esta relação depende do tamanho da molécula e do seu tipo, pois os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos apresentam diferentes perfis de variação da viscosidade com a temperatura. Os aromáticos são os que apresentam maior variação enquanto que os parafínicos são os de menor variação, situando-se os naftênicos em uma posição intermediária (FARAH, 2006).

A reserva de aromaticidade do óleo (IFS) pode ser estimada pela Equação 3.4 (STOR, 2006):

$$IFS = 141,33 - 4,19 \cdot \frac{^{\circ}API}{(A/B)}$$
 (3.4)

$$IFS_{mist} = \frac{IFS_1 \cdot \% \, m_1 + IFS_2 \cdot \% \, m_2 + \ldots + IFS_n \cdot \% \, m_n}{100}$$
(3.5)

onde:

 $^{\circ}API$ = densidade em grau API

A, B = parâmetros da equação de Walther-ASTM

 $\%m_i$ = percentual mássico de cada componente da mistura

IFS = indice Farah-Stor

 IFS_{mist} = índice Farah-Stor de mistura

Assim como no caso da correlação BMCI, utiliza-se o Tolueno Equivalente para caracterizar a demanda de polaridade do óleo. Quanto maior for a diferença IFS - TE, mais estável o óleo será, ou seja, a sua reserva de aromaticidade será superior à necessidade de polaridade que os asfaltenos têm para não flocularem. A Tabela 3.4 apresenta a classificação da estabilidade conforme o parâmetro IFS – TE.

Tabela 3.4 - Classificação da estabilidade conforme o parâmetro IFS – TE

IFS - TE	Avaliação da estabilidade	
IFS – TE > 45	Muito estável	
38 < IFS – TE < 45	Estável	
31 < IFS – TE < 38	Estabilidade incipiente	
24 < IFS – TE < 31	Alto risco de instabilidade	
IFS – TE < 24	Instável	

A predição da estabilidade / compatibilidade do óleo *bunker*, utilizando somente dados de viscosidade, sem a necessidade de realizar a análise de Tolueno Equivalente, é dada pela Equação 3.6. A Tabela 3.5 apresenta a classificação da estabilidade conforme o parâmetro IFST.

$$IFST = 137 - 7 \cdot \frac{^{\circ}API}{(A/B)} \tag{3.6}$$

onde:

°API = densidade em grau API

A, B = parâmetros da equação de Walther-ASTM

IFST = índice Farah-Stor Total

IFST	Avaliação da estabilidade	
IFST > 38	Estável	
30 < IFST < 38	Estabilidade incipiente	
22 < IFST < 30	Alto risco de instabilidade	
IFST < 22	Instável	

Tabela 3.5 - Classificação da estabilidade conforme o parâmetro IFST

3.3.3 Avaliação da Qualidade de Combustão

Para avaliar a qualidade de combustão, foi utilizada a técnica de Câmara de Combustão de Volume Constante (CCVC), com o equipamento FCA (*Fuel Combustion Analyzer*), modelo FIA-100 FCA, que simula as condições em que ocorre o processo de combustão de um motor diesel real que utiliza o óleo *bunker*. O FCA possui uma norma de teste padronizada, IP 541 (*Determination of Ignition and Combustion Characteristics of Residual Fuels - Constant Volume Combustion Chamber Method*).

A câmara de combustão é provida de sensores de temperatura e de pressão que coletam os dados do processo durante a ignição e a combustão. Na Figura 3.2, é apresentado o equipamento FCA utilizado neste estudo. O método padrão é realizado nas seguintes condições: pressão de 4,5 MPa e temperatura da câmara de 500 °C (IP 541, 2006).



Figura 3.2 - Equipamento FCA.

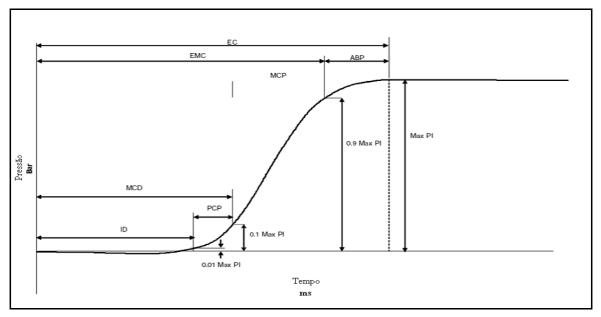
O equipamento possui um recipiente onde o combustível a ser testado é colocado e aquecido, de acordo com sua viscosidade, antes de ser injetado na câmara de combustão. Ar é injetado na câmara, pressurizando-a. Após a temperatura da câmara se estabilizar, o combustível é nebulizado e injetado, ocorrendo a ignição e iniciando-se a combustão. A pressão na câmara é monitorada por sensores durante o processo, para obtenção dos parâmetros de ignição e combustão descritos na norma IP 541. Após a queima, ocorre a exaustão dos gases de combustão.

A norma IP 541 define os parâmetros de interesse no processo para análise da combustão, a partir da curva de pressão média obtida nas injeções, como mostrado na Figura 3.3 e da derivada da pressão em função do tempo, na Figura 3.4.

Os parâmetros apresentados na norma IP 541 para avaliação da qualidade de ignição e combustão de combustíveis marítimos são os seguintes:

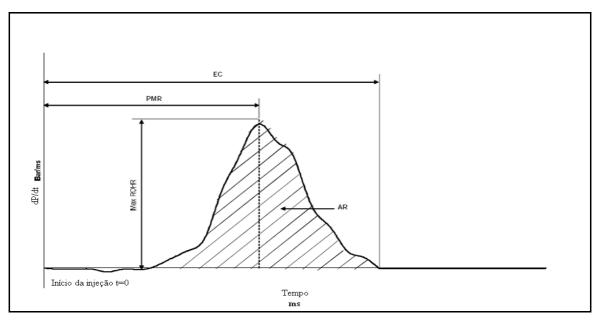
- ID = *Ignition Delay* Atraso de Ignição Intervalo de tempo, em ms, entre o início da injeção do combustível e a ignição.
- MCD = Main Combustion Delay Atraso da Combustão Principal Intervalo de tempo, em ms, entre o início da injeção do combustível e o início da combustão principal.
- EMC = End of Main Combustion Final da Combustão Principal Intervalo de tempo, em ms, entre o início da injeção do combustível e o ponto onde a maior parte do combustível já foi queimado.
- EC = End of Combustion Final da Combustão Intervalo de tempo, em ms, entre o início da injeção de combustível e o ponto onde o aumento da pressão devido à combustão atingiu seu máximo e a derivada em relação ao tempo retornou a zero.
- PCP = Pre Combustion Period Período de Pré-combustão Intervalo de tempo, em ms, entre o atraso de combustão e o atraso de ignição (MDC-ID).
- MCP = Main Combustion Period Período de Combustão Principal Intervalo de tempo, em ms, entre o final da combustão principal e o atraso de combustão principal (EMC-MCD).
- ABP = After Burning Period Período de Pós Combustão Intervalo de tempo, em ms, entre o final da combustão principal e o final da combustão (EC-EMC).
- ROHR = Rate of Heat Release Taxa de Liberação de Calor Derivada da curva de aumento de pressão devido à combustão em relação ao tempo, em bar/ms.

- PMR = Position of Maximum Rate of Heat Release Posição do valor máximo da Taxa de Liberação de Calor - Intervalo de tempo, em ms, entre o início da injeção do combustível e o ponto onde a taxa de aumento de pressão por unidade de tempo é máxima.
- AR = Accumulated Rate of Heat Release Taxa de Liberação de Calor Acumulada -Área sob a curva da derivada da pressão pelo tempo, em função do tempo, considerando-se apenas a parte positiva.



Fonte: (IP 541, 2006).

Figura 3.3 - Curva de pressão em função do tempo.



Fonte: (IP 541, 2006).

Figura 3.4 - Derivada da pressão da câmara em função do tempo.

O parâmetro ECN (*Estimated Cetane Number*), ou Número de Cetano Estimado, é calculado conforme a Equação 3.7 (IP 541, 2006).

$$ECN = 153,15 \exp(-0.2861.MCD)$$
 (3.7)

onde:

MCD = Main Combustion Delay - Atraso da Combustão Principal.

Em cada análise, são realizadas 25 injeções, deste modo, foi realizada uma única determinação para cada amostra, sendo reportada a média de 25 injeções.

A Tabela 3.6 apresenta a precisão da metodologia para determinação da qualidade de combustão segundo a norma IP 541.

Tabela 3.6 - Precisão da metodologia para determinação da qualidade de combustão

Parâmetro	Intervalo	Repetibilidade	Reprodutibilidade
ID (ms)	2,7 - 7,6	0,01979.ID	0,0632.ID
MCD (ms)	3,1 – 9,7	0,02292.MCD	0,08315.MCD
PMR (ms)	3,1 – 11,8	0,0004406.(PMR) ³	0,0095.(PMR) ²
EMC (ms)	9,6 – 18,9	0,03228.EMC	0,09803.EMC
EC (ms)	15,3 – 28,6	1,1648	3,5346
PCP (ms)	0,28 – 2,06	0,07373.PCP	0,2491.PCP
MCP (ms)	3,6 – 9,3	0,06226.MCP	0,1815.MCP
ABP (ms)	5,3 – 9,7	0,9531	2,6765
maxROHR (MPa/ms)	0,11 – 0,48	0,08502.maxROHR	0,2558.maxROHR
AR (bar)	7,2 – 8,3	0,09228	0,7299.(8,6 – AR)

3.3.4 Avaliação da Composição

A composição das formulações foi avaliada pelo método SARA, que visa separar a amostra em quatro frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Esta separação é realizada por cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama

(TLC-FID). As proporções de cada uma destas frações influenciam a estabilidade dos asfaltenos (CHAMKALANI, 2012).

A metodologia utilizada para determinação da composição das formulações de combustíveis marítimos em termos de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos é a norma IP 469 (*Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection*). O equipamento utilizado foi o analisador IATROSCAN MK-3 e os dados de precisão encontram-se listados na Tabela 3.7. Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo reportada a média de três determinações.

Tabela 3.7- Precisão da metodologia para determinação da composição

	Repetibilidade (r)	Reprodutibilidade (R)
Saturados	r = 0,5510. x ^{0,4}	R = 1,6774. x ^{0,4}
Aromáticos	r = 0,6832. x ^{0,5}	R = 1,7000. x ^{0,5}
Resinas	r = 0,6088. x ^{0,7}	R = 1,4224. x ^{0,7}
Asfaltenos	$r = 0.7650.\mathbf{x}^{0.5}$	R = 2,1943. x ^{0,5}

Onde **x** é a média entre os teores mássicos obtidos expressos em porcentagem.

3.4 MODELAGEM

O modelo matemático proposto neste trabalho consiste na construção de dois classificadores, levando em consideração propriedades físico-químicas dos combustíveis marítimos, para prever o comportamento de uma nova formulação. No primeiro modelo, é avaliada a qualidade de combustão e, no segundo, a estabilidade destes combustíveis, conforme descrito no item 2.5.

A base de dados utilizada para implementar os classificadores foi construída a partir de oitenta experimentos realizados para avaliar a qualidade de ignição (incluindo todos os parâmetros fornecidos pelo equipamento FCA) e a estabilidade de amostras de combustíveis marítimos, bem como ensaios de estabilidade e ainda algumas propriedades, tais como viscosidade cinemática, massa específica e composição. Os classificadores foram programados com o uso do software MATLAB® (Mathworks Inc.). Os resultados da

classificação *fuzzy* foram comparados com modelos de regressão linear multivariável, implementados com o uso do programa de computador STATISTICA® (*Statsoft Inc.*).

Como pré-tratamento dos dados, foram definidos critérios para valores inconsistentes (*outliers*) verificando sua ocorrência. Foram determinados os histogramas de distribuições das classes para todas as variáveis, para a qualidade de combustão e para a estabilidade, o que permite avaliar a dispersão das classes ao longo dos intervalos avaliados, característica que impacta na implementação do classificador.

A base de dados foi dividida em dois conjuntos, conjunto de treinamento e conjunto de teste. Neste trabalho, optou-se por utilizar 75 % da base total para treinamento e 25 % dos dados para testar o classificador. Quanto maior for a cardinalidade da base de treinamento, mais robusto será o modelo.

Foi preciso, também, para determinar a confiabilidade e a taxa de erro do modelo, definir um critério para classificar cada registro da base de dados. Ou seja, o treinamento é feito com uma base de registros de classes conhecidas e o classificador deverá ser capaz de classificar um registro de classe desconhecida. O critério adotado no primeiro modelo teve como foco a qualidade de combustão e encontra-se descrito na Tabela 3.8. Para avaliação da estabilidade, o critério adotado encontra-se descrito na Tabela 3.9.

Tabela 3.8 - Critério de classificação para a qualidade de combustão

Critério	Classe	Descrição
ECN ≥ 20	1	alta qualidade de combustão
15 ≤ ECN < 20	2	média qualidade de combustão
0 ≤ ECN < 15	3	baixa qualidade de combustão

Tabela 3.9 - Critério de classificação para a estabilidade

Critério	Classe	Descrição
0 < NS ≤ 5	1	alta estabilidade
5 < NS ≤ 10	2	média estabilidade
NS > 10	3	baixa estabilidade

3.5 TESTES EM MOTOR

A predição analítica de todos os processos que podem ocorrer no interior de uma câmara de combustão associados à queima do combustível é complexa e, deste modo, a análise do processo de combustão em motor constitui a melhor forma de avaliação de uma formulação de combustível marítimo.

Os testes em motor foram realizados no Laboratório de Máquinas Térmicas (LMT) da COPPE / UFRJ, em um motor *MAN Innovator 5L16/24* de injeção direta de cinco cilindros, com potência de 500 kW. Na Figura 3.5 é apresentada a fotografia do motor *MAN Innovator 5L16/24* utilizado nos testes. As especificações do motor encontram-se na Tabela 3.10.



Figura 3.5 - Motor MAN Innovator 5L16/24.

Tabela 3.10 - Especificações do motor MAN Innovator 5L16/24

Especificações do motor <i>MAN Innovator 5L16/24</i>		
Tipo de motor	L16/24	
Marca	MAN	
Número de ciclos	4 tempos	
Razão de compressão	15,2:1	
Tipo de injeção	direta	
Número de cilindros	5	
Número de válvulas por cilindro	2 válvulas de admissão e 2 válvulas de escapamento	
Velocidade do motor	1200 rpm	
Potência do motor	500 kW	
Diâmetro do cilindro	160 mm	
Curso do pistão	240 mm	
Cilindrada total	24 L	
Comprimento da biela	690 mm	
Relação biela manivela	5,75	
Ângulo da injeção	-8° (8° antes do PMS)	
Ângulo de fechamento da válvula de admissão	-136° (118° antes do PMS)	
Ângulo de abertura da válvula de descarga	140°	
Velocidade média do pistão	9,6 m/s	
Pressão média efetiva	20,7 bar	
Pressão máxima de combustão	170 bar	
Nível de qualidade do combustível	Óleo combustível pesado de até 700 mm² a 50 °C.	

O motor *MAN Innovator 5L16/24* é equipado com sensores de temperatura e pressão, para leitura local e remota. Os sensores para monitoramento e alarme são conectados a um módulo base, constituído pelo módulo de operação, pelo monitoramento de temperatura e pressão e pelo monitoramento da temperatura dos gases de escape. O computador da sala de controle é conectado ao módulo base do motor, mostrando as leituras dos sensores de pressão e temperatura, situados ao longo do motor (cabeçote, descarga de gases, entre outros). A Figura 3.6 apresenta o módulo base do motor *MAN Innovator 5L16/24*.



Figura 3.6 - Módulo base do motor MAN Innovator 5L16/24.

A metodologia utilizada para conduzir a partida e a parada do motor, a análise das propriedades da combustão e ensaios de desempenho, encontra-se em desenvolvimento, com base nas normas ISO 8178 e ISO 3046. Por se tratar de um trabalho em fase de implementação, os resultados apresentados neste estudo são preliminares.

O atraso de ignição é medido em função do ângulo do eixo de manivelas pela diferença entre o ponto de injeção de combustível (quando a pressão de injeção decresce) e o inicio do aumento da razão de liberação de calor (HEYWOOD, 1988). O atraso de ignição é definido como a diferença angular absoluta entre o início da injeção, associado com a abertura do injetor, e o ponto em que a curva de pressão apresenta uma descontinuidade em sua derivada.

Os testes são iniciados com óleo diesel marítimo e a troca de combustíveis é feita de forma progressiva. Os dados experimentais obtidos para o óleo diesel marítimo são tomados como referência, de modo a considerar condições ambientais (temperatura ambiente, pressão atmosférica e umidade do ar) dispares entre os testes realizados. Os resultados são expressos como a diferença da propriedade medida em relação ao óleo diesel marítimo utilizado como referência.

Em cada uma das cargas, tanto para a nova formulação testada, quanto para o óleo diesel marítimo, foram armazenados dados de, pelo menos, 200 ciclos. Os dados armazenados foram: pressão no cilindro, levantamento da agulha e pressão na linha de combustível do injetor versus posição angular do eixo de manivelas do motor.

3.5.1 Amostras

No motor *MAN Innovator 5L16/24*, foram testadas seis formulações, utilizando duas amostras de OCM 380, provenientes das unidades produtoras A e B. Para cada amostra, foram avaliados os teores 0 %, 5 % e 10 % em volume de biodiesel de soja. Por se tratar de testes de elevado custo e que requerem um grande volume de amostra, o teor volumétrico de 2 % de biodiesel não foi examinado nesta fase do trabalho. Por este mesmo motivo, optou-se por testar somente amostras de OCM 380, por se tratar da categoria de combustível marítimo residual mais comercializada no Brasil e no mundo. Vale citar que as amostras utilizadas nos testes em motor, apesar de oriundas das unidades A e B, não foram obtidas na mesma batelada que as amostras utilizadas nas etapas anteriores deste estudo.

Foi preparado um volume de 2000 L de cada formulação, em uma unidade de preparo de misturas localizada na Petrobras/SIX. O Laboratório de Máquinas Térmicas possui um sistema de pré-tratamento de combustível, contendo tanque de sedimentação, centrífuga e controle de temperatura.

Foi efetuada a caracterização físico-química das seis amostras, tendo sido executados os seguintes ensaios: viscosidade cinemática a duas temperaturas, massa específica, resíduo de carbono, sedimento total, teor de enxofre e composição, em termos dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Além destes, foram realizados os ensaios de avaliação da estabilidade (tolueno equivalente e análise de estabilidade por varredura óptica).

A determinação do número de cetano estimado no equipamento *Fuel Combustion Analyzer* foi feita, permitindo a comparação do efeito da adição do biodiesel entre esta técnica com os resultados gerados pela análise do processo de combustão em motor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TESTES PRELIMINARES

Estes testes foram realizados com o objetivo de avaliar o comportamento das misturas de biodiesel e óleo *bunker* no que tange à estocagem. Os recipientes contendo as misturas foram deixados em repouso, no laboratório, à temperatura ambiente, durante um período de tempo pré-determinado de 300 dias. Durante este período, procurou-se observar se ocorreria a formação de uma segunda fase na mistura, ou mesmo qualquer outra variação de aspecto. No intuito de simular as condições de armazenagem em tanque dos óleos combustíveis marítimos, os recipientes contendo as misturas tinham entrada de ar atmosférico em sua região superior (respiro). Além disso, no início e após o período de 300 dias, foram analisadas as massas específicas das misturas.

Somente as amostras de OCM 380 A e B puros e em mistura com 10 % em volume de biodiesel foram avaliadas, pois este teor volumétrico de 10 % representa a condição mais crítica em caso de incompatibilidade dentro do escopo proposto neste estudo (0 % a 10 % em volume de biodiesel). A Figura 4.1 apresenta uma fotografia dos frascos utilizados nos testes preliminares, contendo as amostras supracitadas.



Figura 4.1 - Frascos utilizados nos testes preliminares.

Na Tabela 4.1, são apresentados os resultados de massa específica das misturas, analisadas no início dos testes e após 300 dias. Nota-se uma redução nos valores de massa específica, justificada pela possível deposição de frações pesadas. Isto é consequência de um processo natural de deposição ocasionado pela ação da gravidade ao longo do tempo, não necessariamente devido a uma possível incompatibilidade. A compatibilidade das misturas será investigada de forma mais minuciosa nos itens seguintes. Não foi observada a formação de uma segunda fase nas misturas.

Pode-se observar que, em todas as misturas, a variação de massa específica, dada pela Equação 4.1, é maior do que a repetibilidade do método (0,4 kg/m³), sendo maior no caso das amostras de óleo *bunker* sem a adição de biodiesel. Isto pode indicar uma contribuição do biodiesel na estabilidade das misturas.

Tabela 4.1 - Testes preliminares - Massa específica das misturas

 OCM 380 A - Massa Específica a 60 °C (kg/m³)

 0 % em volume de biodiesel
 10 % em volume de biodiesel

 inicial
 955,4
 945,2

 após 300 dias
 952,7
 943,6

 Δ
 2,7
 1,6

 Δ%
 0,28
 0,17

OCM 380 B - Massa Específica a 60 °C (kg/m³)

	0 % em volume de biodiesel	10 % em volume de biodiesel
inicial	951,2	941,2
após 300 dias	947,4	940,7
Δ	3,8	0,5
Δ%	0,40	0,05

$$\Delta = \rho_i - \rho_f \tag{4.1}$$

$$\Delta\% = \frac{(\rho_i - \rho_f) \times 100}{\rho_i} \tag{4.2}$$

onde:

 Δ = variação de massa específica

 $\Delta\%$ = variação percentual de massa específica

 ρ_i = massa específica da amostra no início dos testes

 ρ_f = massa específica da amostra após 300 dias

4.2 PRIMEIRA ETAPA DO ESTUDO: FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE 16 MISTURAS

4.2.1 Caracterização Físico-química

Neste item, serão apresentados os resultados obtidos para as 16 misturas formuladas na primeira etapa deste estudo. As seguintes análises foram realizadas: composição em termos dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, viscosidade cinemática a duas temperaturas, massa específica, teor de cinzas, resíduo de carbono, sedimento total, teores de enxofre, alumínio, silício, vanádio, cálcio e zinco, ponto de fluidez e ponto de fulgor. Nas Tabelas 4.2 a 4.10, são apresentados os resultados obtidos. Os números 0, 2, 5 e 10 em cada coluna indicam o teor em volume de biodiesel utilizado na formulação da mistura. As letras A e B indicam as unidades produtoras que cederam as amostras de óleo *bunker*.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de composição das amostras de óleo *bunker*, em termos de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. É interessante notar as diferenças entre as composições das amostras de combustíveis marítimos. A formulação de combustíveis marítimos residuais é feita pela mistura de uma corrente residual, que pode ser resíduo atmosférico, resíduo de vácuo ou até mesmo resíduo asfáltico, com uma ou diversas correntes diluentes, como por exemplo, óleo decantado, óleo leve de reciclo (LCO), óleo diesel, gasóleos diversos, querosene, entre outras. Deste modo, a composição do óleo *bunker* varia de acordo com a refinaria que o produz e as correntes disponíveis em cada unidade operacional.

Nota-se que o teor de asfaltenos é o mesmo para as quatro amostras analisadas. Isto é um indicativo de que as unidades produtoras A e B utilizam percentuais semelhantes de correntes residuais na formulação do óleo *bunker*. O ajuste de viscosidade é feito com a adição de diluentes, levando, naturalmente, a uma maior adição de correntes diluentes para

a formulação do OCM 180. Comparando-se as unidades produtoras A e B, as diferenças existentes nos teores de aromáticos e resinas podem ser justificadas por diferenças nas correntes utilizadas como diluentes na produção do óleo *bunker*. O óleo OCM 380 A possui maior teor de aromáticos quando comparado ao OCM 380 B, no entanto, o óleo OCM 180 A possui menor teor de aromáticos em comparação ao OCM 180 B, sinalizando o uso de diluentes com menores teores de aromáticos na unidade A. Os resultados indicam ainda que a unidade B utiliza diluentes com maiores teores de aromáticos e menores teores de resinas. Estas diferenças de composição exercem impacto na estabilidade das misturas. Os resultados das análises de estabilidade serão discutidos nos itens seguintes.

Tabela 4.2 - Teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos das amostras de óleo bunker

Amostra	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
	(% em massa)	(% em massa)	(% em massa)	(% em massa)
OCM 180 A	10,0	39,0	26,0	25,0
OCM 180 B	9,3	44,3	20,3	26,1
OCM 380 A	10,0	45,0	20,0	25,0
OCM 380 B	7,7	34,1	33,0	25,2

Os resultados de teor de água por destilação para as quatro amostras de óleo *bunker* foi de 0,0 % em volume. Devido à precisão da análise (0,1 mL) e considerando-se o teor de água do biodiesel (172 mg/kg, que corresponde a 0,015 % em volume), conclui-se que a adição de até 10 % em volume de biodiesel não causa mudanças detectáveis pelo método. Em uma amostra de 100 mL, considerando como exemplo uma mistura contendo 10 % em volume de biodiesel, o volume de água adicionado devido ao biodiesel seria de 0,0015 mL, ou seja, 0,0015 % em volume, valor inferior à repetibilidade da análise.

A adição do biodiesel ao combustível marítimo acarreta em uma diminuição da viscosidade cinemática, fato que era esperado, visto que a viscosidade do biodiesel é menor do que a do óleo *bunker*. Este efeito é bastante significativo, conforme os valores apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4. É interessante notar que, no caso das amostras de OCM 180, os valores de viscosidade cinemática tendem a ser muito próximos, após a adição de 10 % em volume de biodiesel, independentemente da composição do combustível marítimo. Isto sugere que, com a utilização de biodiesel, uma menor quantidade de diluente seria necessária para formular o combustível marítimo. Nota-se que, a 98,9 °C, a adição de 2 % em volume de biodiesel não causa alteração detectável pelo método no caso do

OCM 380 B. Dentre as amostras analisadas, esta é a que apresenta menor teor de aromáticos e saturados.

Nota-se que a redução de viscosidade cinemática com o teor de biodiesel ocorreu de forma mais acentuada nas amostras OCM 180 B e OCM 380 A, quando respectivamente comparadas às amostras OCM 180 A e OCM 380 B. As amostras OCM 180 B e OCM 380 A apresentam maiores teores de aromáticos, sinalizando a ocorrência de menor interação das moléculas do biodiesel com estes compostos.

Tabela 4.3 - Viscosidade cinemática a 50 °C das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

	Vis	scosidade cinemá	itica a 50 °C (mm²/	s)	
Amostra	Teor em volume de biodiesel (%)				
	0	2	5	10	
OCM 180 A	175,1	162,5	133,1	94,19	
OCM 180 B	177,4	151,5	122,1	95,83	
OCM 380 A	338,8	284,5	245,5	157,2	
OCM 380 B	340,8	332,2	288,2	177,0	

Tabela 4.4 - Viscosidade cinemática a 98,9 °C das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

	Viso	cosidade cinemáti	ca a 98,9 °C (mm²	²/s)	
Amostra	Teor em volume de biodiesel (%)				
	0	2	5	10	
OCM 180 A	23,15	21,74	19,43	15,83	
OCM 180 B	25,17	20,67	18,13	14,86	
OCM 380 A	34,15	31,05	28,77	21,91	
OCM 380 B	35,40	35,06	31,91	23,45	

Para avaliar o efeito da temperatura sobre a viscosidade cinemática do óleo *bunker* e das suas misturas com biodiesel, foi considerado o modelo de Walther-ASTM (ASTM D341, 2009). A Tabela 4.5 apresenta os valores da relação entre os parâmetros **A** e **B** da equação de Walther-ASTM (Equação 3.3).

De acordo com a Tabela 4.5, pode-se observar que a adição de biodiesel não altera consideravelmente o perfil de variação da viscosidade com a temperatura. A relação **A/B** varia muito pouco com o aumento do teor volumétrico de biodiesel, sendo estas variações ainda menores no caso das amostras de OCM 380. Nota-se um pequeno decréscimo nos valores da relação **A/B** com o aumento do teor de biodiesel na mistura.

Tabela 4.5 - Relação A/B das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

	Relação A/B				
Amostra Teor em volume de biodiesel (%)					
	0	2	5	10	
OCM 180 A	2,6107	2,6079	2,6038	2,5956	
OCM 180 B	2,6160	2,6058	2,6007	2,5917	
OCM 380 A	2,6241	2,6212	2,6190	2,6089	
OCM 380 B	2,6263	2,6262	2,6228	2,6114	

Os resultados de massa específica, apresentados na Tabela 4.6, apontam para a diminuição dessa propriedade com a adição do biodiesel ao combustível marítimo, o que era esperado, visto que a massa específica do biodiesel é menor do que a do óleo *bunker*.

Tabela 4.6 - Massa específica a 60 °C das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

Amostra		•	a a 60 °C (kg/m³)	
		l eor em volume	de biodiesel (%)	
	0	2	5	10
OCM 180 A	945,9	944,5	938,9	936,7
OCM 180 B	936,5	935,2	931,5	927,9
OCM 380 A	955,4	953,6	951,2	945,2
OCM 380 B	951,2	948,1	948,0	941,2

Os resultados de teor de cinzas e resíduo de carbono (Tabela 4.7) para as amostras de óleo *bunker* indicam baixos teores em todas as amostras testadas, atendendo com folga à especificação dada pela Resolução ANP 52 / 2010 e pela norma ISO 8217 / 2012.

A análise de cinzas sulfatadas em biodiesel teve como resultado 0,001 % em massa. A análise de resíduo de carbono não faz parte da especificação do biodiesel dada pela

Resolução ANP 45 / 2014 (Tabela A.5). Ainda assim, foi feita a análise de resíduo de carbono na amostra de biodiesel, segundo o mesmo método utilizado para determinação de resíduo de carbono em óleo *bunker* (ASTM D4530), obtendo-se o valor de 0,0153 % em massa. Diante do exposto, optou-se por não fazer as análises de teor de cinzas e resíduo de carbono para as misturas com biodiesel, visto que estes teores no biodiesel são muito inferiores aos presentes no óleo *bunker*.

Tabela 4.7 - Cinzas e resíduo de carbono das amostras de óleo bunker

	Cinzas (% em massa)		Resíduo de Carbono (% em massa)	
	valores determinados	Resolução ANP 52/2010 (máximo)	valores determinados	Resolução ANP 52/2010 (máximo)
OCM 180 A	0,007	0,070	9,99	15,0
OCM 180 B	0,020	0,070	9,44	15,0
OCM 380 A	0,009	0,100	11,2	18,0
OCM 380 B	0,014	0,100	11,6	18,0

O teor de enxofre diminui com a adição de biodiesel ao óleo *bunker* (Tabela 4.8), como esperado, o que favorece a adição de biodiesel às formulações. Observa-se que as amostras oriundas da unidade produtora B possuem menores teores de enxofre do que as amostras da unidade A. Isto indica diferenças no elenco de petróleos processados pelas refinarias, visto que o teor de enxofre presente no óleo *bunker* é função do petróleo de origem.

Tabela 4.8 - Teor de enxofre das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

		Teor em massa	de enxofre (%)			
Amostra	Teor em volume de biodiesel (%)					
	0	2	5	10		
OCM 180 A	1,55	1,48	1,48	1,35		
OCM 180 B	0,58	0,56	0,54	0,53		
OCM 380 A	1,38	1,36	1,32	1,27		
OCM 380 B	0,63	0,62	0,60	0,57		

Na Tabela 4.9, são apresentados os teores de alumínio, silício, vanádio, sódio, cálcio e zinco das amostras de óleo *bunker*. Observam-se baixos valores para os teores destes metais em todas as amostras testadas, atendendo, com folga, à especificação dada pela Resolução ANP 52 / 2010 e pela norma ISO 8217 / 2012. Nota-se uma diferença entre os teores de Si das amostras da unidade B, indicando possível adição de diluentes com maiores teores de silício no OCM 180 B.

Tabela 4.9 - Teores de alumínio, silício, vanádio, sódio, cálcio e zinco das amostras de óleo bunker

Amostra	AI (mg/kg)	Si (mg/kg)	V (mg/kg)	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Zn (mg/kg)
OCM 180 A	2	1	29	4	1	1
OCM 180 B	4	21	29	15	2	1
OCM 380 A	4	6	32	3	1	2
OCM 380 B	4	5	34	17	1	1
OCM 180 ⁽¹⁾	50		150	50	30	15
OCM 380 ⁽¹⁾	60		350	100	30	15

⁽¹⁾ Resolução ANP 52/2010 (máximo)

Para o biodiesel, foram feitas as análises de metais que constam na especificação dada pela Resolução ANP 45 / 2014, Na + K e Ca + Mg, obtendo-se, respectivamente, os valores de 0,652 mg/kg e 0,093 mg/kg. Como a ordem de grandeza destes valores é inferior aos limites de detecção dos métodos para análise de metais em óleo *bunker* (1 mg/kg para a determinação de V, Na e Zn, 3 mg/kg para a determinação de Ca, 5 mg/kg para a determinação de Al e 10 mg/kg para a determinação de Si), não foram realizadas as análises de metais nas misturas.

Os resultados de ponto de fluidez apresentados na Tabela 4.10 indicam redução desta propriedade com o aumento do teor de biodiesel na formulação. Este é um aspecto favorável, visto que o biodiesel contribui para reduzir a interação entre as moléculas. Todas as amostras atendem, com folga, ao limite da especificação dada pela Resolução ANP 52 / 2010 e pela norma ISO 8217 / 2012 (máximo de 30 °C).

Tabela 4.10 - Ponto de fluidez das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

	Ponto de fluidez (°C) Teor em volume de biodiesel (%)				
Amostra					
	0	2	5	10	
OCM 180 A	-18	-21	-21	-27	
OCM 180 B	-21	-24	-27	-30	
OCM 380 A	-9	-15	-15	-21	
OCM 380 B	-12	-12	-15	-21	

Na Tabela 4.11, são apresentados os resultados de ponto de fulgor, onde é difícil observar uma tendência de comportamento desta propriedade com o aumento do teor de biodiesel. O biodiesel tem maior ponto de fulgor (134 °C) do que as amostras de óleo *bunker;* no entanto, uma vez que não há perda de frações leves, não é esperado que ocorra aumento de ponto de fulgor devido à sua adição ao óleo *bunker.* Vale ressaltar que o valor mínimo desta propriedade nas especificações dadas pela Resolução ANP 52 / 2010 e pela norma ISO 8217 / 2012 é 60 °C.

Tabela 4.11 - Ponto de fulgor das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

Amostra	Ponto de fulgor (°C)				
Alliostia		Teor em volume	de biodiesel (%)		
	0	2	5	10	
OCM 180 A	91,0	89,0	106,0	90,0	
OCM 180 B	80,0	80,0	82,0	85,0	
OCM 380 A	92,0	91,0	95,0	90,0	
OCM 380 B	85,0	94,0	95,0	92,0	

Diante dos resultados obtidos na primeira etapa do trabalho, pode-se afirmar que a adição do biodiesel à formulação do óleo combustível marítimo residual, nos teores analisados, não compromete o atendimento à especificação do *óleo bunker*, segundo a Resolução ANP 52 / 2010 e a norma ISO 8217 / 2012, sendo inclusive favorável em propriedades como viscosidade cinemática e teor de enxofre.

4.2.2 Análises de Estabilidade

Neste item, serão apresentados os resultados das análises de estabilidade obtidos para as 16 misturas formuladas. As seguintes análises foram realizadas: sedimento total, teste da mancha, tolueno equivalente e análise de estabilidade por varredura óptica, além de cálculos dos parâmetros das metodologias preditivas de estabilidade do óleo *bunker* (BMCI – TE, IFS – TE e IFST).

Os resultados de sedimento total, mostrados na Tabela 4.12, indicam baixos teores em todas as amostras testadas, atendendo com folga à especificação dada pela Resolução ANP 52 / 2010 e pela norma ISO 8217 / 2012, cujo limite máximo é 0,10 % em massa. Pode-se observar que os teores de biodiesel avaliados não são elevados o bastante para causar uma alteração possível de ser detectada pelo método. A precisão desta metodologia também não permite identificar diferenças entre os produtos das unidades A e B.

Tabela 4.12 - Sedimento total das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

	Sedimento Total (% em massa) Teor em volume de biodiesel (%)				
Amostra					
	0	2	5	10	
OCM 180 A	0,04	0,01	0,02	0,01	
OCM 180 B	0,01	0,01	0,01	0,01	
OCM 380 A	0,02	0,02	0,01	0,02	
OCM 380 B	0,03	0,02	0,03	0,01	

A adição de biodiesel não exerceu influência sobre os resultados de teste da mancha. Todas as formulações testadas apresentaram resultados semelhantes, classificação "1", estável, conforme a norma ASTM D4740. Alguns exemplos de resultados obtidos estão expostos na Figura 4.2.

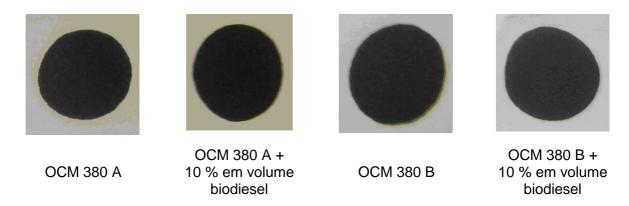


Figura 4.2 - Teste da mancha das amostras de OCM 380 e suas misturas com biodiesel.

Os resultados de tolueno equivalente encontram-se na Tabela 4.13. Como o tolueno equivalente indica a demanda de aromaticidade da amostra, é esperado que a adição do biodiesel diminua a reserva de aromaticidade e, consequentemente, aumente o valor do tolueno equivalente. Entretanto, no caso das amostras oriundas da unidade B, os teores de biodiesel adicionados não são elevados o bastante para causar uma alteração possível de ser detectada pelo método. Para as amostras da unidade A, nota-se que, após a adição de 10 % em volume de biodiesel, ocorre o aumento do valor do tolueno equivalente, indicando aumento da demanda de aromaticidade e menor estabilidade.

Tabela 4.13 - Tolueno equivalente das amostras de óleo *bunker* e suas misturas com biodiesel

		Tolueno e	quivalente		
Amostra	Teor em volume de biodiesel (%)				
	0	2	5	10	
OCM 180 A	26	24	28	31	
OCM 180 B	24	25	25	25	
OCM 380 A	26	25	29	29	
OCM 380 B	24	25	25	24	

Os resultados de número de separabilidade gerados pelo equipamento *Turbiscan*, apresentados na Tabela 4.14, avaliam a tendência de separação de fase devido à floculação (instabilidade).

Tabela 4.14 - Número de	e separabilidade das amostras	de óleo <i>bunker</i> e su	as misturas com biodiesel
Tabbia III Tialificio ao	ooparabiliaaao aac arricoliac	ac cloc barner c cc	ado illictardo con il bicalcoci

	Número de separabilidade						
Amostra	Teor em volume de biodiesel (%)						
	0	2	5	10			
OCM 180 A	3,3	2,3	4,0	0,7			
OCM 180 B	0,7	1,5	0,8	0,2			
OCM 380 A	5,3	3,1	4,6	2,0			
OCM 380 B	3,0	5,4	6,8	7,3			

De acordo com a classificação estabelecida na norma ASTM D7061, as formulações feitas a partir de OCM 180 apresentam alta reserva de estabilidade, pois os valores obtidos para o número de estabilidade foram inferiores a 5. A reserva de estabilidade é definida como sendo a capacidade de um óleo em manter os asfaltenos em dispersão coloidal, prevenindo sua floculação. A faixa de valores para classificação das amostras foi apresentada na Tabela 3.3.

No caso das misturas feitas a partir de OCM 380, o comportamento é diferente entre as amostras A e B. A amostra OCM 380 A, antes da adição de biodiesel, tem média reserva de estabilidade (valor do número de separabilidade entre 5 e 10) e não é provável que ocorra floculação de asfaltenos desde que não seja exposta a condições adversas (estocagem, envelhecimento, aquecimento, mistura, dentre outras). A adição de biodiesel promove um aumento na estabilidade desta amostra, passando para uma condição de alta reserva de estabilidade. Por outro lado, a amostra OCM 380 B tem a sua reserva de estabilidade reduzida mediante o aumento do teor de biodiesel.

É interessante observar o efeito da interação do biodiesel com as resinas. No caso da amostra OCM 380 B, que tem, aproximadamente, os mesmos teores de resinas e aromáticos (33,0 % e 34,1 % em massa respectivamente, conforme Tabela 4.2), ocorre aumento do número de separabilidade, o que indica redução da estabilidade. Já para a amostra OCM 380 A, que possui relação aromáticos/resinas igual a 2,25, observa-se uma tendência de redução do número de separabilidade, ou seja, aumento da estabilidade.

No caso das formulações feitas com OCM 180 A, há uma tendência de redução do número de separabilidade, assim como no caso da amostra OCM 380 produzida na mesma unidade. A presença de altos teores de aromáticos frente a menores teores de resinas pode

justificar este comportamento. A amostra OCM 180 B também apresenta uma tendência de aumento da estabilidade, ainda que a variação não seja linear; assim como nas amostras oriundas da unidade A, a amostra OCM 180 da unidade B também possui relação aromáticos/resinas maior do que 1 (conforme dados da Tabela 4.2, a relação aromáticos/resinas desta amostra é 2,18). Os resultados obtidos indicaram que nas amostras com maiores razões aromáticos/resinas, a adição do biodiesel acarretou em redução do número de separabilidade, indicando aumento da estabilidade. Entretanto, para as formulações feitas com a amostra OCM 380 da unidade B, que apresenta razão aromáticos/resinas próxima de 1, a adição do biodiesel acarretou em redução da estabilidade. Esse fato indica uma influência da relação aromáticos/resinas na interação com biodiesel. Assim, uma seleção adequada de diluentes, que levem a um produto com valores mais altos (superiores a 2) para essa relação, poderá ter resultados positivos na estabilidade do produto final.

É interessante analisar os perfis de transmissão, obtidos com o equipamento *Turbiscan*, antes e após a adição de 10 % em volume de biodiesel, apresentados nas Figuras 4.3 a 4.10. Na Figura 4.3, podem-se observar os perfis de luz transmitida nas 16 varreduras efetuadas em intervalos de um minuto entre cada uma, para a amostra OCM 180 A. Os perfis são dados em função da posição na cubeta (altura a partir do fundo da cubeta). O perfil de cor roxa é o primeiro, correspondendo ao tempo zero. O último perfil (t = 15 min) é identificado pela coloração vermelha. Os primeiros 7 mm correspondem ao início da cubeta (anel de vedação) e, portanto, não representam a amostra. Da mesma forma, a partir de 65 mm do fundo da cubeta não existe mais amostra e por isso os perfis obtidos devem ser desconsiderados nessa região.

Os resultados da amostra OCM 180 A indicam que esta amostra apresenta alta reserva de estabilidade, não sendo provável que ocorra precipitação de asfaltenos. Nota-se que os perfis obtidos são bastante estáveis, não havendo muitas variações na quantidade de luz transmitida ao longo da cubeta. A Figura 4.4 mostra o efeito da adição de biodiesel no aumento da estabilidade da amostra OCM 180 A. Os perfis obtidos para a mistura de OCM 180 A e 10 % em volume de biodiesel são mais estáveis, com menores variações de porcentagem de luz transmitida ao longo da cubeta.

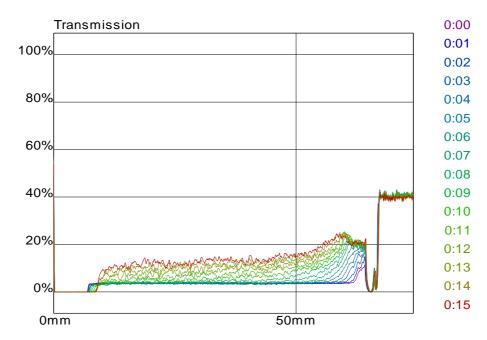


Figura 4.3 - Transmitância da amostra OCM 180 A antes da adição de biodiesel.

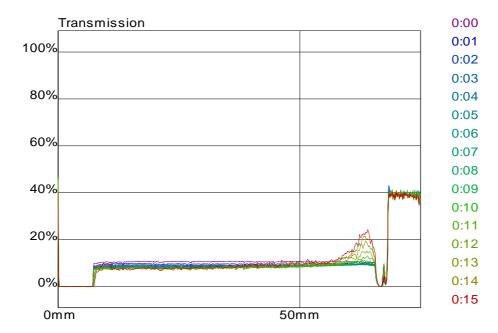


Figura 4.4 - Transmitância da mistura OCM 180 A + 10 % em volume de biodiesel.

Comportamento semelhante ao da amostra OCM 180 A pode ser observado para a amostra OCM 180 B, cujos perfis antes e após a adição de 10 % em volume de biodiesel são mostrados nas Figuras 4.5 e 4.6, e também para a amostra OCM 380 A, cujos perfis são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8. Nestas amostras, a adição de 10 % em volume de biodiesel promoveu redução nas variações de luz transmitida, indicando maior estabilidade.

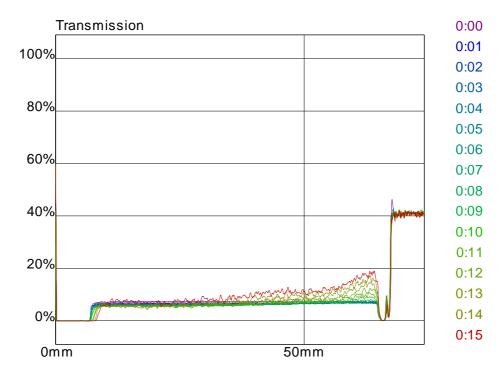


Figura 4.5 - Transmitância da amostra OCM 180 B antes da adição de biodiesel.

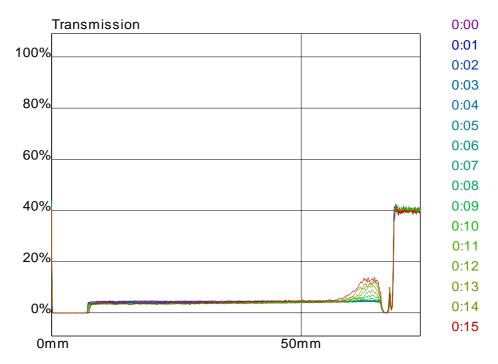


Figura 4.6 - Transmitância da mistura OCM 180 B + 10 % em volume de biodiesel.

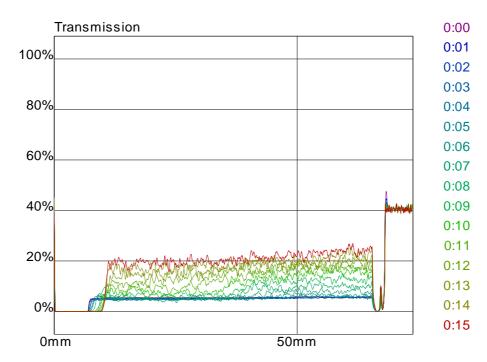


Figura 4.7 - Transmitância da amostra OCM 380 A antes da adição de biodiesel.

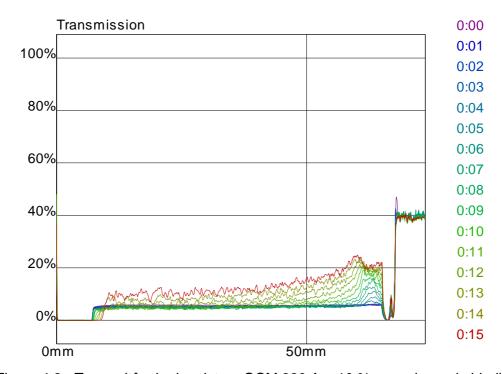


Figura 4.8 - Transmitância da mistura OCM 380 A + 10 % em volume de biodiesel.

No caso da amostra OCM 380 B, cujos perfis antes e após a adição de 10 % em volume de biodiesel são mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10, ocorre maior variação no percentual de luz transmitida após a adição de biodiesel, indicando redução da estabilidade.

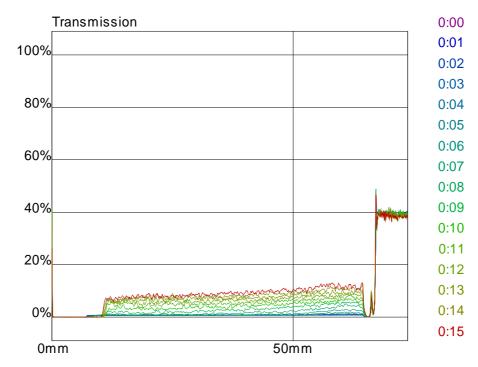


Figura 4.9 - Transmitância da amostra OCM 380 B antes da adição de biodiesel.

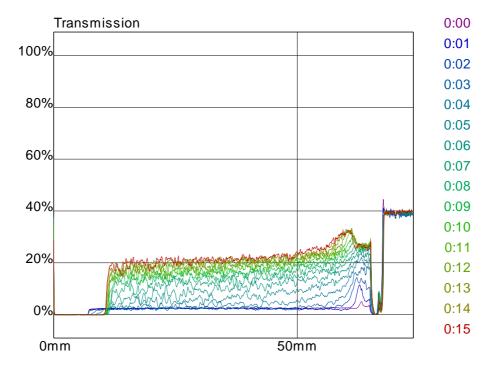


Figura 4.10 - Transmitância da mistura OCM 380 B + 10 % em volume de biodiesel.

Na Figura 4.10, o primeiro perfil (t = 0) apresenta um baixo valor de luz transmitida em toda a extensão da cubeta, indicando que as partículas em suspensão ocupavam toda a extensão da cubeta, não permitindo que a luz incidente fosse transmitida. O segundo perfil

(t = 1 min, coloração azul escuro) apresenta um aumento da porcentagem de luz transmitida no topo da cubeta, indicando que começou a ocorrer precipitação e sedimentação de partículas. Os perfis seguintes apresentam características semelhantes, com um aumento da porcentagem de luz transmitida na parte superior da cubeta. À medida que o tempo aumenta, maior é a porcentagem de luz transmitida ao longo do comprimento da cubeta, mostrando que houve sedimentação.

Vale ressaltar que, apesar de a amostra de OCM 380 B ter a sua reserva de estabilidade reduzida mediante o aumento do teor de biodiesel, a mistura OCM 380 B +10 % em volume de biodiesel tem média reserva de estabilidade e não é provável que ocorra floculação de asfaltenos desde que não seja exposta a condições adversas (estocagem, envelhecimento, aquecimento, mistura, dentre outras), de acordo com a classificação estabelecida na norma ASTM D7061.

A Tabela 4.15 apresenta os resultados dos cálculos dos parâmetros BMCI e IFS, que indicam a reserva de aromaticidade da amostra. Pode-se observar que a adição de biodiesel diminui a reserva de aromaticidade do óleo *bunker*. No entanto, a estabilidade final do combustível depende do balanço entre reserva e demanda de polaridade, sendo este segundo fator indicado pelo tolueno equivalente.

Tabela 4.15 - Parâmetros BMCI e IFS das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

	BMCI Teor em volume de biodiesel (%)			IFS Teor em volume de biodiesel (%)				
Amostra								
	0	2	5	10	0	2	5	10
OCM 180 A	70,5	70,0	67,8	67,6	119,8	119,5	118,2	117,6
OCM 180 B	65,7	65,8	64,5	63,6	117,7	117,3	116,3	115,3
OCM 380 A	73,8	73,2	72,3	70,3	122,2	121,7	121,1	119,7
OCM 380 B	71,6	70,2	70,4	68,2	121,2	120,5	120,4	118,7

A Tabela 4.16 apresenta os resultados dos cálculos dos parâmetros BMCI – TE, IFS – TE e IFST. No caso do parâmetro BMCI – TE, como os valores deste índice encontram-se acima de 25 em todas as formulações propostas, de acordo com as premissas desta correlação, o risco de instabilidade previsto por essas correlações é baixo. Este resultado é condizente com os valores encontrados para o índice IFS – TE, onde todos

os valores são superiores a 45, o que faz com que, segundo esta correlação, a avaliação das misturas em termos de estabilidade seja considerada muito estável. Os valores de IFST corroboram esta avaliação, visto que todos os resultados deste índice encontram-se acima de 38, caracterizando uma formulação estável.

Tabela 4.16 - BMCI - TE, IFS - TE e IFST das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

Amostra	BMCI - TE Teor em volume de biodiesel (%)			IFS - TE sel Teor em volume de biodiesel (%)			IFST Teor em volume de biodiesel (%)					
	0	2	5	10	0	2	5	10	0	2	5	10
OCM 180 A	44,2	46,2	40,0	36,3	93,5	95,7	90,4	86,3	101,1	100,5	98,2	97,2
OCM 180 B	41,9	40,8	39,5	38,6	93,9	92,3	91,3	90,3	97,5	96,8	95,2	93,6
OCM 380 A	47,5	48,2	42,9	40,9	95,9	96,7	91,7	90,3	105,0	104,3	103,3	100,8
OCM 380 B	47,8	45,2	45,4	44,4	97,4	95,5	95,4	94,9	103,4	102,2	102,1	99,3

Apesar de a adição de biodiesel não ter provocado nenhuma alteração apreciável segundo algumas metodologias utilizadas, como o sedimento total e o teste da mancha, os resultados das análises de avaliação da estabilidade indicaram que as formulações testadas são estáveis, mesmo nas misturas onde a adição de 10 % em volume de biodiesel acarretou redução de estabilidade. Foi observado que a estabilidade está diretamente relacionada à composição do combustível marítimo. Pode-se afirmar que a adição do biodiesel ao óleo bunker, nas condições avaliadas, é possível em termos de estabilidade, contudo é fundamental levar em conta a composição do óleo de forma a investigar como o biodiesel irá interagir com as moléculas dispersas no combustível marítimo.

Dentre as metodologias utilizadas, conclui-se que a análise de estabilidade por meio de varredura óptica, por se tratar de um método espectroscópico, e não meramente visual, oferece melhor sensibilidade na avaliação da estabilidade do óleo *bunker* e suas misturas com o biodiesel, deste modo, esta metodologia será adotada como critério de classificação na implementação do classificador proposto no item 4.4.

4.2.3 Análises de Qualidade de Combustão

Neste item, são apresentados os resultados das análises de qualidade de combustão obtidos para as 16 misturas formuladas. A Tabela 4.17 mostra os resultados de número de cetano estimado (ECN), de modo a comparar os resultados obtidos antes e após a adição de biodiesel. Observa-se que há tendência de aumento de ECN e da qualidade de ignição e combustão. Nas amostras de OCM 180, o aumento de ECN só ocorre com a adição de 10 % em volume de biodiesel. Nas amostras de OCM 380, que contêm em sua formulação maiores percentuais de correntes residuais, o efeito do biodiesel tende a ser mais acentuado.

Tabela 4.17 - Número de cetano estimado das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

	ECN						
Amostra		Teor em volume	de biodiesel (%)				
	0	2	5	10			
OCM 180 A	18,8	17,0	18,8	20,4			
OCM 180 B	17,4	15,8	17,0	18,8			
OCM 380 A	15,7	14,9	17,2	18,9			
OCM 380 B	16,4	16,8	18,8	17,4			

A Tabela 4.18 apresenta os resultados do Índice Calculado de Aromaticidade Carbônica (CCAI – Calculated Carbon Aromaticity Index). Quanto menor o valor de CCAI, melhor é a qualidade de ignição do combustível marítimo. O limite de CCAI máximo estabelecido pela Resolução ANP 52 / 2010 é 860 para o OCM 180 e 870 para o OCM 380. Desta forma, todas as formulações apresentam valores inferiores aos limites especificados. Verifica-se que a adição de biodiesel não causou uma mudança significativa no valor de CCAI. Este fato confirma que esta correlação não é o parâmetro mais indicado para avaliar a qualidade de ignição de combustíveis marítimos e não é sensível ao biodiesel presente nas misturas.

841

		CC	CAI				
Amostra	Teor em volume de biodiesel (%)						
	0	2	5	10			
OCM 180 A	846	846	843	845			
OCM 180 B	837	837	836	836			
OCM 380 A	848	848	848	847			

Tabela 4.18 - CCAI das amostras de óleo bunker e suas misturas com biodiesel

4.3 SEGUNDA ETAPA DO ESTUDO: CONSTRUÇÃO DA BASE DE DADOS COM 80 MISTURAS

841

843

844

OCM 380 B

Neste item, são apresentados os resultados obtidos para as 80 misturas formuladas. Este conjunto de dados será adotado como base para a implementação de dois modelos classificadores de combustíveis marítimos em termos de estabilidade e qualidade de combustão. Neste conjunto, as amostras das unidades A e B são as mesmas utilizadas na primeira etapa deste trabalho. Vale citar que as amostras OCM 180 e OCM 380 oriundas de uma mesma unidade produtora não necessariamente foram obtidas em uma mesma batelada, ou seja, pode haver diferenças no elenco de petróleos e nos diluentes utilizados.

As seguintes análises foram realizadas: composição em termos dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, viscosidade cinemática a duas temperaturas, massa específica. Além destes, foram realizados os ensaios de avaliação da estabilidade (tolueno equivalente e análise de estabilidade por varredura óptica), avaliação da qualidade de combustão (número de cetano estimado), cálculo dos parâmetros das metodologias preditivas de estabilidade (BMCI – TE, IFS – TE e IFST) e do índice de aromaticidade carbônica.

Os resultados das análises de composição em termos dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, viscosidade cinemática a 50 °C, viscosidade cinemática a 98,9 °C, massa específica a 60 °C e os parâmetros das metodologias preditivas de estabilidade encontram-se, respectivamente, nas Tabelas A.1 a A.5 (Apêndice A).

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os resultados de composição, em termos dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, para as amostras de OCM 180 e OCM 380, respectivamente. Uma amostra que destoa no conjunto de misturas analisado é a amostra OCM 380 J, que possui um teor bastante reduzido de asfaltenos. Os teores em massa de saturados variam entre 4 % e 47 %, aromáticos entre 34 % e 57 %, resinas entre 6 % e 33 %, e asfaltenos entre 1 % e 28 %.

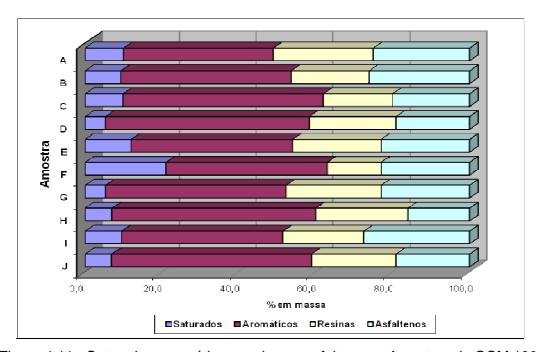


Figura 4.11 - Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos – Amostras de OCM 180.

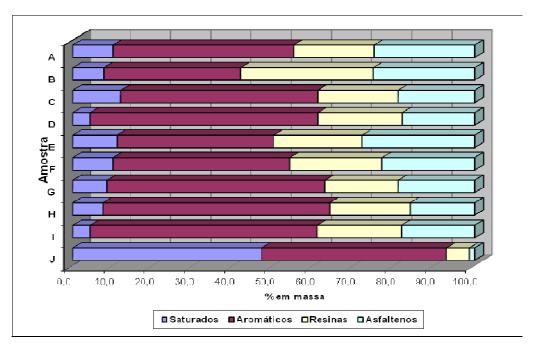


Figura 4.12 - Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos – Amostras de OCM 380.

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram a variação da viscosidade cinemática a 50 °C com o teor de biodiesel, para as formulações contendo OCM 180 e OCM 380, respectivamente. Nota-se uma convergência nos valores de viscosidade cinemática após a adição de 10 % em volume de biodiesel nas amostras de OCM 380. O desvio padrão dos valores de viscosidade das amostras de OCM 380 diminuiu de 14,7 para 7,9 no caso da viscosidade cinemática a 50 °C, e de 1,6 para 0,7 nas determinações feitas a 98,9 °C. Este comportamento não foi observado nas amostras de OCM 180.

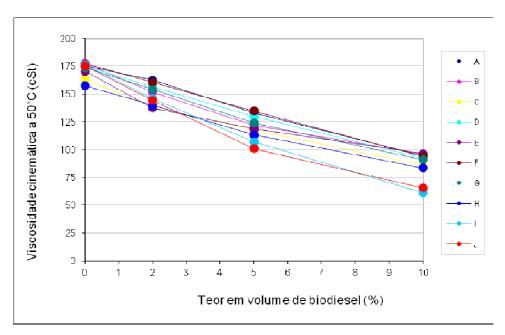


Figura 4.13 - Viscosidade cinemática x Teor de biodiesel – Formulações feitas com OCM 180.

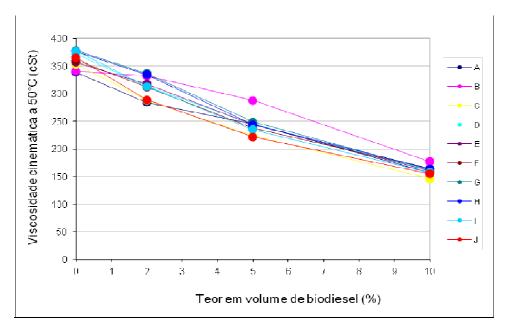


Figura 4.14 - Viscosidade cinemática x Teor de biodiesel – Formulações feitas com OCM 380.

A Figura 4.15 apresenta a variação da relação entre os parâmetros **A** e **B**, da equação de Walther-ASTM, com o teor de biodiesel. Nota-se a redução nos valores da relação **A/B** com o aumento do teor de biodiesel na mistura. Considerando um ajuste linear, os perfis de variação de viscosidade com a temperatura das amostras de OCM 380 apresentaram melhor coeficiente R². Tomando a média dos valores determinados para as amostras de OCM 180 antes e após a adição de 10 % em volume de biodiesel, tem-se uma diferença percentual de 0,65 %; no caso das amostras de OCM 380, esta variação percentual é de 0,72 %.

Deste modo, apesar de ser observada a redução nos valores de A/B, observa-se que a adição de biodiesel nos teores avaliados não impacta de modo significativo o perfil de variação da viscosidade com a temperatura. Este é um aspecto importante, pois este perfil é utilizado nos projetos de sistemas de pré-tratamento de combustível, como por exemplo no dimensionamento de centrífugas. Além disto, a partir do perfil de variação de viscosidade, são estimadas as temperaturas de armazenamento, bombeamento e injeção.

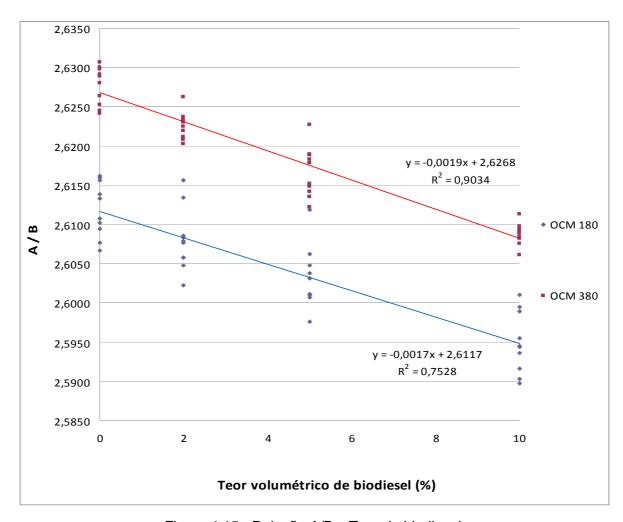


Figura 4.15 - Relação A/B x Teor de biodiesel.

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam a variação da massa específica com o teor de biodiesel, para as formulações contendo OCM 180 e OCM 380, respectivamente. Nota-se que a variação da massa específica com o teor de biodiesel é linear. Vale citar que a adição de biodiesel não torna o óleo *bunker* fora de especificação, visto que não há valores mínimos de massa específica estabelecidos na Resolução ANP 52 / 2010 e na norma ISO 8217 / 2012.

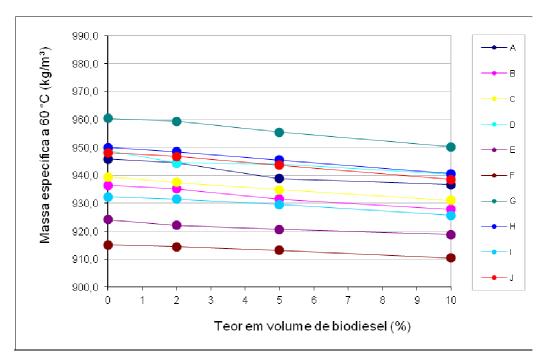


Figura 4.16 - Massa específica x Teor de biodiesel – Formulações feitas com OCM 180.

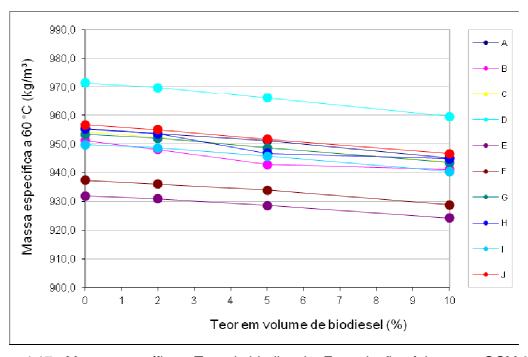


Figura 4.17 - Massa específica x Teor de biodiesel – Formulações feitas com OCM 380.

As Tabelas 4.19 e 4.20 apresentam a variação do tolueno equivalente com o teor de biodiesel, para as formulações contendo OCM 180 e OCM 380, respectivamente. Os resultados apontam que ocorre, em algumas amostras, uma tendência de redução do tolueno equivalente e, consequentemente, aumento da estabilidade com a adição do biodiesel. Este é o caso, por exemplo, das amostras produzidas pelas unidades D, G, H e J.

Tabela 4.19 - Tolueno equivalente – Formulações feitas com OCM 180

	Tolueno equivalente					
Amostra		Teor em volume	de biodiesel (%)			
	0	2	5	10		
OCM 180 A	26	24	28	31		
OCM 180 B	24	25	25	25		
OCM 180 C	31	28	29	29		
OCM 180 D	33	29	29	28		
OCM 180 E	18	21	19	18		
OCM 180 F	21	21	22	22		
OCM 180 G	33	29	29	29		
OCM 180 H	36	29	29	29		
OCM 180 I	17	16	15	18		
OCM 180 J	36	29	26	26		

Nas amostras provenientes das unidades B, C, E, F e I, os teores de biodiesel adicionados não são elevados o bastante para causar uma alteração possível de ser detectada pelo método, que é visual. Na amostra da unidade A, pode-se observar que há tendência de aumento do tolueno equivalente e, deste modo, redução da estabilidade.

Tabela 4.20 - Tolueno equivalente – Formulações feitas com OCM 380

	Tolueno equivalente							
Amostra		Teor em volume de biodiesel (%)						
	0	2	5	10				
OCM 380 A	26	25	29	29				
OCM 380 B	24	25	25	24				
OCM 380 C	31	28	29	28				
OCM 380 D	36	29	29	26				
OCM 380 E	15	16	18	17				
OCM 380 F	28	29	26	25				
OCM 380 G	33	29	31	28				
OCM 380 H	29	25	28	26				
OCM 380 I	29	29	28	26				
OCM 380 J	28	22	23	22				

As Tabelas 4.21 e 4.22 apresentam a variação do número de separabilidade com o teor de biodiesel, para as formulações contendo OCM 180 e OCM 380, respectivamente. Os dados apontam que, apesar de, em algumas amostras, ser observada uma tendência de aumento do número de separabilidade e, consequentemente, de redução da estabilidade, somente quatro formulações apresentaram baixa reserva de estabilidade (os asfaltenos irão flocular facilmente ou já começaram a flocular), de acordo com a classificação estabelecida na norma ASTM D7061. Trata-se das formulações OCM 180 H + 5% em volume de biodiesel, OCM 180 H + 10% em volume de biodiesel, OCM 180 J + 5% em volume de biodiesel e OCM 180 J + 10% em volume de biodiesel.

A maioria das formulações tem média reserva de estabilidade e não é provável que ocorra floculação de asfaltenos desde que não seja exposta a condições adversas (estocagem, envelhecimento, aquecimento, mistura, dentre outras). As misturas feitas a partir das amostras OCM 180 A, OCM 380 A, OCM 180 B, OCM 180 E, OCM 380 E, OCM 180 F e OCM 180 I apresentaram alta reserva de estabilidade e não é provável a ocorrência de floculação de asfaltenos.

Tabela 4.21 - Número de separabilidade – Formulações feitas com OCM 180

	Número de separabilidade					
Amostra		Teor em volume	de biodiesel (%)			
	0	2	5	10		
OCM 180 A	3,3	2,3	4,0	0,7		
OCM 180 B	0,7	1,5	0,8	0,2		
OCM 180 C	4,6	9,9	8,9	10,0		
OCM 180 D	5,8	9,1	8,4	9,3		
OCM 180 E	0,2	2,8	4,9	4,1		
OCM 180 F	2,6	5,0	4,9	4,5		
OCM 180 G	6,8	7,7	9,6	9,1		
OCM 180 H	10,5	9,7	11,9	12,0		
OCM 180 I	2,6	2,7	0,9	1,6		
OCM 180 J	9,0	9,3	11,7	11,5		

Tabela 4.22 - Número de separabilidade - Formulações feitas com OCM 380

	Número de separabilidade							
Amostra		Teor em volume de biodiesel (%)						
	0	2	5	10				
OCM 380 A	5,3	3,1	4,6	2,0				
OCM 380 B	3,0	5,4	6,8	7,3				
OCM 380 C	2,1	6,9	9,3	9,6				
OCM 380 D	5,0	9,4	10,0	10,1				
OCM 380 E	0,8	3,6	2,9	2,9				
OCM 380 F	2,9	6,9	6,9	7,0				
OCM 380 G	8,7	9,1	8,0	10,0				
OCM 380 H	7,7	9,0	9,4	8,7				
OCM 380 I	8,2	9,2	10,5	8,2				
OCM 380 J	6,6	6,6	8,0	8,4				

A Tabela A.6 (Apêndice A) contém os resultados do Índice Calculado de Aromaticidade Carbônica (CCAI). Assim como nos dados listados na Tabela 4.18, da primeira etapa deste trabalho, a adição de biodiesel não causou uma mudança significativa no valor de CCAI. Estes resultados ratificam que este parâmetro não é adequado para avaliar a qualidade de ignição de misturas de combustíveis marítimos e biodiesel, visto que não é sensível ao biodiesel presente nas misturas.

As Tabelas 4.23 e 4.24 apresentam os resultados de número de cetano estimado. Nota-se que ocorre tendência de aumento de ECN e melhoria da qualidade de ignição e combustão. A maioria das amostras apresentou melhoria já mediante a adição de 2 % em volume de biodiesel, como é o caso das amostras das unidades C, D, F, G, H, I e J. As amostras OCM 180 A e OCM 180 B apresentaram aumento de ECN somente com 10 % em volume de biodiesel. Pelo fato de conterem maior quantidade de correntes residuais em sua formulação, observa-se que, de modo geral, o efeito do biodiesel no aumento do ECN é mais acentuado nas amostras de OCM 380, confirmando um comportamento observado nos resultados do item 4.2.3. Isto também pode ser verificado nas Figuras 4.20 e 4.21, a seguir.

Tabela 4.23 - Número de cetano estimado – Formulações feitas com OCM 180

	ECN							
Amostra		Teor em volume de biodiesel (%)						
	0	2	5	10				
OCM 180 A	18,8	17,0	18,8	20,4				
OCM 180 B	17,4	15,8	17,0	18,8				
OCM 180 C	19,6	23,0	23,3	23,5				
OCM 180 D	10,1	10,9	11,6	13,3				
OCM 180 E	24,5	24,3	25,1	24,6				
OCM 180 F	28,6	30,4	31,0	32,1				
OCM 180 G	5,6	7,9	8,8	10,3				
OCM 180 H	12,8	17,2	17,3	19,3				
OCM 180 I	18,7	22,9	22,8	23,7				
OCM 180 J	13,6	16,6	17,3	18,9				

Tabela 4.24 - Número de cetano estimado – Formulações feitas com OCM 380

	ECN								
Amostra		Teor em volume de biodiesel (%)							
	0	2	5	10					
OCM 380 A	15,7	14,9	17,2	18,9					
OCM 380 B	16,4	16,9	18,8	17,4					
OCM 380 C	13,5	15,5	15,3	16,3					
OCM 380 D	5,4	6,1	7,0	8,5					
OCM 380 E	22,5	23,7	23,6	27,0					
OCM 380 F	21,2	23,8	23,9	25,8					
OCM 380 G	15,6	17,1	19,8	22,4					
OCM 380 H	10,1	13,5	15,2	16,6					
OCM 380 I	15,2	20,1	20,3	21,6					
OCM 380 J	6,5	9,3	10,0	11,8					

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam a variação percentual do ECN após a adição de 10 % em volume de biodiesel, calculada conforme a Equação 4.2. Quanto menor o ECN, maior é o ganho percentual nesta propriedade com a adição de biodiesel.

$$\Delta\% = \frac{(ECN_f - ECN_i) \times 100}{ECN_i}$$
(4.2)

onde:

 ECN_f = ECN da mistura após a adição de 10 % em volume de biodiesel

 ECN_i = ECN do óleo *bunker* sem a adição de biodiesel

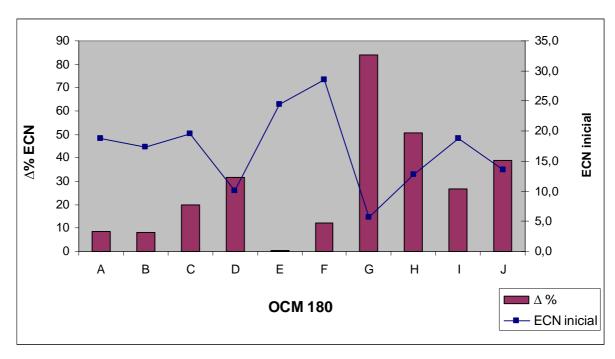


Figura 4.18 - ECN inicial e variação percentual após a adição de biodiesel - OCM 180.

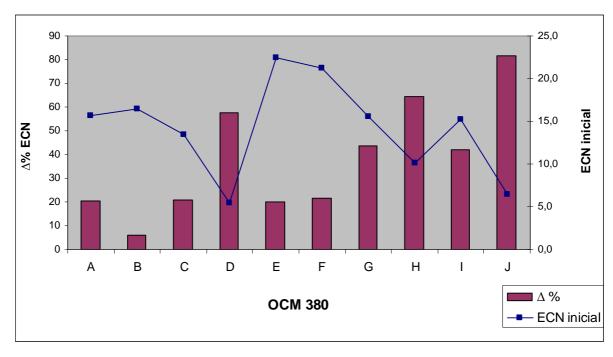


Figura 4.19 - ECN inicial e variação percentual após a adição de biodiesel - OCM 380.

As Figuras 4.20 a 4.22 apresentam a variação do ECN em função da composição, antes da adição do biodiesel. Os resultados da amostra OCM 380 J, considerando um limite de média ± 3 desvios-padrão, são *outliers* e não foram considerados no ajuste. Como esperado, os compostos saturados exercem aumento direto na qualidade de ignição e combustão dos combustíveis marítimos.

O coeficiente de correlação entre a razão resinas/asfaltenos e o número de cetano estimado é muito baixo, deste modo esta variável não foi considerada na modelagem descrita a seguir, no item 4.4, já que o ECN foi o parâmetro utilizado como critério de classificação.

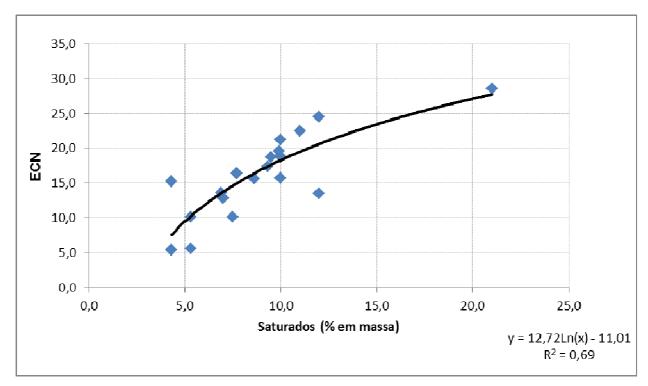


Figura 4.20 - ECN x Teor de saturados.

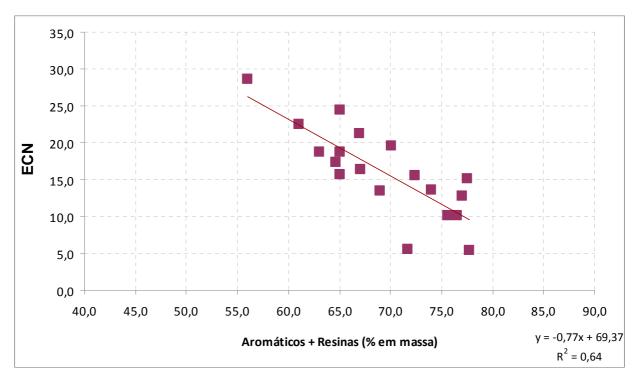


Figura 4.21 - ECN x Teor de aromáticos + resinas.

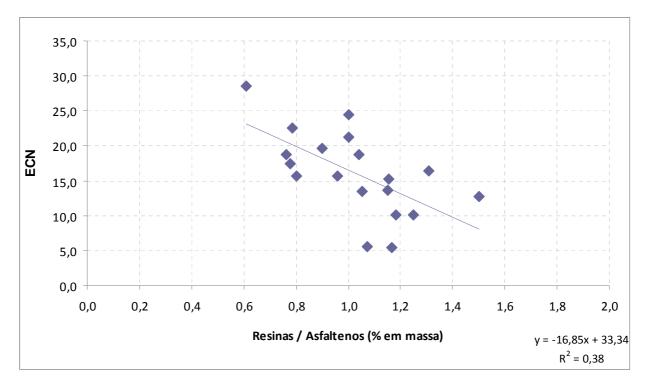


Figura 4.22 - ECN x Razão resinas / asfaltenos.

As amostras de combustíveis marítimos utilizadas neste estudo foram comerciais, já preparadas, por isso não foi possível analisar a influência das correntes residuais e diluentes que compuseram cada amostra de modo isolado. O foco foi avaliar a influência da adição de biodiesel, mas é certo afirmar que a natureza química do diluente, se mais parafínica ou aromática, tem impacto na qualidade de combustão do óleo *bunker*.

Os resultados evidenciaram a influência da composição na qualidade de combustão, sendo esperado que a adição de variáveis relacionadas à composição aumentem o poder preditivo do modelo proposto neste trabalho, além de ressaltar a importância de avaliar o impacto da adição do biodiesel nesta propriedade.

4.4 TERCEIRA ETAPA DO ESTUDO: IMPLEMENTAÇÃO DE UM CLASSIFICADOR DE COMBUSTÍVEIS

Neste trabalho, foram implementados dois modelos classificadores, levando-se em consideração as propriedades físico-químicas dos combustíveis marítimos. O objetivo destes modelos é prever o comportamento de uma nova formulação. O primeiro modelo tem por finalidade classificar um combustível em termos de qualidade de combustão. A estabilidade de combustíveis marítimos foi avaliada no segundo modelo.

4.4.1 Base de Dados

Como o objetivo é classificar em termos de qualidade de combustão e estabilidade, as duas variáveis dependentes escolhidas para caracterizar estas propriedades foram, respectivamente, o número de cetano estimado e o número de separabilidade.

As variáveis selecionadas para a implementação dos classificadores estão listadas na Tabela 4.25.

Variável Xi Massa específica a 60 °C (kg/m³) 1 2 Viscosidade cinemática a 50,0 °C (mm²/s) 3 Teor em volume de biodiesel (%) 4 Teor em massa de saturados (%) 5 Teor em massa de aromáticos (%) 6 Teor em massa de resinas (%) 7 Teor em massa de asfaltenos (%) 8 Teor em massa de aromáticos + resinas (%) 9 Relação API/(A/B)

Tabela 4.25 - Variáveis selecionadas para a implementação dos classificadores

A soma dos teores mássicos de aromáticos e resinas é uma variável que tem correlação com o ECN, conforme mostrado no item 4.3, por isto foi incluída no conjunto de variáveis. A relação API/(A/B) é um parâmetro que se mostrou adequado para classificar e caracterizar o petróleo e suas frações em termos de composição, podendo substituir as variáveis massa específica e viscosidade cinemática (FARAH, 2006). Os resultados das análises de tolueno equivalente, por se tratar de uma metodologia visual, não foram considerados na modelagem.

Optou-se por manter o critério utilizado no item 4.3, considerando *outliers* os resultados que ultrapassarem um limite de média ± 3 desvios-padrão. Enquadram-se neste critério os resultados da amostra OCM 380 J e suas misturas (com 2 %, 5 % e 10 % em volume de biodiesel), por isso tais valores não foram considerados no ajuste.

4.4.2 Classificação quanto à Qualidade de Combustão

O objetivo é desenvolver um programa que classifique uma amostra de óleo combustível marítimo em termos de qualidade de combustão. O critério adotado para classificação encontra-se na Tabela 3.8. A base de dados utilizada encontra-se na Tabela A.7 (Apêndice A).

Critério	Classe	Descrição
ECN ≥ 20	1	alta qualidade de combustão
15 ≤ ECN < 20	2	média qualidade de combustão
0 ≤ ECN < 15	3	baixa qualidade de combustão

Tabela 3.8 - Critério de classificação para a qualidade de combustão

As Figuras 4.23 a 4.25 apresentam os histogramas das variáveis classificadas quanto à qualidade de combustão. Observando as distribuições das três classes sobre os valores das variáveis independentes, nota-se que as classes estão bastante "misturadas", o que dificulta o processo de classificação. O histograma da variável massa específica indica que esta é uma variável na qual as classes estão um pouco menos dispersas. O mesmo é observado nas variáveis API/(A/B), teor de saturados e teor de aromáticos+resinas. Por este motivo, estas variáveis, em conjunto com o teor de biodiesel, foram escolhidas para implementação do modelo classificador para a qualidade de combustão.

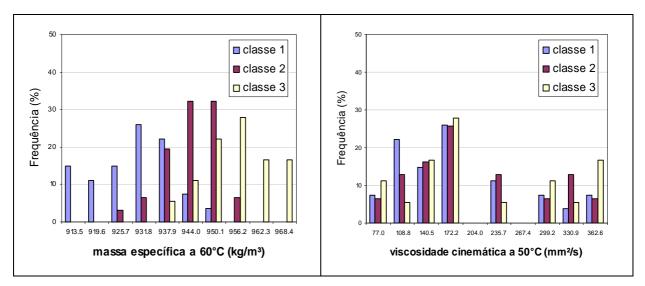


Figura 4.23 - Histogramas das variáveis 'massa específica' e 'viscosidade cinemática' classificadas quanto à qualidade de combustão.

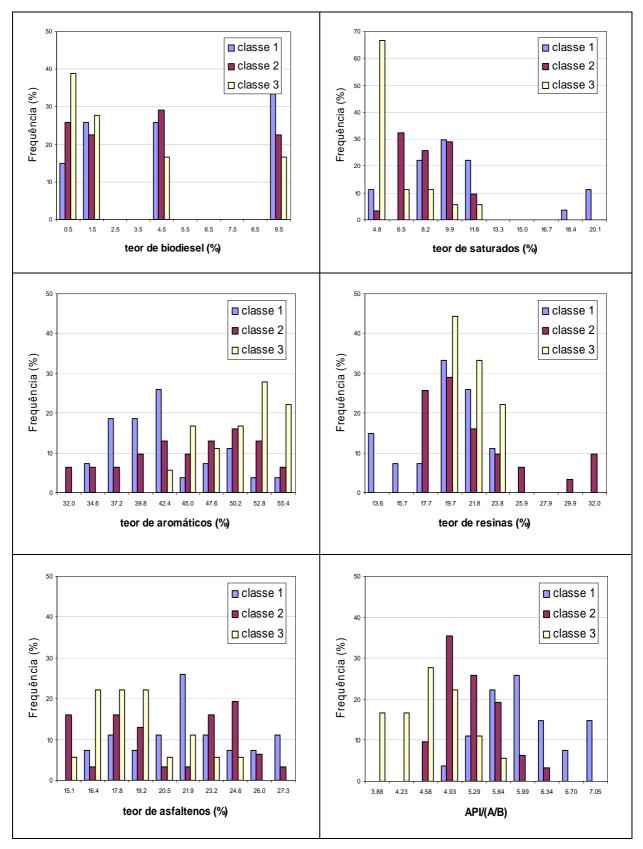


Figura 4.24 - Histogramas das variáveis 'teor de biodiesel', 'teor de saturados', 'teor de aromáticos', 'teor de resinas', 'teor de asfaltenos' e 'API/(A/B)' classificadas quanto à qualidade de combustão.

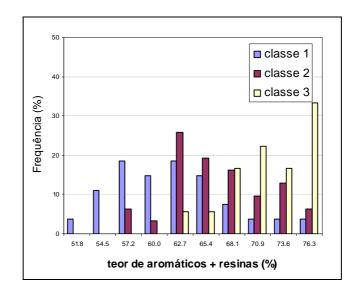


Figura 4.25 - Histograma da variável 'teor de aromáticos + resinas' classificada quanto à qualidade de combustão.

Cada variável foi particionada em 10 conjuntos *fuzzy*. Os parâmetros salvos para aplicar no conjunto de teste foram os protótipos por partição regular utilizados na fuzzificação e a matriz de pesos da base de regras, que representa uma estimativa da probabilidade a posteriori de ocorrência de cada classe.

Foram testadas duas alternativas, modelos 1 e 2, com duas e quatro variáveis, respectivamente. O código do classificador utilizando quatro variáveis encontra-se no Apêndice B. Os demais classificadores são similares, bastando excluir as linhas referentes às variáveis indesejadas, bem como as colunas referentes a estas variáveis na matriz da base de dados. No modelo 1, utilizou-se como variáveis a relação API/(A/B) e o teor de biodiesel. Foram obtidos 63 % de classificações corretas para a base de treinamento e 74 % de classificações corretas para a base de teste.

No modelo 2, utilizou-se como variáveis: relação API/(A/B), teor de biodiesel, teor de saturados e teor de aromáticos+resinas. Foram obtidos resultados mostrados nas Figuras 4.26 e 4.27, sendo 75 % de classificações corretas para a base de treinamento e 84 % de classificações corretas para a base de teste. Conforme esperado, e já indicado por resultados reportados no item 4.3, a inclusão da composição contribuiu para o aumento da acurácia do modelo. Uma tendência observada é a de, em caso de erro, o programa classifica como "classe 2" (média qualidade de combustão). Do total de 14 erros cometidos no treinamento, 9 registros foram erroneamente classificados como "2", 3 registros como "1", e 2 como "classe 3".

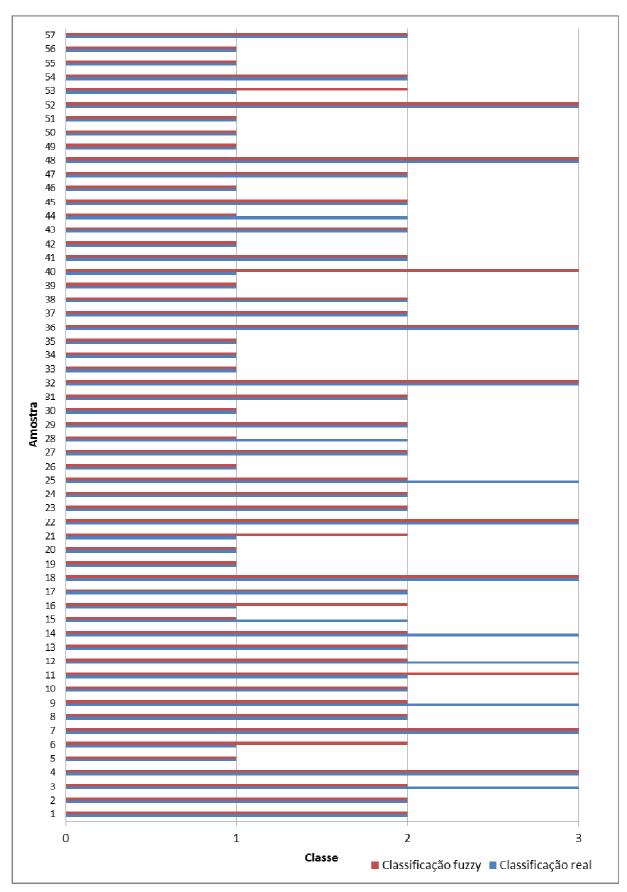


Figura 4.26 - Resultados da classificação quanto à qualidade de combustão para o conjunto de treinamento.

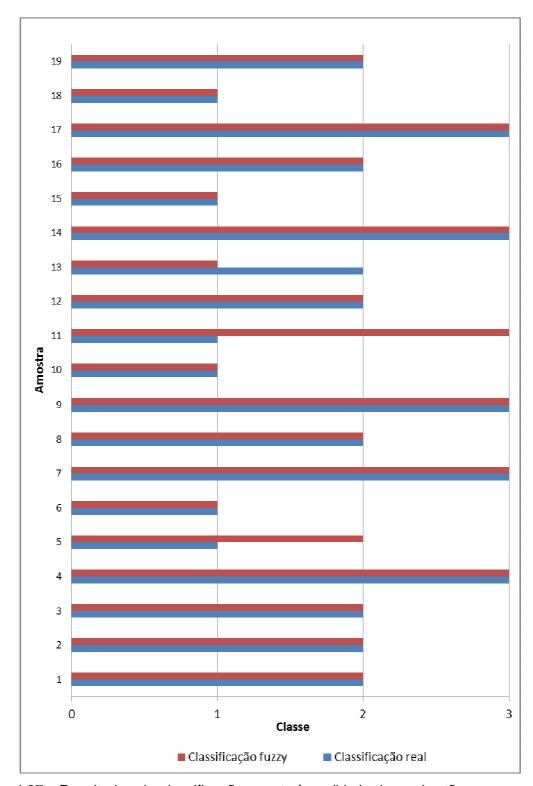


Figura 4.27 - Resultados da classificação quanto à qualidade de combustão para o conjunto de teste.

Comparando os resultados do classificador *fuzzy* com os obtidos por um modelo de regressão linear multivariável, obtem-se um coeficiente R² de 0,786 e 70 % de classificações corretas utilizando como variáveis independentes a relação API/(A/B) e o teor de biodiesel.

Ao incluir as variáveis teor de saturados e teor de aromáticos+resinas, obtem-se um coeficiente R² de 0,806 e 75 % de classificações corretas, este ajuste é dado pela Equação 4.1 e mostrado na Figura 4.28. Adicionando os termos quadráticos a este modelo, tem-se um coeficiente R² de 0,828 e 72 % de classificações corretas. Observa-se que a modelagem utilizando classificação *fuzzy* obteve maior percentual de classificações corretas, mesmo após a inclusão dos termos quadráticos no modelo de regressão multivariável.

$$ECN = -19,9329 + 5,8219 \cdot (API/(A/B)) + 0,1107 \cdot (\%biod) + 0,4044 \cdot (\%sat) + 0,0414 \cdot (\%arom + res)$$

$$(4.1)$$

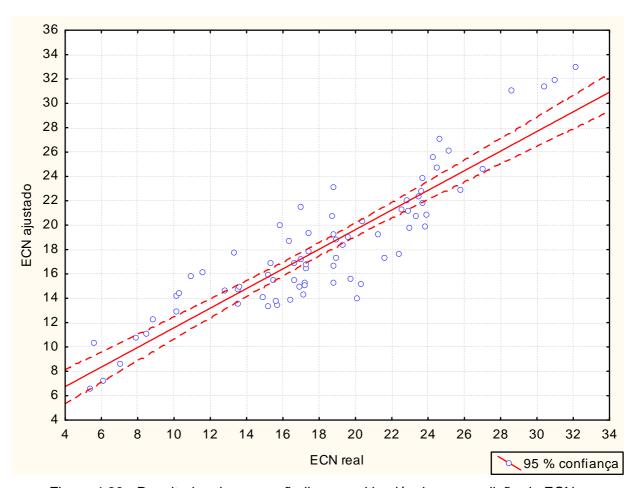


Figura 4.28 - Resultados da regressão linear multivariável para predição de ECN.

4.4.3 Classificação Quanto à Estabilidade

O objetivo é desenvolver um programa que classifique uma amostra de óleo combustível marítimo em termos de estabilidade. O critério adotado para classificação encontra-se na Tabela 3.9. A base de dados utilizada encontra-se na Tabela A.8 (Apêndice A).

Critério	Classe	Descrição
0 < NS ≤ 5	1	alta estabilidade
5 < NS ≤ 10	2	média estabilidade
NS > 10	3	baixa estabilidade

Tabela 3.9 - Critério de classificação para a estabilidade

As Figuras 4.29 a 4.31 apresentam os histogramas das variáveis classificadas quanto à estabilidade. Observando as distribuições das três classes sobre os valores das variáveis independentes, nota-se que, neste caso, as classes estão ainda mais dispersas no intervalo observado, em comparação com os dados referentes à qualidade de combustão. Isto indica que o processo de classificação quanto à estabilidade será mais complexo do que no caso da classificação quanto à qualidade de combustão. Como, ao contrário da classificação quanto à qualidade de combustão, não há variáveis em que as classes estejam menos dispersas, optou-se por utilizar um maior número de variáveis no intuito de obter maior acurácia.

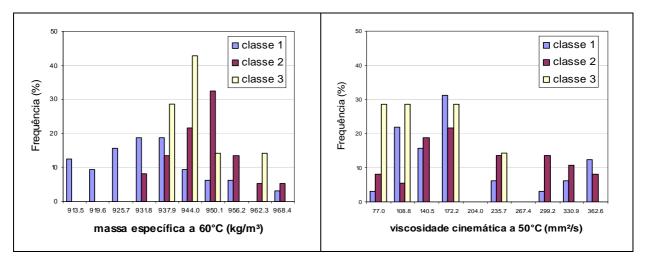


Figura 4.29 - Histogramas das variáveis 'massa específica' e 'viscosidade cinemática' classificadas quanto à estabilidade.

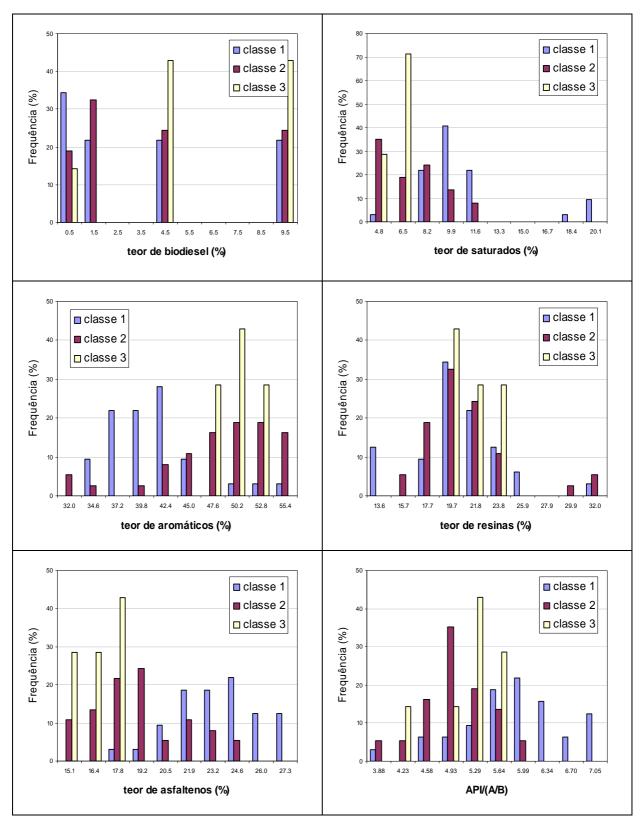


Figura 4.30 - Histogramas das variáveis 'teor de biodiesel', 'teor de saturados', 'teor de aromáticos', 'teor de resinas', 'teor de asfaltenos' e 'API/(A/B)' classificadas quanto à estabilidade.

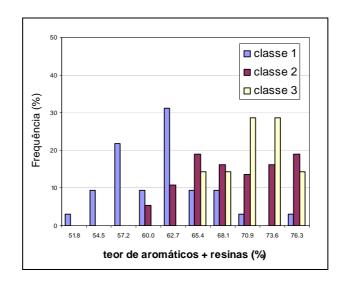


Figura 4.31 - Histograma da variável 'teor de aromáticos + resinas' classificada quanto à estabilidade.

Foram testadas duas alternativas, modelos 3 e 4, com quatro e sete variáveis, respectivamente. No modelo 3, utilizou-se como variáveis: relação API/(A/B), teor de biodiesel, teor de saturados e teor de aromáticos+resinas. Foram obtidos 77 % de classificações corretas para a base de treinamento e 65 % de classificações corretas para a base de teste.

No modelo 4, utilizou-se como variáveis: massa específica a 60 °C, viscosidade cinemática a 50 °C, em conjunto com os teores de biodiesel, saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Foram obtidos resultados mostrados nas Figuras 4.32 e 4.33, sendo 86 % de classificações corretas para a base de treinamento e 75 % de classificações corretas para a base de teste. Assim como no caso da avaliação para qualidade de combustão, nota-se a tendência de classificação como "classe 2" (média estabilidade), em caso de erro. Do total de 9 erros cometidos no treinamento, 7 registros foram apontados como "classe 2".

Os resultados apresentados nas Figuras 4.32 e 4.33 indicam um problema nesta implementação, dado pelo baixo número de registros na base de dados classificados como "classe 3". Dentre as 80 amostras, somente sete misturas apresentaram instabilidade. Levando-se em conta o particionamento necessário para executar a modelagem utilizando a classificação *fuzzy*, este número de registros ficou ainda menor, restando quatro amostras pertencentes à classe 3 na base de treinamento. Isto compromete a acurácia do modelo, mesmo que o percentual total de classificações corretas seja considerado satisfatório.

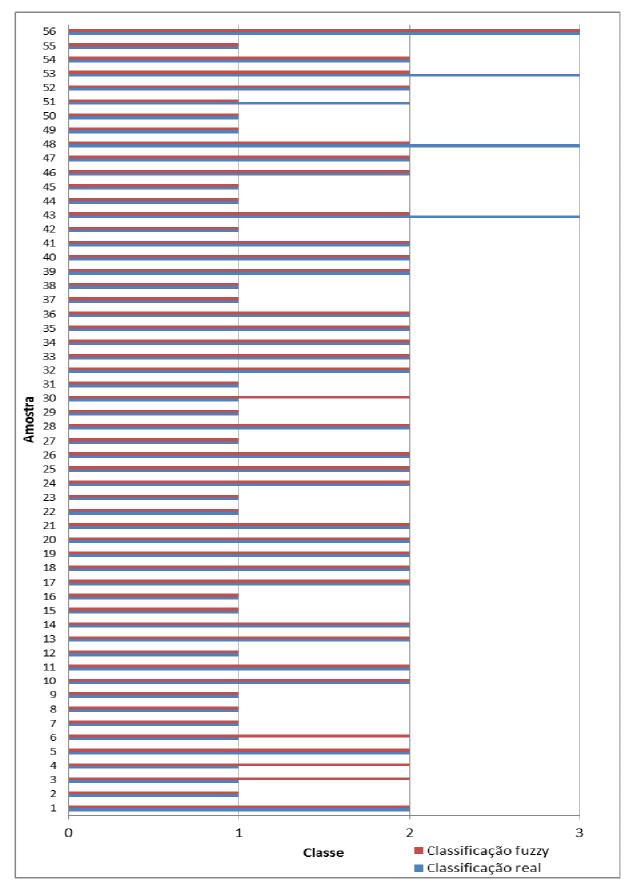


Figura 4.32 - Resultados da classificação quanto à estabilidade para o conjunto de treinamento.

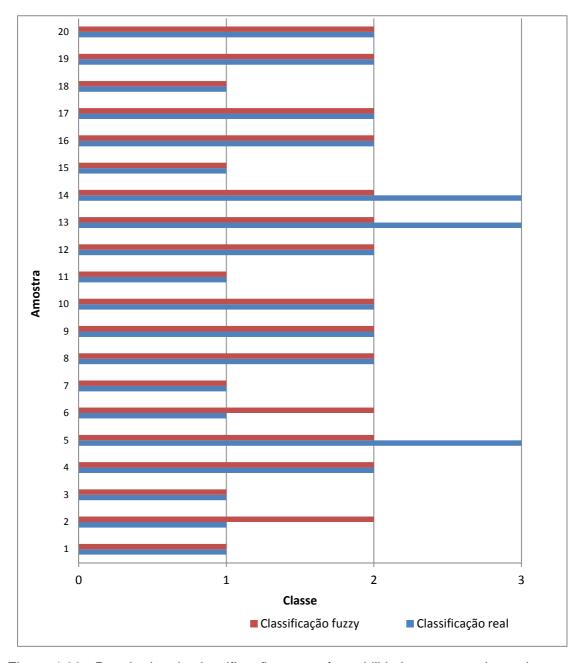


Figura 4.33 - Resultados da classificação quanto à estabilidade para o conjunto de teste.

Ajustando a mesma base de dados por um modelo de regressão linear multivariável, obtém-se um coeficiente R² de 0,698 e 75 % de classificações corretas utilizando como variáveis: relação API/(A/B), teor de biodiesel, teor de saturados e teor de aromáticos+resinas. Este ajuste é dado pela Equação 4.2 e mostrado na Figura 4.34. Se as variáveis 'teor de saturados' e 'teor de aromáticos+resinas' não fossem levadas em consideração, o coeficiente R² obtido seria de 0,309; ficando evidente, portanto, o impacto da composição na estabilidade.

 $NS = -44,3419 - 0,3575 \cdot (API/(A/B)) + 0,7071 \cdot (\%biod) + 0,5411 \cdot (\%sat) + 0,6765 \cdot (\%arom + res)$ (4.2)

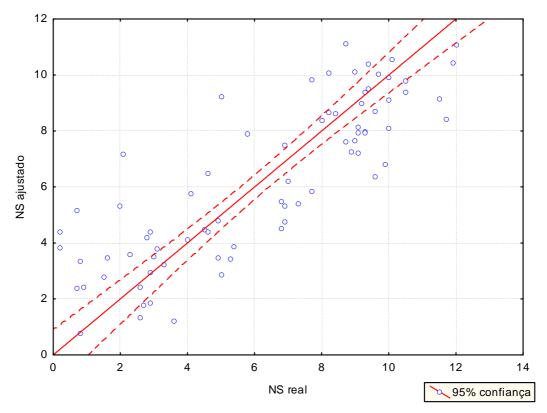


Figura 4.34 - Resultados da regressão linear multivariável para predição de NS.

Adicionando os termos quadráticos a este modelo, tem-se um coeficiente R² de 0,761 e 80 % de classificações corretas. Este ajuste é dado pela Equação 4.3 e mostrado na Figura 4.35. Neste caso, a modelagem utilizando regressão multivariável obteve maior percentual de classificações corretas do que a classificação *fuzzy*.

$$NS = -86,3569 + 5,9768 \cdot (API/(A/B)) - 0,593 \cdot (API/(A/B))^{2} + 1,2245 \cdot (\%biod) - 0,0534 \cdot (\%biod)^{2} - 0,1707 \cdot (\%sat) + 0,0331 \cdot (\%sat)^{2} + 1,5773 \cdot (\%arom + res) - 0,0071 \cdot (\%arom + res)^{2}$$

$$(4.3)$$

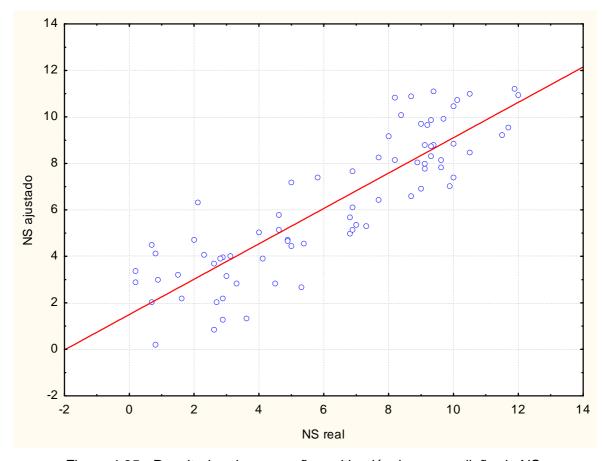


Figura 4.35 - Resultados da regressão multivariável para predição de NS.

4.5 QUARTA ETAPA DO ESTUDO: TESTES EM MOTOR

A Tabela 4.26 apresenta os resultados da caracterização físico-química das seis amostras testadas no motor *MAN Innovator 5L16/24*. Apenas amostras de OCM 380 das unidades produtoras A e B foram usadas nessa etapa.

Observando o número de cetano estimado na Tabela 4.26, tanto para as formulações da unidade A, quanto para a unidade B, a tendência é de aumento com o teor de biodiesel, conforme já verificado nas etapas anteriores deste estudo. Também confirmando resultados previamente obtidos, a adição de biodiesel não causou uma mudança significativa no valor de CCAI.

Tabela 4.26 - Caracterização das amostras para teste em motor

Análise	OCM A	OCM A + 5 % biodiesel	OCM A + 10 % biodiesel	осм в	OCM B + 5 % biodiesel	OCM B + 10 % biodiesel
Massa específica a 60 °C (kg/m³)	940,6	934,2	930,7	931,8	928,8	925,1
Viscosidade cinemática a 50 °C (mm²/s)	379,9	198,3	140,6	378,2	259,2	169,0
Viscosidade cinemática a 98,9 °C (mm²/s)	36,69	24,80	20,40	39,31	31,84	24,53
Tolueno Equivalente (TE)	31	31	29	19	19	19
Número de separabilidade (NS)	4,4	4,4	9,2	0,5	0,4	0,6
Número de cetano estimado (ECN)	22,5	26,1	25,1	24,4	28,1	28,6
Teor de enxofre (% em massa)	1,04	0,93	0,87	0,59	0,59	0,54
Sedimento Total (% em massa)	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
Resíduo de Carbono (% em massa)	9,44	7,66	8,62	9,49	9,00	8,04
CCAI	831	833	834	824	825	826
Saturados (%m/m)	12,0	11,0	11,0	24,0	21,0	14,0
Aromáticos (%m/m)	35,0	36,0	47,0	45,0	36,0	37,0
Resinas (%m/m)	36,0	37,0	32,0	12,0	28,0	33,0
Asfaltenos (%m/m)	17,0	16,0	10,0	19,0	15,0	16,0

É notável a existência de uma diferença de estabilidade entre as amostras. A amostra OCM B e suas misturas com biodiesel possuem menores valores de tolueno equivalente e de número de separabilidade. Deste modo, pode-se afirmar que estas amostras são mais estáveis do que as formulações feitas a partir da amostra OCM A. Esta pode ser a justificativa da diferença de comportamento destas amostras em termos de atraso de ignição.

A amostra OCM A + 10 % v/v biodiesel tem valor de número de separabilidade igual a 9,2, ou seja, muito próximo do limite a partir do qual a norma ASTM D7061 classifica uma amostra como instável (número de separabilidade maior do que 10). Este fato também é verificado no elevado teor de compostos aromáticos desta amostra, indicando a ocorrência de instabilidade. Possivelmente, houve segregação da amostra, o que pode impactar a qualidade de ignição.

Na Figura 4.36, pode ser observada a variação do atraso de ignição com o aumento do teor de biodiesel, para as amostras provenientes das unidades A e B, respectivamente. O atraso de ignição é a diferença angular entre o ponto de injeção de combustível e o início do aumento da razão de liberação de calor. Deste modo, quanto menor for esta diferença, maior será a qualidade de ignição e combustão. Os resultados são expressos como a diferença de atraso de ignição medida em relação ao óleo diesel marítimo utilizado como referência.

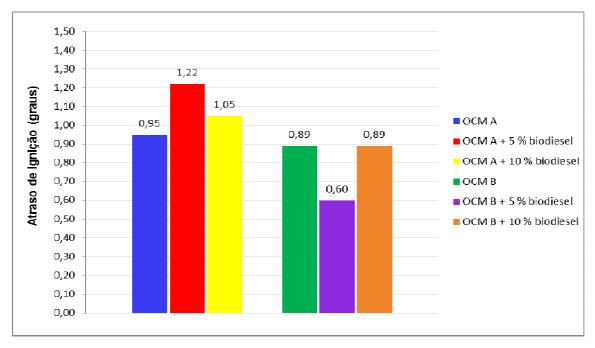


Figura 4.36 - Variação do atraso de ignição com o teor de biodiesel.

Nota-se que a resposta do atraso de ignição é diferente mediante o aumento do teor de biodiesel, para as unidades A e B. No caso das amostras oriundas da unidade A, a adição de biodiesel gerou um aumento no atraso de ignição, ou seja, indicando redução da qualidade de ignição, contrariando o resultado do número de cetano estimado, determinado no equipamento *Fuel Combustion Analyzer*. Para as amostras da unidade B, a adição de 5 % em volume de biodiesel provoca redução no atraso de ignição. No entanto, o atraso de ignição aumenta mediante a adição de teores de 10 % em volume de biodiesel, voltando a condição da amostra pura (0 % biodiesel).

Vale ressaltar que estes são dados preliminares, o que torna difícil uma análise mais detalhada a respeito dos resultados. No entanto, baseando-se nestes primeiros resultados obtidos, pode-se considerar que, a utilização do biodiesel na formulação do combustível marítimo residual, nas condições adotadas nestes testes, não alterou significativamente o atraso de ignição.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Esta tese de doutorado teve como principal objetivo adquirir conhecimento sobre as potencialidades do uso do biodiesel no setor marítimo. Para isto, foi avaliada a viabilidade técnica do uso de formulações de óleos combustíveis marítimos residuais com biodiesel de soja, contendo até 10 % em volume de biodiesel. Foram realizados estudos sobre o efeito da adição de biodiesel em aspectos como a estabilidade, a qualidade de combustão, o atendimento às especificações e o desempenho em motor.

Além disso, foi proposta uma metodologia computacional para estimar a estabilidade e a qualidade de combustão do óleo *bunker* a partir de propriedades físico-químicas. Os modelos implementados permitem classificar combustíveis marítimos de acordo com critérios usuais de estabilidade e qualidade de ignição. Diante dos objetivos propostos e resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser tiradas do presente estudo:

Estabilidade à Estocagem

Nas condições avaliadas neste estudo, a estabilidade à estocagem não constitui uma barreira técnica para a inclusão de biodiesel à formulação de combustíveis marítimos residuais.

- Nos testes efetuados para avaliar o comportamento das misturas de biodiesel e óleo bunker quanto à estocagem, não foi observada a formação de uma segunda fase ou mesmo qualquer outra variação de aspecto nas misturas.
- Após 300 dias, a variação de massa específica foi maior no caso das amostras de óleo bunker sem a adição de biodiesel, indicando contribuição do biodiesel na estabilidade das misturas.

Atendimento à Especificação

Pode-se afirmar que a adição do biodiesel à formulação do óleo combustível marítimo residual, nos teores analisados, não compromete o atendimento à especificação do *óleo bunker*, segundo a Resolução ANP 52 / 2010 e a norma ISO 8217 / 2012, sendo inclusive favorável em propriedades como viscosidade cinemática, massa específica, resíduo de carbono, além dos teores de cinzas, metais e enxofre.

- Devido à precisão da análise de água por destilação em óleo bunker (0,1 mL), verificou-se que a adição de até 10 % em volume de biodiesel não causa mudanças detectáveis por esta metodologia.
- A redução de viscosidade cinemática com o teor de biodiesel ocorreu de forma mais acentuada nas amostras que apresentam maiores teores de aromáticos, sinalizando a ocorrência de menor interação das moléculas do biodiesel com estes compostos.
- Apesar de ser observada redução nos valores de A/B da correlação de Walther-ASTM para cálculo da viscosidade, observa-se que, a adição de biodiesel, nos teores avaliados, não altera consideravelmente o perfil de variação da viscosidade com a temperatura. Este é um aspecto importante, pois este perfil é utilizado em projetos de sistemas de pré-tratamento de combustível, além de ser base para a estimativa das temperaturas de armazenamento, bombeamento e injeção.
- A variação da massa específica com o teor de biodiesel é linear. Vale citar que a adição de biodiesel não torna o óleo *bunker* fora de especificação, visto que não há valores mínimos de massa específica estabelecidos na Resolução ANP 52 / 2010 e na norma ISO 8217 / 2012.
- Os teores de metais em biodiesel são inferiores aos limites de detecção dos métodos para análise de metais em óleo bunker.
- Ocorre redução do ponto de fluidez com o aumento do teor de biodiesel no combustível marítimo, sinalizando contribuição do biodiesel para reduzir a interação entre as moléculas.
- Uma vez que não há perda de frações leves, não é esperado que ocorra aumento de ponto de fulgor devido à adição de biodiesel ao óleo bunker. Não foi observada uma tendência de comportamento desta propriedade com o aumento do teor de biodiesel.

Estabilidade

Pode-se afirmar que a adição do biodiesel ao óleo *bunker*, nas condições avaliadas, é possível em termos de estabilidade, contudo é fundamental levar em conta a composição do óleo de forma a investigar como o biodiesel irá interagir com as moléculas dispersas no combustível marítimo.

- Os teores de biodiesel avaliados não foram elevados o bastante para causar uma alteração possível de ser detectada pela determinação do teor de sedimento total. A adição de biodiesel também não exerceu influência sobre os resultados de teste da mancha. Todas as formulações testadas apresentaram resultados semelhantes, classificação "1", estável, conforme a norma ASTM D4740.
- Os parâmetros BMCI TE, IFS TE e IFST apresentaram resultados semelhantes, apontando para a estabilidade de todas as formulações avaliadas.
- Não foi verificada uma tendência de comportamento quanto ao tolueno equivalente com o teor de biodiesel. Para algumas amostras, houve redução do tolueno equivalente e, consequentemente, aumento da estabilidade com a adição do biodiesel. Para cerca de 50 % das amostras, os teores de biodiesel adicionados não são elevados o bastante para causar uma alteração possível de ser detectada pelo método, que é visual. Ocorreu aumento do tolueno equivalente e, deste modo, redução da estabilidade, em somente uma unidade produtora, dentre as 10 avaliadas. Conclui-se que esta metodologia não é adequada para avaliar a estabilidade do óleo bunker e suas misturas com o biodiesel.
- Tomando os resultados das análises de estabilidade por varredura óptica, no conjunto de 80 formulações, somente quatro formulações apresentaram baixa reserva de estabilidade após a adição de 10 % em volume de biodiesel. Estas quatro formulações são oriundas das amostras OCM 180 H e OCM 180 J. A amostra OCM 180 H (NS = 10,5) já apresentava instabilidade mesmo antes da adição de biodiesel. A amostra OCM 180 J apresentava instabilidade incipiente (NS = 9,0), com número de separabilidade muito próximo do limite estabelecido na norma ASTM D7061 para classificação como amostra instável (NS > 10). Verifica-se, portanto, que o biodiesel, apesar de não ter conferido estabilidade a estas amostras, não foi o responsável pelo processo de instabilidade.

- Os resultados obtidos na análise de estabilidade por varredura óptica indicaram que nas amostras com maiores razões aromáticos/resinas, a adição do biodiesel acarretou em redução do número de separabilidade, indicando aumento da estabilidade. Verifica-se que há influência da relação aromáticos/resinas na interação com biodiesel.
- Conclui-se que uma seleção adequada de diluentes, que levem a um produto com maiores razões aromáticos/resina (superiores a 2), poderá ter resultados positivos na estabilidade do produto final.
- Dentre as metodologias utilizadas, a análise de estabilidade por meio de varredura óptica, por se tratar de um método espectroscópico, e não meramente visual, oferece melhor sensibilidade na avaliação da estabilidade do óleo *bunker* e suas misturas com o biodiesel.

Qualidade de Combustão

Há tendência de aumento de ECN e melhoria da qualidade de ignição e combustão com a adição de biodiesel. Cerca de 70 % das amostras apresentaram melhoria já mediante a adição de 2 % em volume de biodiesel. Foi verificado que o efeito do biodiesel no aumento do ECN é mais acentuado nas amostras de OCM 380.

 A adição de biodiesel não causou uma mudança significativa no valor de CCAI. Este fato indica que esta correlação não é um bom parâmetro para avaliar a qualidade de ignição de misturas de combustíveis marítimos e biodiesel, visto que não é sensível ao biodiesel presente nas misturas.

Modelagem Fuzzy

Os classificadores *fuzzy* implementados neste trabalho permitem classificar combustíveis marítimos de acordo com critérios usuais de estabilidade e qualidade de ignição.

Os modelos que utilizaram a técnica de classificação *fuzzy* geraram bons resultados, tratando-se de um processo rápido e de simplicidade computacional. Estes modelos poderão ser aplicados para prever o comportamento de novos combustíveis, auxiliando a tomada de decisões futuras.

- O classificador para qualidade de combustão (modelo 2) obteve 84 % de classificações corretas para a base de teste, levando-se em conta as variáveis relação API/(A/B), teor de biodiesel, teor de saturados e teor de aromáticos+resinas. A inclusão da composição contribuiu para o aumento da acurácia do modelo.
- O modelo 1, que considera somente as variáveis relação API/(A/B) e teor de biodiesel, apesar do menor percentual de classificações corretas (74 %), pode ser utilizado quando não houver maiores informações a respeito da amostra, ou ainda pouco tempo disponível para fazer as análises. Na prática, é frequente a necessidade de uma resposta rápida, sem que haja tempo para maiores detalhamentos.
- Para classificação quanto à qualidade de combustão, a modelagem utilizando classificação fuzzy obteve maior percentual de classificações corretas (84 %), quando comparada a um modelo de regressão multivariável (72 %).
- O processo de classificação quanto à estabilidade foi mais complexo do que no de classificação quanto à qualidade de combustão, sendo necessário utilizar um maior número de variáveis. No caso da estabilidade, a modelagem utilizando regressão multivariável obteve maior percentual de classificações corretas (80 %) do que a classificação fuzzy (75 %).
- Para classificação quanto à estabilidade, houve um problema dado pelo baixo número de registros na base de dados classificados como "classe 3" (instabilidade).
 Isto comprometeu a acurácia do modelo fuzzy.
- Foi evidenciado que a composição é uma variável fundamental para a avaliação da estabilidade. Tanto no classificador fuzzy, quanto no modelo de regressão multivariável, não foram obtidos bons resultados sem levar em conta a composição.

Recomendações para trabalhos futuros

- As amostras de combustíveis marítimos utilizadas neste trabalho foram comerciais, já preparadas, por isso não foi possível analisar a influência das correntes residuais e diluentes que compuseram cada amostra de modo isolado. O foco foi avaliar a influência da adição de biodiesel, mas é certo afirmar que a natureza química do diluente, se mais parafínica ou aromática, tem impacto na qualidade de combustão do óleo bunker. Deste modo, a avaliação das diferentes correntes que compõem o óleo bunker, separadamente, constitui uma interessante área de extensão deste estudo.
- Uma área a ser explorada é a avaliação do impacto da adição de outros biocombustíveis, tais como biodiesel de sebo e biodiesel de algodão.
- Um estudo de viabilidade econômica e logística decerto somaria bastante ao presente trabalho, que focou em aspectos técnicos.
- Este trabalho teve como enfoque os combustíveis marítimos residuais, mas estudos acerca do impacto da adição de biodiesel ao óleo diesel marítimo também constituem uma interessante área correlata.
- A utilização do motor MAN Innovator 5L16/24, instalado na COPPE / UFRJ, após a
 definição adequada das metodologias de teste, poderá agregar informações
 importantes na avaliação de combustíveis marítimos, como, por exemplo, emissões,
 consumo, desenvolvimento de potência e formação de depósitos.

A proposta de integrar a participação de biocombustíveis aos combustíveis fósseis tem um caráter extremamente desafiador. A adição de biodiesel aos combustíveis marítimos, mantendo-se os critérios de especificação destes combustíveis, poderá se constituir numa alternativa para suprir a retração de oferta de correntes utilizadas na sua formulação, face às mudanças que vêm ocorrendo no parque de refino brasileiro, além de contribuir para a melhoria da qualidade de combustão e redução de emissões.

REFERÊNCIAS

ABS. Fuel Switching Advisory Notice. American Bureau Survey, Houston, 2010.

ADAMKIEWICZ, A.; DRZEWIENIECKI, J. Operational problems in marine diesel engines switching on low sulfur fuels before entering the emission controlled areas. Journal of Polish CIMAC, v. 6, n. 1, p. 7-16, 2011.

AESOY, V.; USHAKOV, S.; HENNIE, E.; NIELSEN, J. B. *Alternative Marine Fuels and the flect on Combustion and Emission Characteristics*. 27th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, Shanghai, 2013.

ALBUQUERQUE, F. C.; NICODEM, D. E.; RAJAGOPAL, K. Estudo da agregação de asfaltenos por espectroscopia de fluorescência. In: 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador. Anais do 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

ANDERSON, R. P.; REYNOLDS, J. W. *Methods for assessing the stability and compatibility of residual fuel oils*. National Institute for Petroleum and Energy Research, Electric Power Research Institute, 1989.

ANDREWS, J. M.; LIEBERMAN, S. H. Neural network approach to qualitative identification of fuels and oils from laser induced fluorescence spectra. Analytica Chimica Acta 285, p. 237-246, 1994.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 52, de 29.12.2010.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 58, de 10.11.2011.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 50, de 23.12.2013.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 45, de 25.08.2014.

AQUINO, I. P.; HERNANDEZ, R. P. B.; CHICOMA, D. L.; PINTO, H. P. F.; AOKI, I. V. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. Fuel, v. 102, p. 795-807, 2012.

ASTM D341, Standard Practice for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

ASTM D975, Standard Specification for Diesel Fuel Oils. West Conshohocken: ASTM International, 2014.

ASTM D7061, Standard Test Method for Measuring n-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by Optical Scanning Device. West Conshohocken: ASTM International, 2012.

BALOU, N. H. A. *Destabilization and Aggregation Kinetics of Asphaltenes*, 2014, 174 p. Thesis (Doctor of Philosophy - Chemical Engineering), The University of Michigan. 2014.

BARTLE, K. D.; JONES, J. M.; LEA-LANGTON, A. R.; POURKASHANIAN, M.; ROSS, A. B.; THILLAIMUTHU, J. S.; WALLER, P. R.; WILLIAMS, A. *The combustion of droplets of high-asphaltene heavy oils.* Fuel, v. 103, p. 835-842, 2013.

BECK, A.; PÖLCZMANN, G.; ELLER, Z.; HANCSÓK, J. *Investigation of the effect of detergente dispersant additives on the oxidation stability of biodiesel, diesel fuel and their blends.* Biomass and Bioenergy, v. 66, p. 328-336, 2014.

BELHAJ, H.; KHALIFEH, H. A.; AL-HURAIBI, N. *Asphaltene stability in crude oil during production process.* Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology, v. 4, n. 3, p. 1-5, 2013.

BENGTSSON, S.; FRIDELL, E.; ANDERSSON, K. *Environmental assessment of two pathways towards the use of biofuels in shipping.* Energy Policy, v. 44, p. 451-463, 2012.

BIOMER. Biodiesel demonstration and assessment for tour boats in the Old Port of Montreal and Lachine Canal National Historic Site - Final Report. Canada. 2005. Disponível em: http://sinenomine.ca/Download/BioMer_ang.pdf>. Acesso em 16 de junho de 2011.

BIOPACT. Shipping industry waking up to the biofuels call - BioShip. 2006. Disponível em: http://news.mongabay.com/bioenergy/2006/10/shipping-industry-waking-up-to.html. Acesso em 21 de junho de 2011.

BIOPACT. *Marine biofuels enter market with new biodiesel bunker tanker*. 2007. Disponível em: http://news.mongabay.com/bioenergy/2007/09/marine-biofuels-enter-market-as.html>. Acesso em 21 de junho de 2011.

BIOSHIP. *Bulletin Bioship.* 2006. Disponível em: http://www.groupedesgagnes.com/images/upload/33992%20Bulletin%20BioShip%20Fr.pdf2006>. Acesso em 21 de junho de 2011.

BRASIL. Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Publicada no Diário Oficial da União em 14 de janeiro de 2005.

BRASIL. Medida Provisória nº 647, de 28 de maio de 2014. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 29 de maio de 2014. Seção 1, p. 1.

BRASIL, N. I. Destilação do Petróleo, p. 114. Apostila (Curso de Formação de Engenheiros de Processamento). Rio de Janeiro: Universidade Petrobras, 2007.

ÇAY, Y.; KORKMAZ, I.; ÇIÇEK, A.; KARA, F. Prediction of engine performance and exhaust emissions for gasoline and methanol using artificial neural network. Energy, v. 50, p. 177-186, 2013.

CALDAS, J. N. Estudo experimental e modelagem termodinâmica da floculação dos asfaltenos, 1997, 202 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 1997.

CANHA, N.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition. Fuel, v. 97, p. 352-357, 2012.

CANOIRA, L.; GALEAN, J. G.; ALCANTARA, R.; LAPUERTA, M.; GARCIA-CONTRERAS, R. Fatty acid methyl esters (FAMEs) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. Renewable Energy, v. 35, p. 208-217, 2010.

CASTRO JÚNIOR, Osvaldo Agripino (Org.). Direito marítimo made in Brasil. São Paulo: Lex Editora, 656 p. 2007.

CHAMKALANI, A. Correlations between SARA Fractions, Density, and RI to Investigate the Stability of Asphaltene. International Scholarly Research Network Analytical Chemistry, n. 219276, p. 1-6, 2012.

CHAMKALANI, A.; MOHAMMADIB, A. H.; ESLAMIMANESH, A.; GHARAGHEIZI, F.; RICHON, D. *Diagnosis of asphaltene stability in crude oil through "two parameters" SVM model.* Chemical Engineering Science, v. 81, p. 202-208, 2012.

CHRISTENSEN, E.; MCCORMICK, R. L. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. Fuel Processing Technology, v. 128, p. 339-348, 2014.

CHRYSSAKIS, C.; STAHL, S. *Well-To-Propeller Analysis of Alternative Fuels for Maritime Applications*. 27th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, paper n. 265, Shanghai, 2013.

CHRYSSAKIS, C.; TVETE, H. A. *Alternative fuels for shipping*. DNV Research and Innovation, Position Paper 01, 2014.

CIMAC. Disponível em: http://www.cimac.com>. Acesso em 07 de janeiro de 2014.

CIMAC. *Bulletin No. 1, Use of Low Sulphur Diesel Fuels in Coastal Waters*, 2004. Disponível em: http://www.cimac.info/cms/upload/workinggroups/WG7/CIMAC_EPA_CARB_statement oct 2004.pdf>. Acesso em 15 de janeiro de 2014.

CIMAC. Guideline for the Operation of Marine Engines on Low Sulphur Diesel. CIMAC Working Group 7 - Fuels (WG7), 2013a. Disponível em: http://www.cimac.info/cms/upload/workinggroups/WG7/CIMAC_SG1_Guideline_Low_Sulphur_Diesel.pdf. Acesso em 15 de janeiro de 2014.

CIMAC. *Guideline for Ship owners and Operators on Managing Distillate Fuels up to 7.0 % v/v FAME (Biodiesel).* CIMAC Working Group 7 - Fuels (WG7), 2013b. Disponível em: http://www.cimac.info/cms/upload/workinggroups/WG7/CIMAC_WG7_Guideline_for_Ship_Owners_and_Operators_on_Managing_Distillate_Fuels_May_2013.pdf>. Acesso em 15 de janeiro de 2014.

CLASS NK. Guidance for measures to cope with degraded marine heavy fuels, Version II, Research Institute Nippon Kaiji Kyokai, Japan, 2008.

COTULA, L.; DYER, N.; VERMEULEN, S. Fuelling exclusion? The biofuels boom and poor people's access to land. Food and Agriculture Organization of the United Nations and International Institute for Environment and Development. 2008. Disponível em: http://pubs.iied.org/pdfs/12551IIED.pdf. Acesso em 15 de janeiro de 2014.

CRUZ, P. T. M.; CERQUEIRA, R. G.; SOUZA, S. O. Estabilidade de Biodiesel. 2007. 96 p. Monografia (Curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo). Instituto de Química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. *Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 31, p. 650-656, 2014.

EIDE, M.; CHRYSSAKIS, C.; ALVIK, S.; ENDRESEN, Ø. *Pathways to Low Carbon Shipping - Abatement Potential Towards 2050.* DNV Research and Innovation, Position Paper 14, 2012.

EPA, US Environmental Protection Agency. 40 Code of Federal Regulations, Part 1042, Control of Emissions. 2008.

ESPÍNDOLA, R. P. Sistema inteligente para classificação de dados. 113 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2004.

FARAH, M. A. Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade. 271 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2006.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados. Rio de Janeiro, Editora LTC. 2012.

FATTAH, I. M. R.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; HAZRAT, M. A.; MASUM, B. M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M. *Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 30, p. 356-370, 2014.

FLORENTINUS, A.; HAMELINCK, C.; VAN DEN BOS, A.; WINKEL, R.; CUIJPERS, M. *Potential of biofuels for shipping - Final Report*, 2012. Disponível em: http://www.ecofys.com/files/files/ ecofys_2012_potential_of_biofuels_in_shipping_02.pdf>. Acesso em 14 de novembro de 2013.

FOCKE, W. W.; WESTHUIZEN, I.; GROBLER, A. B. L.; NSHOANE, K. T.; REDDY, J. K.; LUYT, A. S. *The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel.* Fuel, v. 94, p. 227-233, 2012.

FORD, M. *A master's guide to using fuel oil onboard ships*, 68 f., 2012. Disponível em: http://www.standard-club.com/media/24163/AMastersGuidetoUsingFuelOilOnboardships.pdf>. Acesso em 12 de março de 2014.

GAO, Z.; MEI, D.; WANG, Z.; SUN, P.; YUAN, Y.; GUENTER, E. Feasibility Research of Biomass Energy Adopted in Internal Combustion Engine. 27th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, n. 336, Shanghai, 2013.

GARRETO, M. S. E.; SILVA, L. D. F.; ZILIO, E. L.; SANTOS, M. F. P.; ROLEMBERG, M. P.; RAMOS, A. C. S. *Avaliação de técnicas experimentais para determinação da estabilidade de asfaltenos em petróleos brasileiros*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais do XVI COBEQ. Santos. 2006.

GHOBADIAN, B.; RAHIMI, H.; NIKBAKHT, A. M.; NAJAFI, G.; YUSAF, T. F. Diesel engine performance and exhaust emission analysis using waste cooking biodiesel fuel with an artificial neural network. Renewable Energy, v. 34, p. 976-982, 2009.

GHOLAMI, A.; ASOODEH, M.; BAGHERIPOUR, P. Smart Determination of Difference Index for Asphaltene Stability Evaluation. Journal of Dispersion Science and Technology, v. 35, n. 4, p. 572-576, 2014a.

GHOLAMI, A.; ASOODEH, M.; BAGHERIPOUR, P. Fuzzy Assessment of Asphaltene Stability in Crude Oils. Journal of Dispersion Science and Technology, v. 35, n. 4, p. 556-563, 2014b.

GOKALP, B.; BUYUKKAYA, E.; SOYHAN, H. S. *Performance and emissions of a diesel tractor engine fueled with marine diesel and soybean methyl ester.* Biomass and Bioenergy, v. 35, p. 3575-3583, 2011.

GOLDBERG, D. Genetic algorithms in search, optimization and machine learning. Ed. 1, Boston, Addison-Wesley Publishing. 1989.

GRIFFITH, M. G.; SIEGMUND, C. W. Controlling compatibility of residual fuel oils. ASTM – Marine Fuels Symposium, Miami. Dezembro, 1983.

HAYKIN, S. Neural networks: a comprehensive foundation. Ed. 2, New Jersey, Prentice Hall. 1999.

HEYWOOD J. B. Internal Combustion Engine Fundamentals, 1 ed., New York, USA, McGraw-Hill, 1988.

HOEPFNER, M. P.; LIMSAKOUNE, V.; CHUENMEECHAO, V.; MAQBOOL, T.; FOGLER, H. S. *A Fundamental Study of Asphaltene Deposition.* Energy Fuels, v. 27, p. 725-735, 2013.

HOLMSTRÖM, L.; KOISTINEN, P.; LAAKSONEN, J.; OJA, E. Comparison of neural and statistical classifiers - theory and practice. Finland, Rolf Nevanlinna Institute Research Reports A13. 1996.

IMO – INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION. Second IMO GHG Study 2009, 2009.

IMO – INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION. Disponível em: http://www.imo.org. Acesso em 03 de janeiro de 2014.

IP 541, Determination of Ignition and Combustion Characteristics of Residual Fuels - Constant Volume Combustion Chamber Method, 2006.

ISO 8216-1, Petroleum products – Fuels (class F) – classification – Part 1: Categories of marine fuels, 4th edition, 2010.

ISO 8217, Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels, 5th edition, 2012.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Correlation development between the oxidation and thermal stability of biodiesel. Fuel, v. 102, p. 354-358, 2012.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Effect of metal contents on oxidation stability of biodiesel/diesel blends. Fuel, v. 116, p. 14-18, 2014.

JAKERIA, M. R.; FAZAL, M. A.; HASSEB, A. S. M. A. *Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 30, p. 154-163, 2014.

JAYARAM, V.; AGRAWAL, H.; WELCH, W. A.; MILLER, J. W.; COCKER, D. R. Real-Time Gaseous, PM and Ultrafine Particle Emissions from a Modern Marine Engine Operating on Biodiesel. Environmental Science & Technology, v. 45, p. 2286-2292, 2011.

KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; ANASTOPOULOS, G.; TEAS, C.; SAKELLAROPOULOS, F. *An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine.* Biomass and Bioenergy, v. 24, p. 141-149, 2003.

KHAN, M. Y.; RUSSELL, R. L.; WELCH, W. A.; COCKER, D. R.; GHOSH, S. *Impact of Algae Biofuel on In-Use Gaseous and Particulate Emissions from a Marine Vessel.* Energy & Fuels, v. 26, p. 6137-6143, 2012.

KHEIR, N. A.; SALMAN, M. A.; SCHOUTEN, N. J. *Emissions and fuel economy trade-off for hybrid vehicles using fuzzy logic*. Mathematics and Computers in Simulation 66, p. 155-172. 2004.

KILAGIZ, Y.; BARAN, A.; YILDIZ, Z.; CETIN, M. A fuzzy diagnosis and advice system for optimization of emissions and fuel consumption. Expert Systems with Applications, v. 28, p. 305-311, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook.* Champaign: AOCS Publishing, 2005.

KOŁWZAN, K.; NAREWSKI, M. *Alternative fuels for marine applications*. Latvian Journal of Chemistry, n. 4, p. 398-406, 2012.

KOŁWZAN, K.; NAREWSKI, M.; STATKÓW, P. R. Study on alternative fuels for marine applications. Clean Shipping Currents, v. 1, n. 3, 43 p., 2012.

KRAIWATTANAWONG, K.; FOGLER, H. S.; GHARFEH, S. G.; SINGH, P.; THOMASON, W. H.; CHAVADEJ, S. *Effect of Asphaltene Dispersants on Aggregate Size Distribution and Growth.* Energy & Fuels, v. 23, p. 1575-1582, 2009.

LABABIDI, H. M. S.; GARROUCH, A. A.; FAHIM, M. A. A fuzzy heuristic approach for predicting asphaltene precipitation potential. Energy & Fuels, v. 18, p. 242-250, 2004.

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

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; RAMOS, A.; ÁLVAREZ, B. Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels. Fuel, v. 93, p. 391-396, 2012.

LIN, C. Effects of Biodiesel Blend on Marine Fuel Characteristics for Marine Vessels. Energies, v. 6, p. 4945-4955, 2013a.

LIN, C. Strategies for promoting biodiesel use in marine vessels. Marine Policy, v. 40, p. 84-90, 2013b.

LIU, B.; HSU, W.; MA, Y.; *Integrating classification and association rule mining.* New York, Int. Conf. Knowledge Discovery and Data Mining. 1998.

LLOYDS Register Marine, University College London. *Global Marine Fuel Trends 2030*, 2014. Disponível em: http://www.lr.org/en/_images/12-5926_Global_Marine_Fuel_Trends_2030.pdf>. Acesso em 12 de maio de 2014.

LOCK, L. M. Future fuel for worldwide tanker shipping in spot market, 2013, 106 p. Thesis (Master's Degree Project in Naval Architecture), KTH School of Engineering Sciences, Stockholm, Sweden, 2013.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: A Review. Bioresource Technology, v. 70, p. 1-15. 1999.

MAO, G.; WANG, Z. Emission Characteristics of Common Rail Engine Fueled with Biodiesel Fuel from Waste Cooking Oil. 27th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, n. 325, Shanghai, 2013.

MAQBOOL, T. Understanding the Kinetics of Asphaltene Precipitation from Crude Oils, 2011, 127 p. Thesis (Doctor of Philosophy - Chemical Engineering), The University of Michigan. 2011.

MARAD, United States Maritime Administration. *The Use of Biodiesel Fuels in the U.S. Marine Industry*, 88 p., 2010.

MARAD, United States Maritime Administration. *Alternative Fuel for Marine Application - Final Report*, 40 p., 2012.

MARQUES, L. C. C.; PEREIRA, J. O.; BUENO, A. D.; MARQUES, V. S.; LUCAS, E. F.; MANSUR, C. R. E.; MACHADO, A. L. C.; GONZÁLEZ, G. *A Study of Asphaltene-Resin Interactions.* Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, n. 10, p. 1880-1888, 2012.

MATSUZAKI, S. *The application of the waste oil as a bio-fuel in a high-speed diesel engine.* 24th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, n. 99, Kyoto, 2004.

MCGILL, R.; REMLEY, W. B.; WINTHER, K. *Alternative Fuels for Marine Applications*. A Report from the IEA Advanced Motor Fuels Implementing Agreement, 87 p., 2013.

MENEZES, E. W. Produção de trabalho, geração de contaminantes e tratamento póscombustão em motores ciclo diesel. 150 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2009. MENGUAL, O.; MEUNIER, G.; CAYRE, I.; PUECH, K.; SNABRE, P. Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyzer: the Turbiscan MA 1000. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 152, p. 111-123, 1999a.

MENGUAL, O.; MEUNIER, G.; CAIRÉ, I.; PUECH, K.; SNABRE, P. *Turbiscan MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis.* Talanta, v. 50, p. 445-456, 1999b.

MICHIE, D.; SPIEGELHALTER, D. J.; TAYLOR, C. C. Machine learning, neural and statistical classification. Ed. 1. Ellis Horwood, Hertfordshire. 1994.

MME. Boletim mensal dos combustíveis renováveis. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes/boletim-mensal-de-combustiveis-renovaveis/567. Acesso em 21 de janeiro de 2015.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. Energy Fuels, v. 24, p. 2179-2207, 2010.

MULLINS, O. C. *The Asphaltenes*. The Annual Review of Analytical Chemistry, v. 4, p. 393-418, 2011.

MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. N. *Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model.* Energy Fuels, v. 26, p. 3986-4003, 2012.

MURGICH, J. R.; ARAY, Y. J. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. Energy Fuels, v.10, n. 1, p. 68-76, 1996.

MURTA VALLE, M. L.; LEONARDO, R. S.; DWECK, J. Comparative study of biodiesel oxidation stability using Rancimat, PetroOXY, and low P-DSC. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 116, p. 113-118, 2014.

MUSHRUSH, G. W.; SPEIGHT, J. G. Petroleum products: instability and incompatibility. Applied Energy Technology Series, Taylor & Francis. 1995.

NABI, M. N.; HUSTAD, J. E. Experimental investigation of engine emissions with marine gas oil-oxygenate blends. Science of the Total Environment, v. 408, p. 3231-3239, 2010.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION - NOAA. *Green Ship Initiative in the Great Lakes.* 2006. Disponível em: http://www.glerl.noaa.gov/pubs/brochures/GreenShip.pdf>. Acesso em 16 de junho de 2011.

ØBERG, M. M. Life Cycle Assessment of Fuel Choices for Marine Vessels. 106 p. Thesis (Master of Energy and Environmental Engineering), Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology, 2013.

OLLUS, R.; JUOPERI, K. *Alternative fuels experiences for medium-speed diesel engines.* 25th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, n. 234, Vienna, 2007.

OPDAL, O. A. Biodiesel in car ferries: a feasibility study on the use of biofuels in Norwegian domestic ferries. Zero Emission Resource Organisation Report, 37 p., 2008.

OPDAL, O. A.; HOJEM, J. F. Biodiesel in ships: a project report and feasibility study into the use of biofuels in the Norwegian domestic fleet. Zero Emission Resource Organisation Report, 74 p., 2007.

PAMBOUKIAN, C. R. D.; PRADA JR, A. F. *Avaliação da estabilidade de óleo combustível utilizando o Turbiscan*. 2° Seminário de Laboratório, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Rio de Janeiro. 2008.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. 68 p., Tecbio, Fortaleza. 2003.

PASSOS, C.; LAGE, D.; PAIVA, F.; ARAUJO, M. A.; CAMARGO, P.; BRASIL, N. I. Processos de refino, p. 158. Apostila (Curso de Formação de Engenheiros de Processamento Junior). Universidade Petrobras, Rio de Janeiro. 2007.

PEREIRA, J. C.; DELGADO-LINARES, J.; BRIONES, A.; GUEVARA, M.; SCORZZA, C.; SALAGER, J-L. The Effect of Solvent Nature and Dispersant Performance on Asphaltene Precipitation from Diluted Solutions of Instable Crude Oil. Petroleum Science and Technology, v. 29, p. 2432-2440, 2011.

PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J. Asphaltic Bitumen as Colloid System. The Journal of Physical Chemistry, v. 44, n. 2, p. 139-149. 1940.

PRADA JR., A. F. Avaliação da Qualidade de Ignição para Utilização de Petróleos Pesados e Asfálticos como Combustíveis Marítimos. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ. 2007.

PRADA JR., A. F.; STOR, L. M. Petróleos e Óleos Combustíveis. Curso de Estabilidade de Petróleo e Derivados. Rio de Janeiro, RJ. 2011.

PRUCOLE, E. S. Avaliação de combinações de classificadores *fuzzy*. 68 p. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2006.

PRUCOLE, E. S.; HENRIQUES, F. P.; SILVA, L. M.; TOUMA, S. L. *Deposição de frações pesadas de petróleo*. 153 p. Trabalho de conclusão de curso (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008a.

PRUCOLE, E. S.; HENRIQUES, F. P.; SILVA, L. M.; TOUMA, S. L. Deposição de frações pesadas do petróleo: desenvolvimento de uma ferramenta computacional para a previsão da compatibilidade de misturas de petróleos. Rio Oil & Gas Expo and Conference, IBP1814_08, Rio de Janeiro, 2008b.

PULLEN, J.; SAEED, K. *An overview of biodiesel oxidation stability.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 5924-5950, 2012.

PULLEN, J.; SAEED, K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. Fuel Processing Technology, v. 125, p. 223-235, 2014.

PUNNAPALA, S. Development of an Enhanced Model to Predict Asphaltene Stability Using the PC-SAFT Equation of State. 133 p. Thesis (Master of Science - Chemical Engineering), The Petroleum Institute, United Arab Emirates. 2012.

QUINLAN, J. R. C4.5: Programs for machine learning. Ed. 1, Morgan Kaufmann, Califórnia. 1993.

QUINTERO, L. C. N. Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros. 186 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2009.

RAI, A.; KUMAR, N. S.; PAI, S.; RAO, S. Fuzzy logic based prediction of performance and emission parameters of a LPG-diesel dual fuel engine. International Conference on Modeling, Optimization and Computing, Procedia Engineering, v. 38, p. 280-292, 2012.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C.; PADMAKUMARI, K. *Artificial neural networks used for the prediction of the cetane number of biodiesel.* Renewable Energy, v. 31, p. 2524-2533. 2006.

ROGEL, E.; OVALLES, C.; MOIR, M. Asphaltene Chemical Characterization as a Function of Solubility: Effects on Stability and Aggregation. Energy Fuels, v. 26, p. 2655-2662, 2012.

RUSSELL, R. L.; KHAN, M. Y.; WELCH, W. A. On-Board ISO 8178-4 D2 Marine Engine Measurement of Emissions from Caterpillar Generator Engine Using ULSD and a 50/50 Blend of ULSD and Algal Based Biofuel. Report for Sujit Ghosh, U. S. DOT / Maritime Administration. 2012.

SAKAI, Y.; UEHARA, J.; SHIMIZU, K.; HAYASHI., T. *Evaluation on stability and combustibility of marine fuel.* 23th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, Hamburg, 2001.

SERRANO, M.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Long term storage stability of biodiesel: Influence of feedstock, commercial additives and purification step. Fuel Processing Technology, v. 116, p. 135-141, 2013a.

SERRANO, M.; BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: Influence of commercial additives and purification step. Fuel, v. 113, p. 50-58, 2013b.

SERRANO, M.; OLIVEROS, R.; SÁNCHEZ, M.; MORASCHINI, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties. Energy, v. 65, p. 109-115, 2014.

SHAHABUDDIN, M.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; BHUIYA, M. M. K.; MOFIJUR, M. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. Energy, v. 44, p. 616-622, 2012.

SILVA, R. C. A geração de estruturas de asfaltenos de resíduo de vácuo a partir de dados analíticos. Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2005.

SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; GARCIA, M. E. F. *Extraction and characterization (compositional and thermal) of asphaltenes from brazilian vacuum residues.*Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 7, n. 3, p. 107-118, 2013.

SINGH, I. D.; KAPOOR, M. P.; RAMASWAMY, V. Storage stability of visbroken residual fuel oils: compositional studies. Fuel, v. 70, p. 195-199, 1991.

SPREUTELS, P. J.; VERMEIRE, M. B. *Everything you need to know about marine fuels*. Fuel And Marine Marketing LLC, p. 10-11, 2001.

STARCREST CONSULTING GROUP. Evaluation of Low Sulphur Marine Fuel Availability - Pacific Rim, p. 51-74, 2005.

STOR, L. M. Desenvolvimento de metodologia para previsão da compatibilidade de misturas de petróleos. 90 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Processos Industriais). Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, SP, Brasil. 2006.

STOR, L.; PRADA, A. *Non vegetable origin biofuels as a combustibility improver.* 26th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, n. 263, Bergen, 2010.

SUN, X.; ZIMMERMANN, C. M.; JACKSON, G. P.; BUNKER, C. E.; HARRINGTON, P. B. Classification of jet fuels by fuzzy rule-building expert systems applied to three-way data by fast gas chromatography-fast scanning quadrupole ion trap mass spectrometry. Talanta, v. 83, p. 1260-1268, 2011.

TAKAHASHI, C.; IMAI, S.; YAMAGUCHI, Y.; SENDA, T. Characterization of residual fuel compositions and the effect on the ignition and combustion performance. 27th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, Shanghai, 2013.

TASDEMIR, S.; SARITAS, I.; CINIVIZ, M.; ALLAHVERDI, N. Artificial neural network and fuzzy expert system comparison for prediction of performance and emission parameters on a gasoline engine. Expert Systems with Applications, v. 38, p. 13912-13923, 2011.

TOMITA, E.; KAWATO, K.; KAWAHARA, N.; MORINAKA, K. Flame Temperature and Soot Concentration of Single Spray Flame of Bunker Fuel Oil in OCA (Optical Combustion Analyzer) Using Two-Color Method. 27th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, Shanghai, 2013.

TUMANYAN, B. P.; PETRUKHINA, N. N.; ALLOGULOVA, K. O. *Stability of petroleum asphaltene fractions in model hydrocarbon systems*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, v. 50, n. 1, p. 28-38, 2014a.

TUMANYAN, B. P.; PETRUKHINA, N. N.; ALLOGULOVA, K. O. Stability of real asphaltene-containing systems in presence of bioadditives. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, v. 50, n. 2, p. 28-38, 2014b.

UK P&I CLUB. *Biofuels: Marine transport, handling and storage issues.* 2010. Disponível em: http://www.ukpandi.com/fileadmin/uploads/uk-pi/LP%20Documents/Carefully_to_Carry/Biofuels.pdf>. Acesso em 12 de maio de 2014.

UNCTAD, United Nations Conference on Trade and Development. *Review of Maritime Transport*, p. 6-15, 2013.

VEDALA, L.; CHANDRASEKHAR, S.; VISWESWARAN, R. *An Attempt to Recompute ECN in the FCA Instrument*. 27th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, Shanghai, 2013.

VERGARA, J.; MCKESSON, C.; WALCZAK, M. Sustainable energy for the marine sector. Energy Policy, v. 49, p. 333-345, 2012.

VERHELST, S.; SIERENS, R.; VERVAEKE, L.; BERCKMOES, T.; DUYCK, L. *Medium speed diesel engines operated on alternative fuels: lessons learned and remaining questions.* 26th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, n. 121, Bergen, 2010.

VILLASENOR, R.; GARCIA, F. An experimental study of the effects of asphaltenes on heavy fuel oil droplet combustion. Fuel, v. 78, p. 933-944, 1999.

WAILER, P. R.; WILLIAMS, A.; BARTLE, K. D. *The structural nature and solubility of residual fuel oil fractions.* Fuel, v. 68, p. 520-526, 1989.

WASHINGTON STATE DEPARTMENT OF TRANSPORTATION - WSDOT. Washington State Ferry Biodiesel Research & Demonstration Project – Final Report. 2009. Disponível em: http://www.biobor.com/advertising/testing/Final_Report_FinalVersion_30April09.pdf>. Acesso em 16 de junho de 2011.

WEBER, J. A.; HOWELL, S.; HAMMOND, S. *Biodiesel Marine Marketing Opportunities: Successes and Challenges in the Chesapeake*. 1998. Disponível em: http://www.marciv.com/papers/biodiesel _marine _marketing1998.htm. Acesso em 16 de junho de 2011.

WEST COAST COLLABORATIVE. Biodiesel on the Bay: Feasibility of Operating San Francisco Bay Ferries on Biodiesel and Installing a Marine Biodiesel Fueling Station. BlueWater Network. 2004. Disponível em: http://westcoastcollaborative.org/files/sector-marine/DieselCollaborativeBiodieselFerry.pdf>. Acesso em 16 de junho de 2011.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI K., S.; AKBAR P., M. *A review on the oxidation stability of biodiesel.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 35, p. 136-153, 2014.

YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Effect of storage period on the dominant weathering processes of biodiesel and its blends with diesel in ambient conditions. Fuel, v. 104, p. 342-350, 2013a.

YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. Fuel Processing Technology, v. 106, p. 366-375, 2013b.

YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; BROWN, C.; LANDRIAULT, M. Storage stability of commercially available biodiesels and their blends under different storage conditions. Fuel, v. 115, p. 366-377, 2014.

ZADEH, L. A. Fuzzy sets. Information and Control, v. 8, p. 338-353, 1965.

ZHANG, T.; HE, B.; VAN GERPEN, J.; PANUSH, B. Washington State Ferry Biodiesel Project - Literature Review Report, 41 p., 2007.

ZHU, L.; ZHANG, W.; HUANG, Z. Experimental Study on the Particulate Emissions and Unregulated Emissions of DI Diesel Engine Fueled with Ethanol-Biodiesel Blended Fuel. 27th CIMAC World Congress on Combustion Engine Technology, n. 261, Shanghai, 2013.

APÊNDICE A

BASE DE DADOS

Os resultados das análises de composição em termos dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, viscosidade cinemática a 50 °C, viscosidade cinemática a 98,9 °C, e massa específica a 60 °C, encontram-se, respectivamente, nas Tabelas A.1 a A.4. Os números 0, 2, 5 e 10 em cada coluna indicam o teor de biodiesel em volume utilizado na formulação da mistura. As letras A a J indicam as unidades produtoras que cederam as amostras de óleo *bunker*.

A Tabela A.5 contém os resultados dos cálculos dos parâmetros BMCI – TE, IFS – TE e IFST. Os resultados das três correlações foram concordantes e apontaram para a estabilidade das misturas. Nota-se que os valores do parâmetro IFST, que não leva em conta o tolueno equivalente, tendem a diminuir com a adição de biodiesel. Já os valores dos parâmetros BMCI – TE e IFS – TE, que propõem uma avaliação da estabilidade mediante o balanço entre reserva e demanda de polaridade, dada pelo TE, não apresentaram uma tendência de comportamento para as diferentes amostras analisadas.

A Tabela A.6 apresenta os resultados do Índice Calculado de Aromaticidade Carbônica (CCAI). A adição de biodiesel não causou uma mudança significativa no valor de CCAI. Este fato confirma que esta correlação não é sensível ao biodiesel presente nas misturas, conforme concluído nos resultados obtidos na primeira etapa deste estudo.

Tabela A.1 - Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos

Amostra	Saturados (% em massa)	Aromáticos (% em massa)	Resinas (% em massa)	Asfaltenos (% em massa)
OCM 180 A	10,0	39,0	26,0	25,0
OCM 380 A	10,0	45,0	20,0	25,0
OCM 180 B	9,3	44,3	20,3	26,1
OCM 380 B	7,7	34,1	33,0	25,2
OCM 180 C	9,9	52,1	18,0	20,0
OCM 380 C	12,0	49,0	20,0	19,0
OCM 180 D	5,3	53,0	22,6	19,1
OCM 380 D	4,3	56,7	21,0	18,0
OCM 180 E	12,0	42,0	23,0	23,0
OCM 380 E	11,0	39,0	22,0	28,0
OCM 180 F	21,0	42,0	14,0	23,0
OCM 380 F	10,0	44,0	23,0	23,0
OCM 180 G	5,3	47,0	24,7	23,0
OCM 380 G	8,6	54,2	18,2	19,0
OCM 180 H	7,0	53,0	24,0	16,0
OCM 380 H	7,5	56,5	20,0	16,0
OCM 180 I	1 180 I 9,5 42,0 21,0		21,0	27,5
OCM 380 I	M 380 I 4,3 56,5		21,0	18,2
OCM 180 J	D J 6,9 52,0 22,0		22,0	19,1
OCM 380 J	47,0	46,0	5,7	1,3

Tabela A.2 - Viscosidade cinemática a 50 °C

	Viscosidade cinemática a 50 °C (mm²/s)								
Amostra	Teor em volume de biodiesel (%)								
	0	2	5	10					
OCM 180 A	175,1	162,5	133,1	94,19					
OCM 380 A	338,8	284,5	245,5	157,2					
OCM 180 B	177,4	151,5	122,1	95,83					
OCM 380 B	340,8	332,2	288,2	177,0					
OCM 180 C	163,1	138,4	117,6	85,95					
OCM 380 C	352,9	288,2	224,4	145,9					
OCM 180 D	175,2	156,0	129,6	92,08					
OCM 380 D	372,3	313,7	245,6	161,5					
OCM 180 E	170,3	137,4	118,5	96,27					
OCM 380 E	356,9	318,0	243,7	159,9					
OCM 180 F	177,3	160,2 134,6		93,88					
OCM 380 F	360,3	312,3	237,9	163,8					
OCM 180 G	173,6	153,9	123,8	90,81					
OCM 380 G	378,5	337,0	248,9	162,4					
OCM 180 H	157,5	139,8	113,2	83,39					
OCM 380 H	376,6	334,5	244,0	164,2					
OCM 180 I	176,3	145,7	106,9	61,17					
OCM 380 I	377,2	313,1	235,1	157,2					
OCM 180 J	175,0	144,1	100,8	65,50					
OCM 380 J	365,9	289,0	221,7	155,0					

Tabela A.3 - Viscosidade cinemática a 98,9 °C

	Vis	cosidade cinemát	ica a 98,9 °C (mm²	²/s)					
Amostra	Teor em volume de biodiesel (%)								
	0	2	5	10					
OCM 180 A	23,15	21,74	19,43	15,83					
OCM 380 A	34,15	31,05	28,77	21,91					
OCM 180 B	25,17	20,67	18,13	14,86					
OCM 380 B	35,40	35,06	31,91	23,45					
OCM 180 C	21,69	19,92	18,14	15,27					
OCM 380 C	34,73	30,72	26,08	20,60					
OCM 180 D	24,08	21,66	18,48	15,51					
OCM 380 D	35,75	31,72	27,10	21,57					
OCM 180 E	22,53	20,82	19,66	16,79					
OCM 380 E	37,80	32,67	25,74	21,76					
OCM 180 F	25,04	21,88	19,81	17,25					
OCM 380 F	38,07	32,23	26,18	22,44					
OCM 180 G	22,90	20,75	18,29	15,24					
OCM 380 G	38,00	33,87	28,57	22,28					
OCM 180 H	21,14	19,14	16,96	14,06					
OCM 380 H	37,46	33,47	28,68	22,20					
OCM 180 I	24,34	23,00	20,72	13,50					
OCM 380 I	38,98	33,01	26,67	21,75					
OCM 180 J	25,13	23,65	18,06	15,58					
OCM 380 J	37,74	32,10	27,51	21,90					

Tabela A.4 - Massa específica a 60 °C

		•		
_		Massa Específic	a a 60 °C (kg/m³)	
Amostra		Teor em volume	de biodiesel (%)	Г
	0	2	5	10
OCM 180 A	945,9	944,5	938,9	936,7
OCM 380 A	955,4	953,6	951,2	945,2
OCM 180 B	936,5	935,2	931,5	927,9
OCM 380 B	951,2	948,1	948,0	941,2
OCM 180 C	939,4	937,5	934,9	931,1
OCM 380 C	954,2	952,2	948,6	943,8
OCM 180 D	948,8	944,5	944,2	940,5
OCM 380 D	971,5	969,8	966,1	959,6
OCM 180 E	924,2	922,1	920,7	918,8
OCM 380 E	931,9	930,9	928,6	924,2
OCM 180 F	915,1	914,5	913,2	910,4
OCM 380 F	937,4	936,1	933,9	928,8
OCM 180 G	960,4	959,4	955,5	950,2
OCM 380 G	953,3	952,0	948,7	943,5
OCM 180 H	950,0	948,5	945,5	940,6
OCM 380 H	955,2	953,5	946,8	944,9
OCM 180 I	932,4	931,6	929,6	925,7
OCM 380 I	949,8	948,6	945,8	940,4
OCM 180 J	948,2	946,8	943,7	938,5
OCM 380 J	956,7	955,0	951,7	946,6

Tabela A.5 - Metodologias preditivas de estabilidade

	То		I - TE	do	То	IFS		do	То		ST	de
Amostra	16	-	sel (%)	u c	Teor em volume de biodiesel (%)			Teor em volume de biodiesel (%)				
	0	2	5	10	0	2	5	10	0	2	5	10
OCM 180 A	44,2	46,2	40,0	36,3	93,5	95,7	90,4	86,3	101,1	100,5	98,2	97,2
OCM 380 A	47,5	48,2	42,9	40,9	95,9	96,7	91,7	90,3	105,0	104,3	103,3	100,8
OCM 180 B	41,9	40,8	39,5	38,6	93,9	92,3	91,3	90,3	97,5	96,8	95,2	93,6
OCM 380 B	47,8	45,2	45,4	44,4	97,4	95,5	95,4	94,9	103,4	102,2	102,1	99,3
OCM 180 C	36,4	39,2	36,7	35,6	87,0	90,0	87,7	86,7	98,5	97,7	96,6	94,9
OCM 380 C	41,9	44,8	42,0	42,1	90,6	93,6	91,1	91,5	104,5	103,7	102,2	100,2
OCM 180 D	38,4	40,6	41,1	41,7	87,2	90,1	90,0	90,7	102,3	100,5	100,3	98,7
OCM 380 D	45,7	51,5	50,2	51,0	90,1	96,0	95,1	96,7	111,1	110,4	109,0	106,4
OCM 180 E	42,3	38,6	39,8	40,8	96,7	93,2	94,5	95,3	92,4	91,5	90,9	89,9
OCM 380 E	47,0	46,0	44,0	43,0	101,5	100,2	97,9	97,4	95,8	95,3	94,2	92,3
OCM 180 F	34,6	34,8	33,6	32,8	91,6	91,3	90,1	89,3	88,7	88,3	87,7	86,4
OCM 380 F	37,0	35,3	38,0	37,4	90,2	88,2	90,7	90,7	98,0	97,4	96,4	94,2
OCM 180 G	44,2	48,0	46,6	44,8	89,9	93,5	92,6	91,3	106,7	106,3	104,7	102,6
OCM 380 G	39,1	42,8	39,9	41,7	88,4	92,0	89,3	91,5	104,2	103,7	102,3	100,2
OCM 180 H	37,1	43,0	42,1	40,5	85,1	91,0	90,2	89,0	102,7	102,0	100,8	98,7
OCM 380 H	44,0	47,9	42,4	43,8	92,7	96,7	92,4	93,3	105,0	104,2	101,6	100,7
OCM 180 I	46,6	47,5	47,9	45,1	99,4	100,3	100,8	96,9	95,8	95,4	94,6	92,6
OCM 380 I	41,3	41,2	42,2	41,8	91,5	91,2	92,1	92,2	102,9	102,4	101,1	98,9
OCM 180 J	35,6	41,4	44,1	42,2	84,7	90,7	93,0	91,7	102,1	101,5	100,1	98,0
OCM 380 J	46,3	52,0	50,0	49,3	94,7	100,3	98,5	98,3	105,6	104,8	103,5	101,4

Tabela A.6 - Índice Calculado de Aromaticidade Carbônica (CCAI)

	CCAI							
Amostra		Teor em volume	de biodiesel (%)					
	0	2	5	10				
OCM 180 A	846	846	843	845				
OCM 380 A	848	848	848	847				
OCM 180 B	837	837	836	836				
OCM 380 B	844	841	843	841				
OCM 180 C	841	841	840	840				
OCM 380 C	847	847	846	846				
OCM 180 D	849	846	848	849				
OCM 380 D	863	863	862	861				
OCM 180 E	825	825	826	827				
OCM 380 E	824	825 825		826				
OCM 180 F	815	816	817	819				
OCM 380 F	830	830	831	830				
OCM 180 G	861	861	860	859				
OCM 380 G	845	845	845	845				
OCM 180 H	851	851	851	850				
OCM 380 H	847	846	843	846				
OCM 180 I	833	834	836	840				
OCM 380 I	842	842	843	842				
OCM 180 J	848	849	851	852				
OCM 380 J	849	850	849	848				

Tabela A.7 - Base de dados - Classificação quanto à qualidade de combustão

API/(A/B)	% biodiesel	Saturados	Aromáticos + Resinas	Classe
5,126	0	10,0	65,0	2
4,573	0	10,0	65,0	2
4,638	0	12,0	69,0	3
3,700	0	4,3	77,7	3
6,378	0	12,0	65,0	1
5,567	0	10,0	67,0	1
4,322	0	5,3	71,7	3
4,680	0	8,6	72,4	2
4,904	0	7,0	77,0	3
5,889	0	9,5	63,0	2
4,870	0	4,3	77,5	2
4,986	0	6,9	74,0	3
5,210	2	9,8	63,7	2
4,677	2	9,8	63,7	3
5,745	2	9,1	63,3	2
5,615	2	9,7	68,7	1
4,756	2	11,8	67,6	2
5,210	2	5,2	74,1	3
6,506	2	11,8	63,7	1
5,956	2	10,8	59,8	1
5,659	2	9,8	65,7	1
4,384	2	5,2	70,3	3
4,761	2	8,4	71,0	2
4,996	2	6,9	75,5	2
4,679	2	7,4	75,0	3
5,936	2	9,3	61,7	1
5,065	2	6,8	72,5	2
5,537	5	9,5	61,8	2
4,985	5	7,3	63,7	2
5,773	5	9,4	66,6	1
4,967	5	11,4	65,6	2
5,241	5	5,0	71,8	3
6,592	5	11,4	61,8	1
6,113	5	10,5	58,0	1
5,803	5	9,5	63,7	1
4,608	5	5,0	68,1	3
4,954	5	8,2	68,8	2

Tabela A.7 - Base de dados - Classificação quanto à qualidade de combustão - cont. 5,059 5 7,1 72,7 2 6,056 5 9,0 59,9 1 5,123 5 4,1 73,6 1 5,265 5 6,6 70,3 2 10 5,682 58,5 1 9,0 10 2 5,168 9,0 58,5 2 10 6,203 8,4 58,1 2 5,390 10 6,9 60,4 6,009 10 8,9 63,1 1 10 2 5,253 10,8 62,1 4,370 10 69,9 3 3,9 6,725 10 10,8 58,5 1 6,381 10 9,9 54,9 1 6,107 10 9,0 60,3 1 4,917 10 4,8 64,5 3 10 7,7 65,2 1 5,264 10 2 5,469 6,3 69,3 10 1 6,336 8,6 56,7 1 5,442 10 3,9 69,8 10 2 5,569 6,2 66,6 0 2 5,648 9,3 64,6 4,800 0 7,7 67,1 2 0 2 5,500 9,9 70,1 3 4,958 0 5,3 75,6 1 5,882 0 11,0 61,0 1 0 6,902 21,0 56,0 4,576 0 7,5 76,5 3 2 2 4,973 7,5 65,8 3,797 2 4,2 3 76,1 6,957 2 20,6 54,9 1 4,950 2 4,2 76,0 1 5 2 4,814 9,5 61,8 2 5,971 5 8,8 61,4 4,004 5 3 4,1 73,8 7,045 5 20,0 53,2 1 5,174 5 2 6,7 73,2 10 5,465 4,8 68,0 3 7,225 10 18,9 50,4 1 5,185 10 6,8 68,9 2

Tabela A.8 - Base de dados - Classificação quanto à estabilidade

Massa	Viscosidade	T			<u>'</u>		<u> </u>	1
específica a 60 °C	Cinemática a 50,0 °C	API/(A/B)	% biodiesel	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Classe
955,4	338,8	4,573	0	10,0	45,0	20,0	25,0	2
936,5	177,4	5,648	0	9,3	44,3	20,3	26,1	1
951,2	340,8	4,800	0	7,7	34,1	33,0	25,2	1
954,2	352,9	4,638	0	12,0	49,0	20,0	19,0	1
948,8	175,2	4,958	0	5,3	53,0	22,6	19,1	2
971,5	372,3	3,700	0	4,3	56,7	21,0	18,0	1
924,2	170,3	6,378	0	12,0	42,0	23,0	23,0	1
931,9	356,9	5,882	0	11,0	39,0	22,0	28,0	1
937,4	360,3	5,567	0	10,0	44,0	23,0	23,0	1
960,4	173,6	4,322	0	5,3	47,0	24,7	23,0	2
955,2	376,6	4,576	0	7,5	56,5	20,0	16,0	2
932,4	176,3	5,889	0	9,5	42,0	21,0	27,5	1
949,8	377,2	4,870	0	4,3	56,5	21,0	18,2	2
948,2	175,0	4,986	0	6,9	52,0	22,0	19,1	2
944,5	162,5	5,210	2	9,8	38,2	25,5	24,5	1
935,2	151,5	5,745	2	9,1	43,4	19,9	25,6	1
948,1	332,2	4,973	2	7,5	33,4	32,3	24,7	2
937,5	138,4	5,615	2	9,7	51,1	17,6	19,6	2
952,2	288,2	4,756	2	11,8	48,0	19,6	18,6	2
944,5	156,0	5,210	2	5,2	51,9	22,1	18,7	2
969,8	313,7	3,797	2	4,2	55,6	20,6	17,6	2
922,1	137,4	6,506	2	11,8	41,2	22,5	22,5	1
914,5	160,2	6,957	2	20,6	41,2	13,7	22,5	1
936,1	312,3	5,659	2	9,8	43,1	22,5	22,5	2
959,4	153,9	4,384	2	5,2	46,1	24,2	22,5	2
953,5	334,5	4,679	2	7,4	55,4	19,6	15,7	2
931,6	145,7	5,936	2	9,3	41,2	20,6	27,0	1
948,6	313,1	4,950	2	4,2	55,4	20,6	17,8	2
938,9	133,1	5,537	5	9,5	37,1	24,7	23,8	1
951,2	245,5	4,814	5	9,5	42,8	19,0	23,8	1
931,5	122,1	5,971	5	8,8	42,1	19,3	24,8	1
948,0	288,2	4,985	5	7,3	32,4	31,4	23,9	2
934,9	117,6	5,773	5	9,4	49,5	17,1	19,0	2
948,6	224,4	4,967	5	11,4	46,6	19,0	18,1	2
944,2	129,6	5,241	5	5,0	50,4	21,5	18,1	2
966,1	245,6	4,004	5	4,1	53,9	20,0	17,1	2
920,7	118,5	6,592	5	11,4	39,9	21,9	21,9	1
913,2	134,6	7,045	5	20,0	39,9	13,3	21,9	1
933,9	237,9	5,803	5	9,5	41,8	21,9	21,9	2
948,7	248,9	4,954	5	8,2	51,5	17,3	18,1	2
946,8	244,0	5,059	5	7,1	53,7	19,0	15,2	2

Tabela A.8 - Base de dados - Classificação quanto à estabilidade - cont.

	l abela A.8 - Base de dados – Classificação quanto à estabilidade – cont.								
929,6	106,9	6,056	5	9,0	39,9	20,0	26,1	1	
945,8	235,1	5,123	5	4,1	53,7	20,0	17,3	3	
936,7	94,19	5,682	10	9,0	35,1	23,4	22,5	1	
945,2	157,2	5,168	10	9,0	40,5	18,0	22,5	1	
941,2	177,0	5,390	10	6,9	30,7	29,7	22,7	2	
940,5	92,08	5,465	10	4,8	47,7	20,3	17,2	2	
959,6	161,5	4,370	10	3,9	51,0	18,9	16,2	3	
918,8	96,27	6,725	10	10,8	37,8	20,7	20,7	1	
910,4	93,88	7,225	10	18,9	37,8	12,6	20,7	1	
928,8	163,8	6,107	10	9,0	39,6	20,7	20,7	2	
943,5	162,4	5,264	10	7,7	48,8	16,4	17,1	2	
940,6	83,39	5,469	10	6,3	47,7	21,6	14,4	3	
944,9	164,2	5,185	10	6,8	50,9	18,0	14,4	2	
925,7	61,17	6,336	10	8,6	37,8	18,9	24,8	1	
938,5	65,50	5,569	10	6,2	46,8	19,8	17,2	3	
945,9	175,1	5,126	0	10,0	39,0	26,0	25,0	1	
939,4	163,1	5,500	0	9,9	52,1	18,0	20,0	1	
915,1	177,3	6,902	0	21,0	42,0	14,0	23,0	1	
953,3	378,5	4,680	0	8,6	54,2	18,2	19,0	2	
950,0	157,5	4,904	0	7,0	53,0	24,0	16,0	3	
953,6	284,5	4,677	2	9,8	44,1	19,6	24,5	1	
930,9	318,0	5,956	2	10,8	38,2	21,6	27,4	1	
952,0	337,0	4,761	2	8,4	53,1	17,8	18,6	2	
948,5	139,8	4,996	2	6,9	51,9	23,5	15,7	2	
946,8	144,1	5,065	2	6,8	51,0	21,6	18,7	2	
928,6	243,7	6,113	5	10,5	37,1	20,9	26,6	1	
955,5	123,8	4,608	5	5,0	44,7	23,5	21,9	2	
945,5	113,2	5,174	5	6,7	50,4	22,8	15,2	3	
943,7	100,8	5,265	5	6,6	49,4	20,9	18,1	3	
927,9	95,83	6,203	10	8,4	39,9	18,3	23,5	1	
931,1	85,95	6,009	10	8,9	46,9	16,2	18,0	2	
943,8	145,9	5,253	10	10,8	44,1	18,0	17,1	2	
924,2	159,9	6,381	10	9,9	35,1	19,8	25,2	1	
950,2	90,81	4,917	10	4,8	42,3	22,2	20,7	2	
940,4	157,2	5,442	10	3,9	50,9	18,9	16,4	2	

APÊNDICE B

CLASSIFICADOR *FUZZY*

```
% Classificação Fuzzy
clear all;
fprintf(' Para o conjunto de treinamento ')
nx = 4;
           % numero de atributos
nc = 3;
          % numero de classes
% Para o conjunto de treinamento
% leitura de dados
file = 'elisia4treino.txt'
base = load(file);
ndat = size(base,1)
% separação dos atributos
x0 = base(:,1:nx);
c0 = base(:,nx+1);
x1 = x0(:,1);
x2 = x0(:,2);
x3 = x0(:,3);
x4 = x0(:,4);
% separação das classes
v0 = zeros(ndat,nc);
for t = 1:ndat
    v0(t,c0(t)) = 1;
ncls = sum(v0);
    np1 = 10;
                    % numero de conjuntos fuzzy da variavel x1
                     % numero de conjuntos fuzzy da variavel x2
    np2 = 10;
    np3 = 10;
                     % numero de conjuntos fuzzy da variavel x3
    np4 = 10;
                     % numero de conjuntos fuzzy da variavel x4
    px1 = min(x1) : (max(x1)-min(x1))/(np1-1) : max(x1)
    px2 = min(x2) : (max(x2)-min(x2))/(np2-1) : max(x2)
    px3 = min(x3) : (max(x3)-min(x3))/(np3-1) : max(x3)
    px4 = min(x4) : (max(x4)-min(x4))/(np4-1) : max(x4)
% calculo das funcoes de pertinencia
ux1 = fuzzifica(x1,px1)
ux2 = fuzzifica(x2,px2)
ux3 = fuzzifica(x3,px3)
ux4 = fuzzifica(x4,px4)
% calculo da matriz de pesos
```

```
gi1 = gbase(ux1,v0)
    gi2 = gbase(ux2,v0)
    gi3 = gbase(ux3,v0)
    gi4 = gbase(ux4,v0)
% classificação
   v1 = ones(size(v0));
   v1 = min(v1,ux1*gi1);
   v1 = min(v1,ux2*gi2);
   v1 = min(v1,ux3*gi3);
   v1 = min(v1,ux4*gi4);
    v1
% avaliação dos resultados
ok = 0;
no = 0;
ERR = zeros(nc,nc);
for t = 1:ndat
    [z1,k1] = \max(v1(t,:));
    [z0,k0] = max(v0(t,:));
    eli(t,1)=t;
    eli(t,2)=k0;
    eli(t,3)=k1;
   if (k1 == k0)
                       ok = ok + 1;
   else
                        no = no + 1;
    end
    ERR(k0,k1) = ERR(k0,k1) + 1;
end
fprintf('\n Amostra Classe da Amostra Classificação Fuzzy \n')
eli
fprintf('\n erro global \n')
ok = ok*100/ndat;
no = no*100/ndat;
fprintf('\n percentual de classificações corretas: %6.2f \n',ok)
fprintf('\n
             percentual de classificações incorretas: %6.2f \n',no)
fprintf('\nmatriz de confusao \n')
ERR
fprintf('\nmatriz de confusao: taxa de erro proporcional\n')
ERP = 100*ERR./(ones(nc,1)*ncls)'
fprintf('\nmatriz de confusao: confiabilidade proporcional\n')
ERP = 100*ERR./(ones(nc,1)*sum(ERR))
for i = 1:nc
```

```
tp = ERR(i,i);
    fp = sum(ERR(:,i)) - tp;
    fn = sum(ERR(i,:)) - tp;
   cp = 100*tp/(tp+fp);
    er = 100*fn/(tp+fn);
    fprintf('\n classe %i: confiabilidade positiva: %6.2f',i,cp)
    fprintf('\n classe %i: taxa de erro:
                                                     %6.2f\n',i,er)
end
% visualização
    [w0,y0] = princomp(x0)
   y1 = y0(:,1);
   y2 = y0(:,2);
   vplot = ['r';'g';'b'];
    % visualização do conjunto de treinamento
    figure(1);
    for t = 1:ndat
        hold on;
        [vmax, jmax] = max(v0(t,:));
        for j = 1:nc
            if (jmax == j) plot(y1(t),y2(t),[vplot(j),'+']);
            end
        end
    end
    title('Conjunto de Treinamento');
   xlabel('y1');
   ylabel('y2');
   hold off
    % visualização do resultado da classificação
    figure(2);
    for t = 1:ndat
        hold on;
        [vmax, jmax] = max(v1(t,:));
        for j = 1:nc
            if (jmax == j) plot(y1(t), y2(t), [vplot(j), '+']);
            end
        end
    end
    title('Classificador Fuzzy');
   xlabel('y1');
```

```
ylabel('y2');
    hold off
% Para o conjunto de teste
fprintf(' Para o conjunto de teste ')
save treinfuzzy gi1 gi2 gi3 gi4 px1 px2 px3 px4
clear all;
load treinfuzzy
          % numero de atributos
nx = 4;
nc = 3; % numero de classes
% Para o conjunto de treinamento
% leitura de dados
file = 'elisia4teste.txt'
base = load(file);
ndat = size(base,1)
% separação dos atributos
x0 = base(:,1:nx);
c0 = base(:,nx+1);
x1 = x0(:,1);
x2 = x0(:,2);
x3 = x0(:,3);
x4 = x0(:,4);
% separação das classes
v0 = zeros(ndat,nc);
for t = 1:ndat
   v0(t,c0(t)) = 1;
end
ncls = sum(v0);
% calculo das funcoes de pertinencia
ux1 = fuzzifica(x1,px1)
ux2 = fuzzifica(x2,px2)
ux3 = fuzzifica(x3,px3)
ux4 = fuzzifica(x4,px4)
% classificação
    v1 = ones(size(v0));
```

```
v1 = min(v1,ux1*gi1);
    v1 = min(v1,ux2*gi2);
    v1 = min(v1,ux3*gi3);
    v1 = min(v1,ux4*gi4);
    v1
% avaliação dos resultados
ok = 0;
no = 0;
ERR = zeros(nc,nc);
for t = 1:ndat
    [z1,k1] = \max(v1(t,:));
    [z0,k0] = max(v0(t,:));
    eli(t,1)=t;
    eli(t,2)=k0;
    eli(t,3)=k1;
        if (k1 == k0)
                           ok = ok + 1;
    else
                       no = no + 1;
    end
    ERR(k0,k1) = ERR(k0,k1) + 1;
end
fprintf('\n Amostra Classe da Amostra Classificação Fuzzy \n')
eli
fprintf('\n erro global \n')
ok = ok*100/ndat;
no = no*100/ndat;
fprintf('\n percentual de classificações corretas: %6.2f \n',ok)
fprintf('\n
              percentual de classificações incorretas: %6.2f \n',no)
fprintf('\nmatriz de confusao \n')
ERR
fprintf('\nmatriz de confusao: taxa de erro proporcional\n')
ERP = 100*ERR./(ones(nc,1)*ncls)'
fprintf('\nmatriz de confusao: confiabilidade proporcional\n')
ERP = 100*ERR./(ones(nc,1)*sum(ERR))
 for i = 1:nc
    tp = ERR(i,i);
    fp = sum(ERR(:,i)) - tp;
    fn = sum(ERR(i,:)) - tp;
    cp = 100*tp/(tp+fp);
    er = 100*fn/(tp+fn);
```

```
fprintf('\n classe %i: confiabilidade positiva: %6.2f',i,cp)
                                                      %6.2f\n',i,er)
    fprintf('\n classe %i: taxa de erro:
end
% visualização
    [w0,y0] = princomp(x0);
   y1 = y0(:,1);
   y2 = y0(:,2);
   vplot = ['r';'g';'b'];
    % visualização do conjunto de treinamento
    figure(3);
    for t = 1:ndat
        hold on;
        [vmax, jmax] = max(v0(t,:));
        for j = 1:nc
            if (jmax == j) plot(y1(t),y2(t),[vplot(j),'+']);
            end
        end
    end
    title('Conjunto de Teste');
   xlabel('y1');
   ylabel('y2');
   hold off
    % visualização do resultado da classificação
    figure(4);
    for t = 1:ndat
        hold on;
        [vmax, jmax] = max(v1(t,:));
        for j = 1:nc
            if (jmax == j) plot(y1(t),y2(t),[vplot(j),'+']);
            end
        \quad \text{end} \quad
    end
    title('Classificador Fuzzy');
   xlabel('y1');
   ylabel('y2');
   hold off
    % ---end---
```

```
function ux = fuzzifica(x,px)
np = length(px);
ux = zeros(size(x,1),np);
mu1 = zeros(size(x));
mu2 = zeros(size(x));
for j = 1 : np
   if (j == 1) ux(:,j) = min(1,max(0,((px(j+1)-x(:))./(px(j+1)-px(j)))));
   end
   if (j > 1 \& j < np)
      mu1(:) = (x(:)-px(j-1))./(px(j)-px(j-1));
      mu2(:) = (px(j+1)-x(:))./(px(j+1)-px(j));
      ux(:,j) = max(0,min(mu1,mu2));
   end
   if (j == np) ux(:,j) = min(1,max(0,((x(:)-px(j-1))./(px(j)-px(j-1)))));
   end
end
return
function gi = gbase(ux,v0)
np = size(ux, 2);
nc = size(v0,2);
sux = sum(ux);
for i = 1:np
    if (sux(i) == 0) sux(i) = 1;
    end
end
gi = (ux'*v0)./(sux'*ones(1,nc));
return
```

ANEXO A

ESPECIFICAÇÕES

Tabela A.1 - Especificação dos combustíveis marítimos destilados segundo a Resolução ANP 52 / 2010

			LIM	IITE		MÉTODO	
CARACTERÍSTIC	A	UNIDADE	TII	PO	ABNT		
			DMA	DMB	NBR	ASTM/ IP/ISO	
Aspecto		-	LII (1)	anotar	visual	-	
Cor ASTM, máx.		-	3	-	14483	ASTM D1500	
Enxofre Total, máx.		% massa	0	,5	14533	ASTM D2622 ASTM D4294 ASTM D5453 ISO 8754 ISO 14596	
Sulfeto de hidrogênio, máx.		mg/kg	2	,0	-	IP 570	
Número de acidez, máx.		mg KOH/g	0	,5	14448	ASTM D664	
Massa Específica a 20 °C, máx.		kg/m³	876,8	896,8	7148 14065	ASTM D1298 ASTM D4052 ISO 3675 ISO 12185	
Ponto de Fulgor, mín.		°C	60,0		14598	ASTM D93 ISO 2719	
Viscosidade a 40 °C		mm²/s	2,0 - 6,0	2,0 - 11,0	10441	ASTM D445 ISO 3104	
Donto do Elvidos, votas	Inverno	- °C	-6	0	44040	ASTM D97	
Ponto de Fluidez, máx.	Verão		0	6	11349	ISO 3016	
Índice de Cetano, mín.		-	40	35	14759	ASTM D4737 ISO 4264	
Resíduo de Carbono no resídu finais de destilação, máx.	o dos 10%	% massa	0,30	-	15586	ASTM D4530	
Resíduo de Carbono, máx.		% massa	-	0,30		ISO 10370	
Cinzas, máx.		% massa	0,0)10	9842	ASTM D482 ISO 6245	
Água, máx.		% volume	-	0,30	14236	ASTM D95 ISO 3733	
Estabilidade à oxidação, máx.		g/m³	25	25 (2)	-	ASTM D2274 ISO 12205	
Sedimentos, máx.		% massa	-	0,10 (3)	-	ASTM D4870 ISO 10307-1	
Lubricidade, máx.(4)		μm	52	20	-	ASTM D6079 ISO 12156-1	

Notas:

- (1) Límpido e isento de impurezas.
- (2) A determinação desta característica é requerida quando o produto se apresentar límpido e isento de impurezas.
- (3) A determinação desta característica é requerida quando o produto não se apresentar límpido e isento de mpurezas.
- (4) A determinação desta característica é requerida quando a amostra for límpida e o enxofre total for inferior a 0,05 % em massa.

Tabela A.2 - Especificação dos combustíveis marítimos residuais segundo a Resolução ANP 52 / 2010

			TIPO	MÉTODO		
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	OCM 120	OCM 180	OCM 380	ABNT NBR	ASTM/IP/ISO
Viscosidade a 50°C, máx. (1)	mm²/s	120,0	180,0	380,0	10441	ASTM D445 ISO 3104
Resíduo de Carbono, máx.	% massa	14	15	18	15586	ASTM D4530 ISO 10370
Enxofre Total, máx. (2)	% massa		3,5		14533	ASTM D2622 ASTM D4294 ISO 8754 ISO 14596
Sulfeto de hidrogênio, máx.	mg/kg		2,0		-	IP 570
Número de acidez, máx.	mg KOH/g		2,5		14448	ASTM D664
Massa Específica a 20°C, máx. (3)	kg/m³	981,8	98	7,8	7148 14065	ASTM D1298 ASTM D4052 ISO 3675 ISO 12185
ICAC, máx. (4),(5)	-	8	60	870	-	-
Cinzas, máx.	% massa	0,0	070	0,100	9842	ASTM D482 ISO 6245
Vanádio, máx.	mg/kg	1	50	350	-	ASTM D5708 ASTM D5863 ISO 14597
Ponto de Fulgor, mín.	°C		60		14598	ASTM D93 ISO 2719
Ponto de Fluidez, máx.	°C		30		11349	ASTM D97 ISO 3016
Água, máx.	% volume		0,5		14236	ASTM D95 ISO 3733
Alumínio mais Silício, máx.	mg/kg	40	50	60	-	ASTM D5184 ISO 10478
Sódio, máx.	mg/kg	100 50		100	-	ASTM D5863 IP501 IP470
Zinco, máx. (6)	mg/kg	15		-	IP501	
Cálcio, máx. (6)	mg/kg	30			-	IP470
Fósforo, máx. (6)	mg/kg	15			-	IP500 IP501
Sedimentos (com envelhecimento), máx.	% massa		0,10		-	ISO 10307-2

Notas:

- (1) A comercialização de óleos combustíveis marítimos com viscosidades distintas das especificadas nesta Tabela está autorizada mediante acordo entre fornecedor e consumidor final.
- (2) Áreas costeiras e portuárias de alguns países poderão requerer limites mais restritivos conforme Anexo VI do Protocolo de 1997 da Organização Marítima Internacional IMO. No caso de a embarcação trafegar em áreas ambientais controladas, o enxofre total no combustível deverá ser no máximo 1,0 % em massa.
- (3) O método de referência em caso de disputa será o ABNT NBR 7148.
- (4) O valor do índice calculado de aromaticidade carbônica se obtém da seguinte fórmula:

$$ICAC = p15 - 81 - 141. log[log(v + 0.85)]$$

Onde:

- v é a viscosidade cinemática a 50 °C, expressa em milímetros ao quadrado por segundo;
- p 15 é a massa específica a 15 °C, expressa em quilogramas por metro cúbico;
- log é o logaritmo na base 10.
- (5) Deve ser reportado, entre parênteses, ao lado do valor da característica ICAC o valor da massa específica a 15 °C;
- (6) O óleo será considerado contaminado por óleo lubrificante usado, se o teor de cálcio e o teor de zinco ou fósforo superarem os limites indicados.

Tabela A.3 - Especificação dos combustíveis marítimos destilados segundo a norma ISO 8217

	<i>c</i>				Categori	ia ISO-F-		
Caracter	ristica	Unidade	Limite	DMX	DMA	DMZ	DMB	Método
Viscosid	ade a	mm ²	máx.	5,500	6,000	6,000	11,00	100 0404
40 °	С	mm	mín.	1,400	2,000	3,000	2,000	ISO 3104
Massa Esp 15 °		kg/m³	máx.	Ι	890,0	890,0	900,0	ISO 3675 ISO 12185
Índice de	cetano	_	mín.	45	40	40	35	ISO 4264
Enxo	fre	% massa	máx.	1,00	1,50	1,50	2,00	ISO 8754 ISO 14596
Ponto de	Fulgor	°C	mín.	43,0	60,0	60,0	60,0	ISO 2719
Sulfeto hidroge		mg/kg	máx.	2,00	2,00	2,00	2,00	IP 570
Número de	acidez	mg KOH/g	máx.	0,5	0,5	0,5	0,5	ASTM D664
Sedime	entos	% massa	máx.	_	_	_	0,10	ISO 10307-1
Estabilid oxidaç		g/m³	máx.	25	25	25	25	ISO 12205
Resídu Carbono no dos 10 % f destilação	resíduo inais de	% massa	máx.	0,30	0,30	0,30	_	ISO 10370
Resídu Carbono		% massa	máx.	-	_	_	0,30	ISO 10370
Ponto de	névoa	°C	máx.	-16	_	_	_	ISO 3015
Ponto de	inverno	°C	máx.	_	-6	-6	0	ISO 3016
Fluidez	verão	°C	máx.		0	0	-6	ISO 3016
Aspe	cto			LII	LII	LII	LII	
Águ	a	% vol	máx.		_		0,30	ISO 3733
Cinza	as	% massa	máx.	0,010	0,010	0,010	0,010	ISO 6245
Lubricio	dade	μm	máx.	520	520	520	520	ISO 12156-1

Tabela A.4 - Especificação dos combustíveis marítimos residuais segundo a norma ISO 8217

				Categoria ISO-F-											
Característica		Unidade	Limite	RMA	RMA RMB RMD RME RMG							RMK			Método
				10	30	80	180	180	380	500	700	380	500	700	
Viscosidade a 50 °C		mm ²	máx.	10,00	30,00	80,00	180,0	180,0	380,0	500,0	700,0	380,0	500,0	700,0	ISO 3104
Massa Específica a 15 °C		kg/m³	máx.	920,0	960,0	975,0	991,0	991,0			1010,0			ISO 3675 ISO 12185	
CCAI		_	máx.	850	860	860	860	870					870		_
Enxofre		% massa	máx.	(Anexo VI MARPOL)							ISO 8754 ISO 14596				
Ponto de Fulgor		°C	mín.	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0 60					60,0		ISO 2719
Sulfeto de hidrogênio		mg/kg	máx.	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00			2,00			IP 570	
Número de acidez		mg KOH/g	máx.	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5			2,5			ASTM D664	
Sedimentos		% massa	máx.	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10			0,10			ISO 10307-2	
Resíduo de Carbono, máx.		% massa	máx.	2,50	10,00	14,00	15,00	18,00			20,00			ISO 10370	
	inverno	°C	máx.	0	0	30	30	30			30			ISO 3016	
Ponto de Fluidez	verão	°C	máx.	6	6	30	30	30			30			ISO 3016	
Água		% vol	máx.	0,30	0,50	0,50	0,50	0,50			0,50			ISO 3733	
Cinzas		% massa	máx.	0,040	0,070	0,070	0,070	0,100		0,150		ISO 6245			
Vanádio		mg/kg	máx.	50	150	150	150	350		450		IP 501 IP 470 ISO 14597			
Sódio		mg/kg	máx.	50	100	100	50	100 1		100		IP 501 IP 470			
Alumínio mais Silicio		mg/kg	máx.	25	40	40	50	60 60			IP 501 IP 470 ISO 10478				
Óleo lubrificante usado		mg/kg	-	O óleo será considerado contaminado por óleo lubrificante usado, se: cálcio > 30 e zinco > 15 ou cálcio > 30 e fósforo > 15								IP 501 IP 470 IP 500			

Tabela A.5 - Especificação do biodiesel segundo a Resolução ANP 45 / 2014

CARACTERÍSTICA	LINIDADE	LINALTE	MÉTODO					
CARACTERISTICA	UNIDADE	LIMITE	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO			
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-			
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 - 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185			
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm²/s	3,0 - 6,0	10441	10441 445				
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937			
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN ISO 12662 (5)			
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	14598 93				
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)			
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987			
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884			
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)			
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)			
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)			
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160			
Número de cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165			
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116			
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (5)			
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5) EN 14106 (5)			
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)			
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	15344 6584 (5)				
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)			

Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)	
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)	
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)	
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.(11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)	

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25 % em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30 % em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

Tabela A.6 - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA	LIMITE MÁXIMO, °C											
FEDERAÇÃO	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14