

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**

LORENZO LIGUORI BASTOS

ESTUDO DO USO DE BIODIESEL E DE HVO NO ÓLEO DIESEL MARÍTIMO

RIO DE JANEIRO

2025

LORENZO LIGUORI BASTOS

ESTUDO DO USO DE BIODIESEL E DE HVO NO ÓLEO DIESEL MARÍTIMO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial necessário à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Cristiane Gimenes de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO

2025

CIP - Catalogação na Publicação

B327e Bastos, Lorenzo Liguori
ESTUDO DO USO DE BIODIESEL E DE HVO NO ÓLEO
DIESEL MARÍTIMO / Lorenzo Liguori Bastos. -- Rio de
Janeiro, 2025.
122 f.

Orientador: Luiz Antonio d'Avila.
Coorientador: Cristiane Gimenes de Souza.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2025.

1. Óleo Diesel Marítimo. 2. Óleo Vegetal
Hidrotratado. 3. Biodiesel. 4. Envelhecimento
Acelerado. 5. Envelhecimento Natural. I. d'Avila,
Luiz Antonio, orient. II. Gimenes de Souza,
Cristiane, coorient. III. Título.

LORENZO LIGUORI BASTOS

ESTUDO DO USO DE BIODIESEL E DE HVO NO ÓLEO DIESEL MARÍTIMO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial necessário à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Cristiane Gimenes de Souza, D.Sc.

Aprovada em:

Luiz Antonio d'Avila, D.Sc. (Orientador)

(EQ/UFRJ)

Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

(EQ/UFRJ)

Elizabeth Roditi Lachter, D.Sc.

(IQ/UFRJ)

“You, me, or nobody is gonna hit as hard as life. But it ain’t about how hard you hit. It’s about how hard you can get hit and keep moving forward.”

Robert “Rocky” Balboa

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar na vida, sempre iluminando o meu caminho.

Agradeço à minha família, em especial minha esposa Monique Bier Freitas que está sempre ao meu lado, me incentivando e me apoiando em todos os momentos, além dos nossos pets Olavo e a eterna Mel, que nos deixou recentemente para nos proteger lá de cima (Tiny sempre em busca de mais ouro), estes dois sempre serão o brilho das estrelas no nosso cotidiano.

Deixo um agradecimento de dentro do meu coração também para minha avó Lúcia que está sempre me guiando e protegendo lá de cima, orando por mim.

Agradeço à Marinha do Brasil pela oportunidade na qual me foi concedida para realizar um mestrado numa área de grande interesse pessoal. Dentro da instituição gostaria de agradecer a Diretoria de Engenharia Naval (DEN), local no qual obtive uma base sólida sobre os combustíveis marítimos, ao Depósito de Combustível na Marinha no Rio de Janeiro (DepCMRJ) pelo fornecimento do óleo diesel marítimo, e ao Navio Patrulha Gurupá (P-46), por ceder um espaço próximo aos seus tanques para a realização de teste em campo e a tripulação sempre estar disponível a me receber, o “*Leão do Mar*” sempre poderá contar comigo.

Dentro da Marinha também gostaria de agradecer a minha orientadora interna, a Capitão de Corveta (EN) Idalba, além de todos os ensinamentos anteriormente me passados, fico muito agradecido por ter a oportunidade de compor a Divisão de Materiais na qual ela exerce excelência única em sua liderança. Além disto, gostaria de agradecer a Capitão-Tenente Camila Louzeiro, por sempre me aconselhar e indicar o melhor rumo para a minha pesquisa.

Agradeço a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (EPQB), por sua excelência de qualidade e por proporcionarem um ótimo ambiente acadêmico para o desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço aos meus orientadores Dsc. Luiz Antônio D’Avilla e Dsc. Cristiane Gimenes de Souza por todo o incentivo, esforço, contribuição, sugestões, e do auxílio na obtenção do biodiesel e do HVO, além de todos os ensinamentos que me foram passados para a realização do trabalho.

Agradeço à equipe técnica do LABCOM, ao comando do Estevam Pandini Neto, pela execução de ensaios laboratoriais essenciais à pesquisa e por sempre estarem a disposição a me auxiliarem. Agradeço também aos bolsistas, e alunos de mestrado e doutorado do LABCOM pelo auxílio quanto às sugestões para o desenvolvimento da minha pesquisa, como quanto à execução de procedimentos laboratoriais, além dos momentos de descontração e ao acolhimento no convívio do

dia a dia. Muito obrigado por me deixarem fazer parte dessa família chamada de LABCOM.

Por último, porém sem dúvida um dos agradecimentos de maior importância, que sem essa pesquisa nunca teria sido desenvolvida desta forma prática, gostaria de agradecer a PETROBRAS, em especial ao seu Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), e aos senhores Gerson Fernandes Araujo Junior e Antonio Frenandez Prada Junior, por todo o apoio, dedicação, ajuda e auxílio para a realização dos ensaios.

RESUMO

O óleo diesel marítimo (ODM) é um dos principais combustíveis utilizados nos motores diesel propulsores dos navios, incluindo os navios militares. Tal combustível emite em sua queima gases nocivos para o meio ambiente que contribuem para o efeito estufa e a elevação da temperatura terrestre, desta forma cada vez mais são buscadas alternativas para a diminuição do emprego do diesel fóssil. Atualmente, o uso de biocombustíveis, para a substituição completa ou parcial do óleo diesel marítimo é uma das soluções mais promissoras, entretanto a indústria naval possui resistência para o uso de fontes alternativas de energia, devido ao conhecimento de fatores como o alto caráter higroscópico dos biocombustíveis (biodiesel), somado a uma maior instabilidade oxidativa e térmica destes biocombustíveis, o que pode vir a ocasionar problemas para os motores, especialmente em situações de longo período de estocagem em locais de elevada umidade, como é o caso dos navios. Neste contexto, surgem outros biocombustíveis candidatos ao emprego nos meios navais, como o óleo vegetal hidrotratado (HVO) que possui elevada similaridade com o diesel fóssil e apresenta baixo caráter higroscópico e alta estabilidade oxidativa e térmica. Este trabalho investiga as propriedades físico-químicas do ODM com percentuais de biocombustíveis em sua composição, após o processo de envelhecimento das amostras, por meio acelerado em estufa e por meio de exposição natural dentro de um navio da Marinha do Brasil. Os resultados apresentados indicam que as amostras envelhecidas, que continham HVO na composição, apresentaram melhores resultados quanto às propriedades físico-químicas avaliadas, tanto para a condição de envelhecimento acelerado como para a condição de envelhecimento natural. Dentre os ensaios, o de estabilidade oxidativa foi o que apresentou a maior disparidade entre os valores das amostras de HVO com a de biodiesel, sendo que a estabilidade a oxidação das amostras com HVO tiveram um leve aumento de valor em comparação as amostras sem a presença deste biocombustível. Nas amostras com adição de biodiesel ocorreu uma redução na estabilidade à oxidação, próximo de 40% quando adicionado 10% de biocombustível e de 90% quando adicionado 20 e 30% de biodiesel na composição. Entretanto, é importante ressaltar que todas as amostras testadas, incluindo as de biodiesel apresentaram resultados dentro da especificação do óleo diesel marítimo, mesmo após realização dos envelhecimentos.

Palavras-chave: ODM, combustível marítimo, biocombustível, biodiesel, FAME, óleo vegetal hidrotratado, HVO, envelhecimento acelerado, envelhecimento natural.

ABSTRACT

Marine gas oil (MGO) is one of the main fuels used in diesel engines for ships, including military vessels. When burned, this fuel emits gases that are harmful to the environment and contribute to the greenhouse effect and the rise in Earth's temperature. Therefore, alternatives to reducing the use of fossil diesel are increasingly being sought. Currently, the use of biofuels to completely or partially replace marine diesel oil is one of the most promising solutions. However, the shipping industry is reluctant to use alternative energy sources due to factors such as the high hygroscopic nature of biofuels (biodiesel), combined with greater oxidative and thermal instability of these biofuels, which can cause problems for engines, especially in situations involving long periods of storage in places with high humidity, such as ships. In this context, other biofuels that are candidates for use in naval environments have emerged, such as hydrotreated vegetable oil (HVO), which is highly similar to fossil diesel and has low hygroscopic characteristics and high oxidative and thermal stability. This study investigates the physicochemical properties of ODM with percentages of biofuels in its composition, after the aging process of the samples, by accelerated means in an oven and by natural exposure inside a Brazilian Navy ship. The results presented indicate that the aged samples, which contained HVO in the composition, presented better results regarding the physicochemical properties evaluated, both for the accelerated aging condition and for the natural aging condition. Among the tests, the oxidative stability test was the one that presented the greatest disparity between the values of the HVO and biodiesel samples, and the oxidation stability of the samples with HVO had a slight increase in value compared to the samples without the presence of this biofuel. In the samples with the addition of biodiesel, there was a reduction in oxidation stability, close to 40% when 10% of biofuel was added and 90% when 20 and 30% of biodiesel were added to the composition. However, it is important to emphasize that all the samples tested, including those with biodiesel, presented results within the specification of marine diesel oil, even after aging.

Keywords: DMA, marine gasoil, biofuel, biodiesel, FAME, hydrotreated vegetable oil, HVO, accelerated aging, natural aging.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATJ – *Alcohol to Jet*

BHA – butil hidroxianisol

BHT – butil hidroxitolueno

CCAI – Índice de Aromaticidade do Carbono Calculado

CENPES – Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello

CFAA – *Clean Fuels Alliance America*

DCN – Descarbonilação

DCX – Descarboxilação

DMA – *Distillate Marine Fuel A* / Óleo Diesel Marítimo A

DMB – *Distillate Marine Fuel B* / Óleo Diesel Marítimo B

FAME – *Fatty Acid Methyl Esters*

FBT – *Filter Blocking Tendency*

FT – *Fischer-Tropsch*

GEE – Gases de Efeito Estufa

HDO – Hidrodesoxigenação

HEFA – *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*

HFRR – *High-Frequency Reciprocating Rig*

HVO – *Hydrotreated Vegetable Oil* / Óleo Vegetal Hidrotratado

IMO – *International Maritime Organization* / Organização Marítima Internacional

ISO – *International Organization for Standardization*

LABCOM – Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo

MB – Marinha do Brasil

MF – *Marine Fuel*

MMI – Marinha Militar Italiana

MGO – *Marine Gas Oil*

OCM – Óleos Combustíveis Marítimos

OCMT – Óleo Combustível Marítimo para Turbinas

ODM – Óleo Diesel Marítimo

ONU – Organização das Nações Unidas

PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

PL – Projeto de Lei

PNDV – Programa Nacional de Diesel Verde

PROANTAR – Programa Antártico Brasileiro

RSSOT – *Rapid Small Scale Oxidation Test*

TBHQ – Terc-butil-hidroquinona

VLSFO – *Very Low Sulfur Fuel Oil*

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Extrato da Especificação do Diesel Verde, de acordo a Resolução ANP N° 842 de 2021..... | 47 |
| Tabela 2. Extrato da Especificação do DMA – Óleo Diesel Marítimo, de acordo a Resolução ANP N° 903 de 2022. | 48 |
| Tabela 3. Extrato da Especificação do biodiesel, de acordo a Resolução ANP N° 920 de 2023. | 48 |
| Tabela 4. Teores de ODM, Biodiesel e HVO em cada uma das amostras. | 62 |
| Tabela 5. Indicação dos ensaios realizados para cada grupo de amostras (no tempo zero, na estufa: 3, 6 e 9 semanas e no navio: 12 e 24 semanas). | 70 |
| Tabela 6. Teor de cinzas nas amostras iniciais. | 72 |
| Tabela 7. Ponto de fulgor das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO para condição de tempo zero. | 73 |
| Tabela 8. FBT das amostras de ODM, biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas. | 83 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Esquema da produção de combustíveis originários da destilação fracionada do petróleo..... | 22 |
| Figura 2. Representação de um tanque compensado. 1) Navio com o tanque preenchido totalmente com combustível. 2) Conforme o combustível é consumido, o tanque vai sendo preenchido com água do mar. 3) Após todo o consumo do combustível, o tanque fica preenchido com água do mar, de modo a manter a estabilidade do navio. | 24 |
| Figura 3. Etapas do processo de transesterificação | 30 |
| Figura 4. Rotas de obtenção de biocombustíveis..... | 34 |
| Figura 5. Processo de hidrotreamento do óleo vegetal para a produção do HVO..... | 36 |
| Figura 6. Reações do processo de obtenção por hidrotreamento de ésteres e ácidos graxos..... | 37 |
| Figura 7. Amostras das misturas realizadas no tempo zero..... | 63 |
| Figura 8. Arranjo dos 42 frascos de amostras dentro da estufa. | 64 |
| Figura 9. Dimensões do recipiente utilizado para estocagem das amostras de ODM, B30 e H30 a bordo do P-46..... | 65 |
| Figura 10. Navio Patrulha Gurupá (P-46), com a indicação do local aproximado onde as amostras foram armazenadas no convés 2. | 66 |
| Figura 11. Armazenamento dos frascos de amostras B30, H30 e ODM próximo ao tanque de ODM do convés 2 do Navio Patrulha Gurupá (P-46)..... | 67 |
| Figura 12. Gráfico com o teor de enxofre nas amostras de acordo com o percentual de biocombustível na composição da amostra..... | 71 |
| Figura 13. Gráfico com os valores de massa específica a 20°C das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas..... | 75 |
| Figura 14. Gráfico com os valores de cor ASTM das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas. | 76 |
| Figura 15. Gráfico com os valores de resíduo de carbono das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas..... | 78 |
| Figura 16. Gráfico com os valores de viscosidade das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas. | 79 |
| Figura 17. Gráfico com os valores de ponto de entupimento a frio das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas. | 81 |
| Figura 18. Gráfico com os valores de teor de água por Karl Fischer das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas. | 86 |
| Figura 19. Gráfico da umidade relativa do ar no local próximo ao tanque de armazenamento de combustível do NPAGurupá, entre o período de 12 de julho e 04 de setembro de 2024..... | 87 |
| Figura 20. Gráfico da umidade relativa do ar no local próximo ao tanque de armazenamento de combustível do NPAGurupá, entre o período de 04 de setembro e 27 de novembro de 2024..... | 87 |
| Figura 21. Gráfico com os valores de número de acidez das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas..... | 90 |

Figura 22. Gráfico com os valores de período de indução acelerado (RapidOxy) das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas. 92

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 2. OBJETIVOS..... | 20 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 21 |
| 3.1. Combustíveis Marítimos..... | 21 |
| 3.1.1. Combustíveis Marítimos – Brasil..... | 22 |
| 3.1.2. Combustíveis Marítimos – Marinha do Brasil..... | 23 |
| 3.1.3. Combustíveis Marítimos – Emissões Gasosas e Regulamentações..... | 24 |
| 3.2. Biocombustíveis – Histórico | 26 |
| 3.2.1. Biocombustíveis – Emissões Gasosas | 27 |
| 3.2.2. Biodiesel..... | 29 |
| 3.2.3. Diesel Verde | 33 |
| 3.2.4. Diesel Verde – Rotas Tecnológicas..... | 34 |
| 3.2.5. Biocombustíveis em Embarcações | 38 |
| 3.2.6. Mistura entre Combustíveis e os Biocombustíveis..... | 40 |
| 3.3. Degradação dos Combustíveis Marítimos | 44 |
| 3.4. Degradação do Biodiesel..... | 46 |
| 3.5. Especificações (ODM, Biodiesel e HVO)..... | 47 |
| 3.5.1. Aspecto..... | 49 |
| 3.5.2. Cor ASTM..... | 49 |
| 3.5.3. Enxofre Total..... | 50 |
| 3.5.4. Número de Acidez..... | 50 |
| 3.5.6. Ponto de Fulgor | 52 |
| 3.5.7. Viscosidade..... | 52 |
| 3.5.8. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)..... | 53 |
| 3.5.9. <i>Filter Blocking Tendency</i> (FBT)..... | 54 |
| 3.5.10. Número de Cetano | 55 |
| 3.5.11. Resíduo de Carbono..... | 55 |
| 3.5.12. Cinzas | 56 |
| 3.5.13. Teor de Água | 56 |
| 3.5.14. Estabilidade à Oxidação | 57 |
| 3.6. Envelhecimento Forçado | 59 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 61 |
| 4.1. Etapas | 61 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.2. | Combustíveis | 61 |
| 4.3. | Misturas e Amostras | 62 |
| 4.4. | Envelhecimento Acelerado das Amostras | 63 |
| 4.5. | Envelhecimento Natural das Amostras..... | 65 |
| 4.6. | Equipamentos | 67 |
| 4.7. | Ensaio..... | 69 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 71 |
| 5.1. | Teor de Enxofre | 71 |
| 5.2. | Teor de Cinzas | 72 |
| 5.3. | Ponto de Fulgor | 73 |
| 5.4. | Aspecto | 74 |
| 5.5. | Massa Específica | 74 |
| 5.6. | Cor ASTM | 76 |
| 5.7. | Resíduo de Carbono | 77 |
| 5.8. | Viscosidade..... | 79 |
| 5.9. | Ponto de Entupimento do Filtro a Frio | 80 |
| 5.10. | FBT..... | 82 |
| 5.11. | Teor de Água por Karl Fischer..... | 85 |
| 5.12. | Número de Acidez..... | 89 |
| 5.13. | RapidOxy..... | 91 |
| 6. | CONCLUSÕES | 94 |
| 7. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 95 |
| 8. | REFERÊNCIAS | 96 |
| | ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO DO DIESEL VERDE, RESOLUÇÃO ANP Nº 842..... | 110 |
| | ANEXO B – ESPECIFICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL MARÍTIMO, RESOLUÇÃO ANP Nº 903..... | 111 |
| | ANEXO C – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL, RESOLUÇÃO ANP Nº 920. | 112 |
| | ANEXO D – LAUDO DE CERTIFICADO DE FABRICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL MARÍTIMO..... | 114 |
| | ANEXO E – LAUDO DE CERTIFICADO DE FABRICAÇÃO DO BIODIESEL..... | 115 |
| | ANEXO F – LAUDO DE CERTIFICADO DE FABRICAÇÃO DO HVO | 117 |
| | ANEXO G – CROQUI DA DISPOSIÇÃO DOS FRASCOS DAS AMOSTRAS DENTRO DA ESTUFA | 119 |
| | ANEXO H – RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NO CENPES | 120 |
| | ANEXO I – RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NO LABCOM..... | 121 |

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o crescente aumento da temperatura global tornou-se um fator de grande preocupação para os habitantes do planeta Terra. A cada ano que passa, os índices de temperatura média têm aumentado consideravelmente em todas as regiões do mundo. Por decorrência a isto, cada vez mais são observados os impactos causados pela elevação de temperaturas, como por exemplo, ondas excessivas de calor, inundações, secas e queimadas, dentre outros desastres naturais que afetam diretamente aos fatores socioeconômicos e ao bem-estar de toda a vida terrestre (IHN, 2024).

Uma das principais causas deste aumento de temperatura global é devido ao crescente uso de combustíveis fósseis, especialmente nas últimas décadas em virtude do processo de globalização, que impulsionou o crescimento industrial e aumentou com a frota de meios de transporte rodoviários, aéreos e marítimos (Coelho, 2007).

Estes combustíveis fósseis são produzidos a partir de petróleo, gás natural e carvão mineral, e durante o processo de queima para geração de energia, acabam contribuindo com uma parcela significativa para o aumento da concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (NO_2), estes gases de efeito estufa (GEE) são os grandes responsáveis pelas mudanças climáticas que estão ocorrendo no nosso planeta, além de nocivos para a saúde da população. Em razão disto, cada vez mais os governos buscam políticas de incentivos para redução do uso destes combustíveis fósseis e para favorecimento do uso de fontes alternativas de energia, de modo a mitigar as emissões de GEE. Atualmente, os biocombustíveis ou combustíveis renováveis estão em foco como uma das principais fontes de energia alternativa (European Commission, 2021; Marques, 2006).

Dentre os biocombustíveis, um que possui grande destaque, de modo a possibilitar a diminuição do percentual de queima de fonte petrolífera, é o biodiesel, que teve a sua introdução no início do século dentro da matriz energética de múltiplos países. No Brasil, a utilização do biodiesel em mistura ao diesel fóssil vem crescendo gradativamente ao longo dos anos, inicialmente, em 2008, com o percentual volumétrico de 2% de biodiesel na composição do diesel, sendo que atualmente, em 2024, este percentual está em 14%, e existindo uma expectativa em que se chegue a 20% de biodiesel na composição no diesel até 2030. Entretanto, apesar deste crescente de biodiesel presente na composição do diesel fóssil, hoje (dentro do Brasil) este biocombustível possui aprovação somente para o uso no setor rodoviário, não havendo no momento resolução para a sua aplicação dentro do setor marítimo, muito disto se deve principalmente aos fatores físico-químicos e

de característica da molécula de biodiesel, como um elevado caráter higroscópico em comparação ao diesel, desta forma é esperado que o biodiesel absorva uma maior quantidade de água atmosférica, fator que favorece para a formação microbiológica e de borra no combustível, acelerando a sua degradação. Ademais, o biodiesel possui uma alta instabilidade oxidativa, o que acarreta que a sua degradação ocorra em um menor tempo de armazenamento. Estes são fatores importantes, visto que os combustíveis marítimos ficam muitas vezes estocados por um longo período nos tanques de armazenamentos de navios, em locais de elevada umidade se comparados aos combustíveis rodoviários, especialmente se pensarmos em navios militares onde a estocagem é um fator estratégico para a organização (Agência Câmara Notícias, 2024; Brasil, 2005; Oh, 2018).

De modo a expandir o escopo dos possíveis biocombustíveis para substituição ao diesel fóssil e minimizar as adversidades geradas pelo biodiesel, a busca por obtenção de novos biocombustíveis e de diferentes rotas tecnológicas para a sua produção estão sendo cada vez mais em foco, sendo objeto constante de estudos e aprimoramentos. Dentre estes novos biocombustíveis podemos destacar os classificados como *drop-in*, que nada mais são que biocombustíveis que possuem uma cadeia molecular e características físico-químicas muito próximas aos combustíveis fósseis, além do fato de não ser necessária nenhuma modificação nos sistemas de propulsão para o seu uso. Deste modo facilitando que ocorra o processo de transição energética, além de auxiliar positivamente para o uso de biocombustíveis em setores no qual ainda se possui certa resistência, como é o caso do marítimo (Fu, 2019).

Dentre estes novos biocombustíveis *drop-in*, o óleo vegetal hidrotratado (HVO) é um de grande destaque, este biocombustível é oriundo de fontes renováveis como óleo vegetal, sebo e até resíduos de óleos. No Brasil, o HVO encontra-se como uma subcategoria de biocombustível dentro da categoria especificada como diesel verde, de acordo a resolução da ANP nº 842 de 2021. Apesar deste combustível atualmente não estar sendo produzido em território nacional, existe um grande interesse mundial em seu desenvolvimento e produção, além de expectativa real que nos próximos anos este biocombustível comece a ser produzido no Brasil. Isto se deve, pois além de ser um biocombustível de baixa emissão de GEE e isento de enxofre em sua composição, o HVO possui como característica ser formado por cadeia majoritariamente de hidrocarbonetos parafínicos, com um tamanho de cadeia muito próximo ao diesel rodoviário e marítimo, além de possuir uma grande estabilidade oxidativa e baixo caráter higroscópico, de modo que a sua degradação acontece muito lentamente, desta forma não havendo problemas deste biocombustível ficar estocados por grandes períodos em tanques de armazenamentos mesmo em atmosfera marítima (ANP, 2021).

Independentemente de que o setor marítimo será possivelmente o último que irá ocorrer o processo de descarbonização, especial devido à grande concorrência com os setores rodoviários e

aéreos, existe uma grande preocupação quanto à descarbonização neste setor. Atualmente, o setor marítimo é responsável por 3% das emissões anual de GEE de todo o mundo, o que equivale a uma quantidade aproximadamente de 840 milhões de toneladas, virtude a isto, as organizações marítimas estão cada vez mais se posicionando em prol da descarbonização dentro do setor marítimo. Neste contexto, torna-se relevante o aprofundamento nos estudos de possíveis biocombustíveis que sejam candidatos a atuar dentro do setor marítimo, como é o caso do biodiesel e do HVO. Em virtude a isto, este trabalho visa estudar o impacto da adição destes biocombustíveis no diesel marítimo, além de submeter essas amostras ao processo de envelhecimento, e posteriormente analisar e avaliar as propriedades físico-químicas destas misturas de combustíveis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar de modo comparativo as propriedades físico-químicas (por meio dos ensaios: ensaios de teor de enxofre, teor de cinzas, ponto de fulgor, aspecto, massa específica, cor ASTM, resíduo de carbono, viscosidade, ponto de entupimento do filtro a frio, *filter blocking tendency*, teor de água, número de acidez e estabilidade a oxidação) das misturas entre os biocombustíveis: biodiesel ou óleo vegetal hidrotratado, e o óleo diesel marítimo, após processo de envelhecimento acelerado ou natural (em um navio).

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar as misturas de óleo diesel marítimo e os biocombustíveis estudados, conforme as proporções.
- Realizar o envelhecimento acelerado das amostras conforme a metodologia ASTM D4625.
- Realizar o envelhecimento natural das amostras em condições próximas às ambientais, armazenadas nos tanques de navios.
- Comparar os resultados da metodologia de envelhecimento da norma ASTM D4625 com os resultados de envelhecimento natural (em um navio), de modo a avaliar a correlação entre o ensaio acelerado e o tempo de armazenamento em exposição natural previsto na norma ASTM.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Combustíveis Marítimos

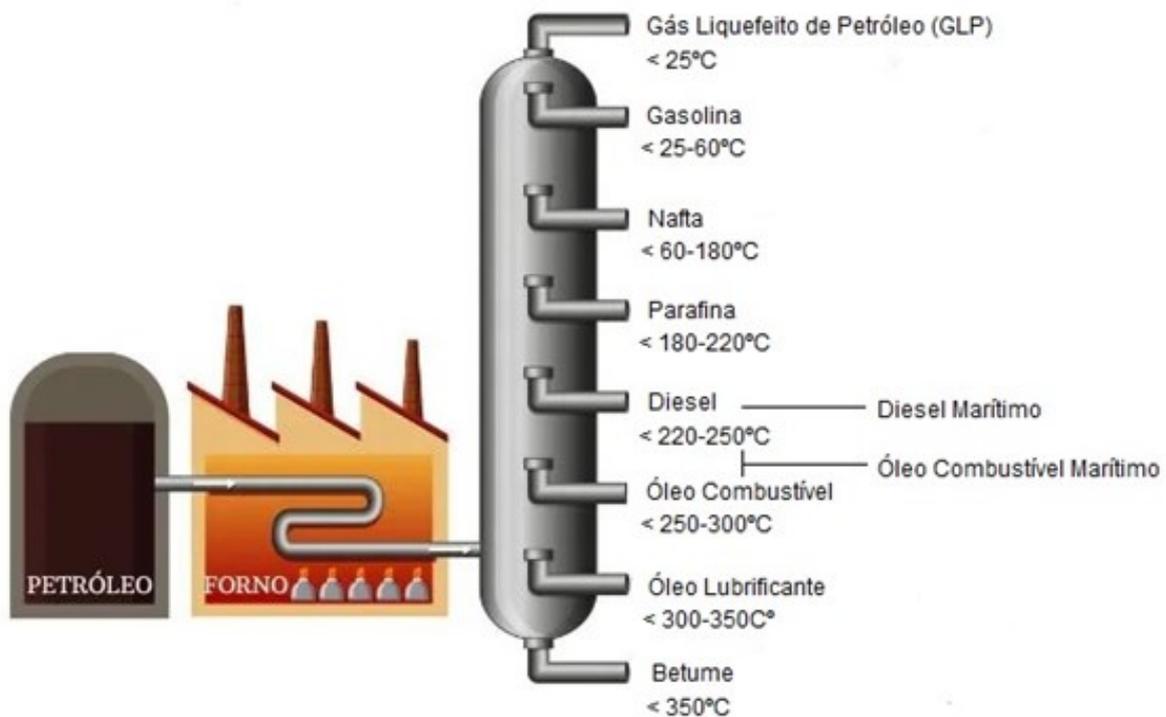
A *International Organization for Standardization* (ISO), através da norma ISO 8217 - “*Petroleum products - Fuels (class F) – Specifications of marine fuels*”, determina os requisitos a serem atendidos pelos combustíveis marítimos à base de petróleo utilizado nos meios navais, com o intuito que haja uma padronização global sobre os combustíveis marítimos. De modo sucinto os combustíveis marítimos dividem-se em duas categorias: os residuais e os destilados. Essa classificação é feita considerando a fração do petróleo utilizada em sua fabricação e suas características físico-químicas (EPE, 2019; ISO, 2024).

Os combustíveis marítimos residuais ou óleos combustíveis marítimos (OCM) são conhecidos internacionalmente como *Marine Fuel* (MF), *Very Low Sulfur Fuel Oil* (VLSFO) ou óleo *Bunker*. Essa categoria de combustível é originária das frações residuais ou pesadas do refino do petróleo, conjuntamente de diluentes para ajuste de sua viscosidade, sendo o resultado de uma mistura entre frações de óleo diesel e do óleo combustível do petróleo. Costumeiramente os combustíveis marítimos residuais são utilizados nos motores principais em embarcações de grande porte (Petrobras, 2021a).

Os combustíveis marítimos destilados, a depender das suas propriedades físico-químicas de especificação e da legislação em seu local de produção, são denominados de diesel marítimo, *Distillate Marine Fuel type A* ou *B* (DMA ou DMB) ou *Marine Gas Oil* (MGO). Estes combustíveis são produzidos a partir de frações leves do refino do petróleo, originados do óleo diesel, com uma especificação mais rigorosa, e de maior custo para a sua aquisição. Os combustíveis destilados comumente são utilizados nos motores auxiliares de geração de energia e nas embarcações de médio e pequeno porte, além disto, pelo fato desta classe de combustíveis possuírem melhores propriedades físico-químicas, os navios militares costumeiramente possuem preferência pela sua utilização (Petrobras, 2021a).

A Figura 1 representa a destilação na qual ocorre a separação dos produtos originados do petróleo, entre eles o diesel marítimo.

Figura 1. Esquema da produção de combustíveis originários da destilação fracionada do petróleo.



Fonte: Adaptado de Mundo Educação, 2024.

Independente da categoria de combustíveis marítimos, as características e requisitos de qualidade de fabricação dos combustíveis marítimos possibilitam o empregado nos motores principais e auxiliares de combustão interna que operam a partir do ciclo diesel das embarcações (Petrobras, 2021a).

3.1.1. Combustíveis Marítimos – Brasil

No território brasileiro, o órgão que regulamenta sobre as especificações dos combustíveis é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), baseado na norma ISO 8217. Atualmente os combustíveis marítimos residuais e destilados são especificados de acordo com a Resolução ANP nº 903 de 18/11/2022, com isto os combustíveis marítimos fabricados no país, possuem uma equivalência de suas propriedades e mantêm a uniformidade de padrão com outros países que adotam a especificação da ISO (ANP, 2022; ISO, 2024).

Dentre as principais diferenças das características entre as classes de combustíveis marítimos destacam-se os menores limites de número de acidez, viscosidade cinemática e massa específica dos combustíveis destilados se comparados aos residuais, além da exigência dos combustíveis destilados de atendimento de propriedades físico-químicas específicas como o índice de cetano e a estabilidade à oxidação, em resumo os combustíveis marítimos destilados possuem uma especificação com características mais rigorosas em comparação aos residuais (ANP, 2022).

Além disto, ao contrário da norma ISO 8217, a Resolução ANP nº 903 não especifica combustíveis marítimos com a presença de *Fatty Acid Methyl Esters* (FAME), principal molécula do biodiesel, deixando em aberto somente a possibilidade da presença de até 0,5% de biodiesel em volume em virtude a possíveis contaminações durante a distribuição de combustível. De acordo com o art. 3º da RANP nº 903, a ANP determinará a adição obrigatória de biodiesel aos combustíveis aquaviários quando as condições técnico-operacionais para o uso seguro da mistura estiverem estabelecidas (ANP, 2022). Recentemente, em 2024, a ANP se posicionou sobre o assunto, ao permitir pela primeira vez a comercialização de óleo *bunker* com até 24% de biodiesel dentro do país. Entretanto, até o momento não existe a obrigatoriedade da presença de biodiesel ou de outro biocombustível nos combustíveis marítimos (Poder 360, 2024).

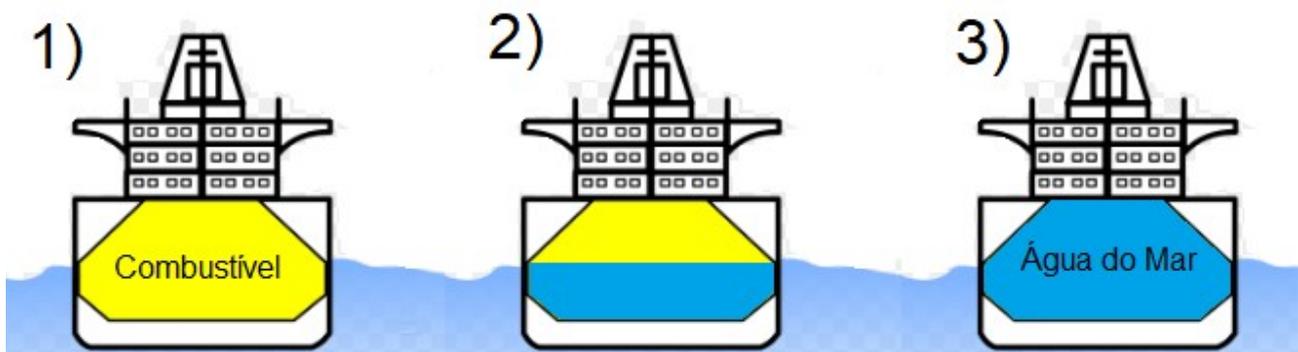
3.1.2. Combustíveis Marítimos – Marinha do Brasil

Dentro da Marinha do Brasil, existe uma recomendação da utilização somente de combustível marítimo destilado em seus meios navais. O principal combustível empregado é o Óleo Diesel Marítimo (ODM), mas existe também um segundo combustível utilizado nos meios navais que é o Óleo Combustível Marítimo para Turbinas (OCMT) é um combustível com uma especificação mais rigorosa, com o emprego dentro da Marinha somente para navios que possuem turbinas de propulsão e motores dos submarinos.

O ODM é o equivalente nacional do combustível marítimo destilado do tipo DMA (*Distillate Marine Fuel - type A*), também conhecido como ISO-F-DMA, contido como uma classificação dentro da norma ISO 8217. Cabe ressaltar que o combustível segundo a especificação ISO-F-DMA é o padrão recomendado pelos fabricantes de motores a diesel que são utilizados na Marinha do Brasil (MB) (Diretoria de Engenharia Naval, 2021).

Na MB, as embarcações, em especial as de grande porte, nem sempre estão com previsão de navegação ou comissão a um curto prazo, entretanto todas as embarcações devem preferencialmente estar em estado de pronto uso, de forma que possam navegar rapidamente caso sejam acionadas para o atendimento de uma emergência, como situações de salvamento, resgate no mar, naufrágio de embarcações ou um eventual conflito. Desta forma, os tanques de armazenamento de combustível das embarcações permanecem com certa quantidade de diesel e, conseqüentemente este combustível fica exposto às intempéries marítimas, como umidade elevada e variação de temperatura. Além disso, alguns navios militares possuem tanques do tipo compensado (*compensated ballast tanks*) para armazenamento de combustível, onde se tem a entrada de água do mar no tanque conforme o combustível é consumido, de forma que a água do mar vai entrando e ocupando os espaços vazios do tanque que antes era ocupado por combustível. Esta configuração permite que o tanque de armazenamento trabalhe, simultaneamente, como um tanque de lastro, auxiliando na estabilidade da embarcação e de estocagem de diesel. A Figura 2 apresenta uma representação do funcionamento de um tanque compensado durante uma comissão de um navio (UNDS, 1999).

Figura 2. Representação de um tanque compensado. 1) Navio com o tanque preenchido totalmente com combustível. 2) Conforme o combustível é consumido, o tanque vai sendo preenchido com água do mar. 3) Após todo o consumo do combustível, o tanque fica preenchido com água do mar, de modo a manter a estabilidade do navio.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.1.3. Combustíveis Marítimos – Emissões Gasosas e Regulamentações

Os combustíveis marítimos, principalmente os óleos combustíveis pesados, resultam em altas taxas de emissões de gases nocivos a atmosfera, dentre estes gases destacam-se o dióxido de enxofre e os gases de efeito estufa (GEE), como metano, óxido nítrico, monóxido e dióxido de carbono. Na última década, decorrente ao aumento do comércio marítimo, houve um crescimento de 18% da frota marítima mundial em atividade. Neste mesmo período, houve um aumento das

emissões de GEE em torno de 9,6%. Atualmente o setor marítimo é responsável por cerca de 3% das emissões de GEE de todo o mundo, equivalente a 840 milhões de toneladas oriundo da navegação (Ampah, 2021; Ashrafi, 2022).

A *International Maritime Organization* (IMO), em assentimento ao anexo VI da MARPOL 73/78, procura adotar medidas mitigadoras para diminuir as emissões de GEE, como por exemplo, uma especificação mais rigorosa dos combustíveis marítimos, restringindo o máximo teor de enxofre permissível no combustível marítimo, ou então incentivando a utilização de combustíveis marítimos de fontes alternativas, ecologicamente aceitas, como são os biocombustíveis. A IMO estabelece ainda áreas de controle de emissões em várias regiões do mundo, nas quais os navios que navegam por essas áreas são obrigados a utilizar combustíveis de baixo teor de enxofre ou possuem purificadores de exaustão de óxido de enxofre, com restrição em especial quanto as emissões de SO_x e NO_x (IMO, 2018; IMO, 2023a; MARPOL, 1973/78).

Recentemente, em 2023 a IMO atualizou o plano estratégico de descarbonização de combustíveis marítimos, no qual passou a abranger metas de redução de emissões de GEE para o transporte marítimo internacional, com o objetivo de reduzir as emissões anuais totais em, pelo menos, 20% até 2030 e 70% até 2040, usando como base os índices de 2008. Além disto, este plano visa atingir a meta de zero emissão até 2050 (*net-zero emissions*), por meio de regulamentações mais rígidas, além de uma significativa reestruturação das cadeias logísticas e produtivas (IMO, 2023b).

De forma complementar a corroborar com as ações para redução de emissão de GEE, A ISO em sua norma de especificação dos combustíveis marítimos, ISO 8217, desde a sua versão de 2017, apresentava especificações de novas categorias de combustíveis com a possibilidade da utilização de até 7% de FAME, o éster metílico de ácido graxo, principal molécula do biodiesel. Na versão mais recente da ISO 8217, de 2024, o teor de FAME foi revisado de modo que não há mais restrição quanto ao máximo de percentual de FAME permissível nas categorias que antes a composição do combustível marítimo permitia até 7% de FAME, sendo unicamente necessário que o comerciante do combustível marítimo venha a informar a quantidade de FAME presente na composição do combustível fornecido, possibilitando assim um crescimento no uso de biodiesel dentro do setor marítimo (ISO, 2017; ISO, 2024; Tapanes, 2020).

Para mais, se anteriormente políticas públicas relacionadas aos acordos climáticos não focavam nas emissões causadas especificamente pelos meios navais, como é o caso do Acordo de

Paris de 2015, no qual num primeiro momento não estipulava metas para o setor marítimo. Atualmente, o cenário é diferente, muitos países vêm adotando políticas para corroborar com a diminuição da parcela de emissões de gases de efeito gerado pelo setor marítimo. Um exemplo recente empregado pela União Europeia é o pacote de soluções estratégicas, *Fit for 55*, no qual são adotadas novas regulamentações de taxações referentes às emissões dos combustíveis fósseis, além de incentivo ao uso de combustíveis alternativos e descarbonizados em seus territórios marítimos, outra ação é o compromisso da Organização Marítima Internacional com a dotação de estratégias para a redução das emissões de GEE das embarcações que foram apresentadas na Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas em 2023 - COP 28 (European Commission, 2021; IMO 2023b).

3.2. Biocombustíveis – Histórico

A denominação biocombustível significa combustível de origem biológica, portanto um combustível produzido a partir de uma biomassa, de uma fonte renovável, não fóssil. Dentre as possíveis definições e conceitos, Perlingeiro, em 2014, classificou os biocombustíveis em três categorias: dendrocombustível (biocombustível da madeira, incluindo basicamente a lenha), resíduos urbanos (abrangendo em sua maioria a parte orgânica dos lixos) e agrocombustível, que são os produzidos a partir de cultivos agrícolas, como por exemplo, cana-de-açúcar, beterraba, milho e soja, esta última categoria é a mais abrangente, sendo a matéria-prima de diversos biocombustíveis, como etanol, bioetanol (etanol de 2ª geração), biodiesel, biogás, bio-hidrogênio, bioquerosene, diesel verde, entre outros (Perlingeiro, 2014).

Historicamente a utilização de biocombustíveis em motores a diesel não é uma novidade, o próprio inventor do motor a diesel, o engenheiro alemão Rudolf Christian Karl Diesel utilizou o óleo vegetal de amendoim como combustível teste do seu motor na exposição da Feira Internacional de Paris em 1900. No entanto, a possibilidade da utilização de combustíveis renováveis como fonte de ignição aos motores ficou adormecida até a década de 70, quando devido à elevação mundial do preço do petróleo fez com que o interesse sobre o seu uso em maior escala fosse despertado (Pinho, 2017).

No Brasil, os biocombustíveis estiveram em evidência na década de 70 com o Programa Nacional do Alcool (PROÁLCOOL), quando ocorreram políticas de incentivo de aquisição de automóveis movidos a etanol, além do crescente aumento do percentual de etanol presente na gasolina, até os 27% em volume dos dias atuais. Posteriormente, no início do século com o

desenvolvimento do Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (PROBIODIESEL), novas legislações surgiram quanto à obrigatoriedade da presença de biodiesel na composição do diesel rodoviário, com consecutivos aumentos do percentual de biodiesel empregado, chegando a 14% em volume em 2024. E mais recentemente com a introdução da Lei do Combustível do Futuro que institui programas para incentivar a pesquisa, produção e comercialização de biocombustíveis no país (ANP, 2020; Brasil, 2005, GOV, 2024).

3.2.1. Biocombustíveis – Emissões Gasosas

As novas possibilidades que surgem com o intuito de combater o aquecimento global. O crescimento da utilização de biocombustíveis em substituição aos combustíveis fósseis é uma das principais alternativas para a mitigação deste problema. Tal possibilidade ganha maior força quando pensado nos biocombustíveis *drop-in*, que são os biocombustíveis, quimicamente muito próximo aos combustíveis fósseis, que podem substituir diretamente estes combustíveis, sem a necessidade de modificar os motores ou o sistema de abastecimento, como exemplo os óleos vegetais hidrotratado (HVO), bioquerosenes e bionaftas. Há possibilidade de que os biocombustíveis *drop-in* possam vir a substituir o uso dos combustíveis fósseis em maior escala mundialmente torná-los de grande interesse para estudos.

Estudos comprovaram que os biocombustíveis geram um menor grau de emissões de gases poluentes e GEE em comparação aos combustíveis a base de petróleo. Dentre alguns destes estudos:

O Departamento de Energia dos Estados Unidos apresentou resultados nos quais o biodiesel 100% em comparação ao diesel reduziu em 74% as emissões em comparação ao diesel, havendo reduções em material particulado, monóxido de carbono e hidrocarbonetos, entretanto ocorre um leve aumento de 10% de NO_x (U.S. Department of Energy, 2023).

Coronado e colaboradores (2009) realizaram no Brasil um trabalho de comparação entre o diesel e o biodiesel de soja, nas proporções de 2%, 5% e 20% do biocombustível na composição do diesel, no qual o estudo apresentou uma redução de até 78,45% das emissões de GEE na composição de maior percentual de biodiesel (Coronado, 2009).

Gökalp e pesquisadores (2009) realizaram um estudo de comparação entre o biodiesel, combustíveis marítimos residuais e as misturas entre os combustíveis. No estudo foi relatado que o

biodiesel de soja apresentou um aumento de 18% emissões de óxidos de nitrogênio em comparação ao diesel marítimo, em contrapartida as emissões de CO diminuíram em 37% (Gökalp, 2009).

Xu e seus colaboradores (2022) recentemente apresentaram um estudo no qual analisam o ciclo de vida completo do biodiesel e do diesel renovável a partir de soja, óleo de cozinha e sebo. O estudo apresentou que a depender do biodiesel houve uma redução entre 40 a 69% nas gerações de GEE quando utilizado um biocombustível ao invés do diesel. Sendo também possível estimar reduções de 79 a 86% a depender de uma maior eficácia da rota de processamento para a obtenção do biocombustível (Xu, 2022).

Murtonen e colaboradores (2009) testaram o uso de HVO, biodiesel e misturas de 30% dos biocombustíveis com diesel fóssil em motores de três fabricantes distintos e em cinco ônibus diferentes. Dentre os principais resultados que relataram obtiveram redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) com a composição de HVO e sua mistura em comparação ao diesel fóssil. Ademais, com a utilização de biodiesel e sua mistura de 30% apresentou como resultado a diminuição das emissões de MP, CO e HC, e o aumento das emissões de NO_x (Murtonen, 2009).

Soo-Young No (2014) realizou um estudo comparativo entre o HVO e o diesel rodoviário no qual foram apresentados resultados quanto a redução das emissões gasosas de material particulado, monóxido de carbono, hidrocarbonetos quando utilizado o óleo vegetal hidrotratado em comparação ao diesel, em contrapartida as emissões de óxidos de nitrogênio não tiveram mudanças significativas (No, 2014).

Pflaum e seus colaboradores (2010) realizaram um estudo comparativo entre as emissões do diesel e o HVO. O trabalho apresentou resultados nos quais a utilização de HVO reduziu em 50% as emissões de materiais particulados em relação ao diesel, devido ao fato da isenção de compostos aromáticos no diesel verde. Além da redução de até 50% as emissões de gases de efeito estufa, como monóxido de carbono e hidrocarbonetos gerados (Pflaum, 2010).

Erkkila e pesquisadores (2011) obtiveram resultados de redução média das emissões de 10% para NO_x, 30% para MP, 29% para CO e 39% para HC, utilizando-se em sua pesquisa o HVO como substituto ao diesel petrolífero (Erkkila, 2011). Aatola (2008) e seus colaboradores obtiveram resultados muito próximos a Erkkila quanto aos percentuais de reduções de emissões gasosas, além de concluírem não haver necessidade de ser realizada qualquer alteração no motor de teste

(Cummins ISB Euro V) de grande porte, costumeiramente usado em caminhões e ônibus, quanto a utilização de HVO em substituição ao diesel (Aatola, 2008).

Makinen e colaboradores (2011) apresentaram resultados que a utilização de HVO empregado em motores de ônibus diminui em média 10% as emissões de óxidos de nitrogênio e 30% as emissões de material particulado em comparação ao diesel petrolífero utilizado (Makinen, 2011).

A Clean Fuels Alliance America (CFAA), antiga National Biodiesel Board, destacou recentemente através do Inventário de Gases de Efeito Estufa de 2020 que o uso em escala de biocombustíveis no setor rodoviário, entre eles biodiesel e diesel verde, apresentaram um impacto significativo na redução das emissões de GEE no Estado da Califórnia dos Estados Unidos (Clean Fuels Alliance America, 2023).

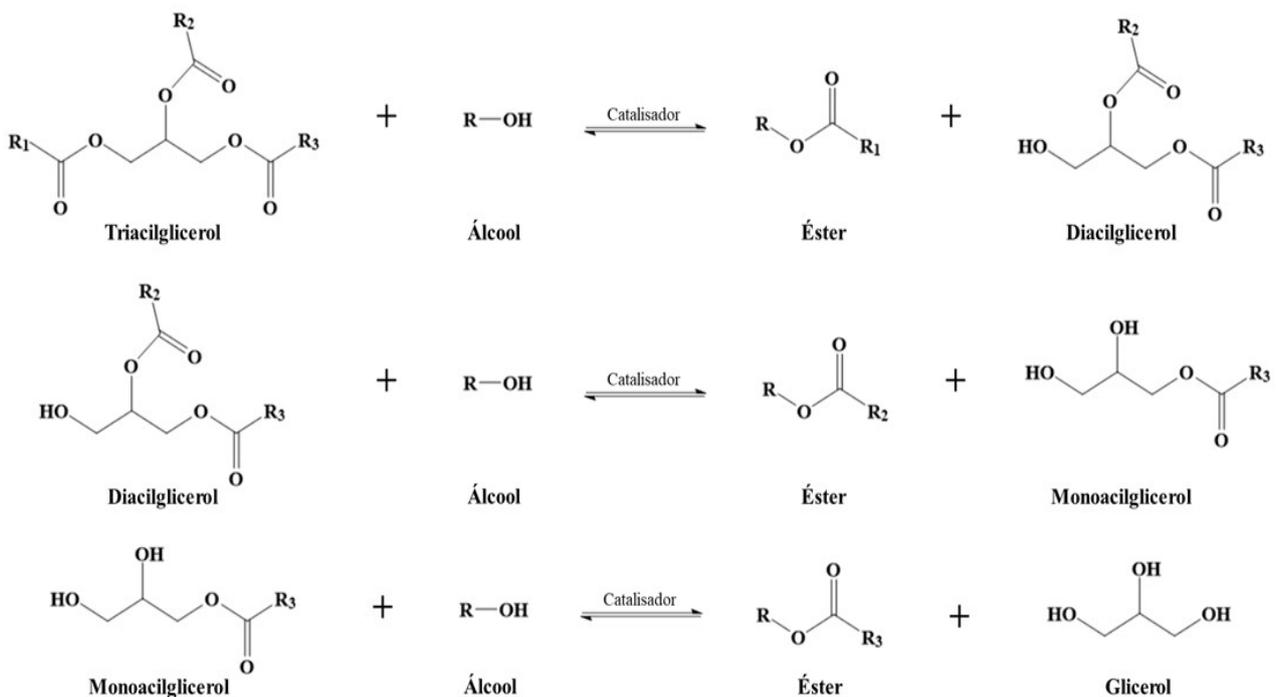
3.2.2. Biodiesel

De acordo com a CFAA o biodiesel pode ser definido como um combustível proveniente de fontes renováveis (biocombustível), como óleos vegetais ou animais, composto por longas cadeias de monoálquil éster de ácidos graxos gerado pelo processo químico de transesterificação, cuja utilização visa à substituição total ou parcial do combustível fóssil em motores de ciclo diesel, com as vantagens de não ser necessário nenhuma modificação para aceitação deste biocombustível nos motores, além de proporcionar a diminuição às taxas de emissões de gases de efeito estufa. Atualmente no Brasil, a Resolução da ANP nº 920 de 04/04/2023 é a que especifica as características do biodiesel comercializado dentro do país (ANP, 2023; Costa Neto, 2000; Petrobras, 2007).

Atualmente no Brasil é adotado o percentual de 14% de biodiesel presente no seu diesel rodoviário, outros países adotam percentuais mais conservadores, possivelmente em virtude das condições climáticas. Em contrapartida, alguns países adotam percentuais maiores, como é o caso da Indonésia, que atualmente adota um percentual de 40% de biodiesel em mistura ao diesel rodoviário comercializado no país (Brasil, 2005; Hassan, 2013; Issariyakul, 2018; Milanez, 2022; Rezende, 2017).

A transesterificação é a principal rota de produção do biodiesel. No processo de transesterificação uma molécula de triglicerídeo reage com três moléculas de um álcool, geralmente metanol, na presença de um catalisador ácido ou alcalino, na maioria das vezes KOH ou NaOH, em virtude de sua eficiência. A transesterificação não ocorre em uma única etapa, inicialmente a molécula de metanol reage com o triglicerídeo formando uma molécula de diglicerídeo e uma de éster (etapa lenta da reação), o diglicerídeo formado irá reagir com outra molécula de metanol formando uma segunda molécula de éster e uma molécula de monoglicerídeo, por último acontece uma etapa lenta da reação da transesterificação da conversão do monoglicerídeo na presença do metanol formado em uma terceira molécula de éster metílico, formando os ésteres alquílicos de ácidos graxos e mais o glicerol, imiscível no biodiesel formado e que posteriormente é recuperado como glicerina, sendo o subproduto da reação (Knothe, 2006). A Figura 3 apresenta as etapas das reações da transesterificação.

Figura 3. Etapas do processo de transesterificação.



Fonte: Muniz, 2016.

Dentre as principais vantagens do biodiesel em comparação ao diesel fóssil, destacam-se o elevado ponto de fulgor que reduz do risco de explosão ao armazenamento, a isenção da presença de enxofre reduzindo efetivamente a taxa de emissões de enxofre, a melhor lubrificidade favorecendo assim a redução do desgaste mecânico do motor e o maior número de cetano do biodiesel que acarreta em um aumento na eficiência da combustão devido à redução de atraso da combustão do

combustível, melhorando assim as suas propriedades de ignição e lubrificação no sistema de combustível (Hsieh, 2017).

A principal molécula do biodiesel é o éster metílico de ácido graxo, conhecida internacionalmente como FAME, diferentemente do diesel fóssil que é formado basicamente de hidrocarbonetos de cadeia parafínica com ligações químicas C-H, o biodiesel possui em sua composição majoritariamente os ésteres de ácidos graxos, os quais apresentam além das ligações C-H, a presença de heteroátomo de oxigênio, que realiza as ligações C-O e C=O na molécula.

A quantidade de ligações insaturadas no biodiesel ocasiona um aumento de instabilidade térmica ao combustível. Ademais, os compostos oxigenados acentuam o caráter higroscópico e a tendência à absorção de água dissolvida, o qual contribui para a maior presença de água e conseqüentemente a proliferação de micro-organismos no combustível, especialmente quando estocados nos tanques de armazenamento em uma atmosfera de maior umidade, como é o caso da marítima. A presença de micro-organismos acelera o processo de oxidação e polimerização do combustível, podendo vir a formar contaminantes como peróxidos, ácidos e outros insolúveis (Oh, 2018).

Outros problemas relacionados ao uso de biodiesel são relacionados a baixa estabilidade ao oxigênio presente, a alta taxa de acidez e o baixo desempenho a frio do combustível, este último podendo vir a ocasionar a gelificação do combustível, especialmente em locais de condições climáticas de baixas temperaturas, ocasionando problemas de entupimento dos filtros dos sistemas de combustível e do escoamento do biodiesel. Além disto, num primeiro momento a transição de diesel fóssil para o biodiesel tende a limpar a sujidade dos tanques de armazenamento devido à maior solvência do biocombustível, podendo acarretar na obstrução das redes, filtros e componentes do motor (Bilgili, 2023; Hsieh, 2017).

No setor marítimo, a utilização de biodiesel em conjunto nos combustíveis marítimos possui uma consideravelmente resistência, que ocorre por diversos fatores, como as intempéries dos locais de armazenamento do combustível unido a incerteza quanto ao tempo de estocagem deste combustível em somatório ao fator de higroscopicidade do biodiesel, tal característica favorece a formação de micro-organismos em especial na interface entre o combustível e a atmosfera, e acelera a deterioração do biocombustível e aumenta a possibilidade de oxidação dos equipamentos dos motores, entupimento dos bicos injetores, e troca dos filtros do sistema, podendo vir a danificar ou exigir paradas imprevistas no equipamento com maior frequência. Tal resistência ocorre em

especial nos responsáveis pelas embarcações que possuem motores que os fabricantes recomendam somente o uso de ISO-F-DMA (no Brasil, óleo diesel marítimo), que possui na sua especificação propriedades físico-químicas mais rigorosas e com isto é esperado que os seus sistemas de abastecimento apresentem filtros e bicos injetores adequados para um combustível marítimo de maior refino (Oh, 2018).

Em virtude dos motivos citados acima e de estudos realizados, independente de existir a possibilidade da utilização de biodiesel puro em motores a diesel, na prática tal uso não costuma ser empregado em nenhum setor, sendo tecnicamente recomendada somente a utilização de biodiesel quando em misturas a outros combustíveis fósseis, de forma a minimizar possíveis problemas de estabilidade do biodiesel puro. Muitos autores recomendam a limitação da utilização da mistura de biodiesel no combustível fóssil. Mundialmente não existe um valor limitante consolidado, o qual dependerá da legislação de cada país em conjunto de recomendações e da aceitação do fabricante do equipamento a ser empregado, apesar de que alguns artigos citam o percentual de 20% de biodiesel como um divisor de águas para que sejam minimizados os problemas de armazenamento de combustível e o mau funcionamento aos equipamentos. É importante também salientar, que cada vez mais a qualidade do biodiesel melhora, em virtude de maiores exigências quanto a sua especificação e dos avanços nos estudos e empregos de tecnologias referentes aos aditivos para que haja melhora nas características físico-químicas do biodiesel, de forma que possa se trabalhar com maiores proporções de biocombustível no diesel fóssil e mitigar o surgimento de problemas quanto ao seu uso (Issariyakul, 2018; Rezende, 2017; Zuniga, 2011).

Dentre os aditivos, os classificados como antioxidantes possuem como função a melhoria da vida útil dos combustíveis, possibilitando um aumento considerável da estabilidade oxidativa ao retardar a formação dos radicais livres na etapa de iniciação e propagação das reações radicalares oxidativa no combustível, estes radicais que são os produtos primários para que posteriormente ocorra a formação de peróxidos e hidroperóxidos. Dos principais antioxidantes que atuam no biodiesel podemos citar o butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT) e o terc-butil-hidroquinona (TBHQ), este último sendo considerado um dos principais antioxidante para estabilidade oxidativa e térmica (Mettelbach, 2003; Ramalho, 2006).

3.2.3. Diesel Verde

Atualmente o tópico diesel verde tem ganhado força em todo o mundo, estes combustíveis são originários de uma fonte renovável, sendo os resíduos de origem lipídicos sua principal fonte de matéria-prima, como por exemplo: óleo vegetal, sebo ou resíduo de óleo de cozinha, classificando o diesel verde como um biocombustível. Além disto, eles são compostos por bio-hidrocarbonetos e não contam com compostos oxigenados em sua composição final, não possuem afinidade com moléculas de água, diferentemente de outros biocombustíveis que possuem oxigênio presente em sua cadeia molecular, como o biodiesel. Por último, estes biocombustíveis são *drop-in*, quimicamente muito similares aos combustíveis fósseis, podendo substituir diretamente os combustíveis fósseis sem que haja a necessidade de modificação em seus motores, equipamentos auxiliares do sistema de abastecimento ou da rede de distribuição de combustível existente (Karatzos, 2017; No, 2014).

No Brasil, um marco recente no desenvolvimento do Diesel Verde foi por meio da assinatura do Projeto de Lei (PL) do Programa Combustível do Futuro, no qual contempla dentro o Programa Nacional de Diesel Verde (PNDV), sendo um grande passo de incentivo no setor de combustível para aumentar o desenvolvimento em pesquisas e da produção de diesel verde dentro do país, de forma a alcançar o objetivo de reduções nas emissões de GEE. No Brasil a Resolução da ANP nº 842 de 14/05/2021 é a que especifica as características físico-químicas do diesel verde dentro do país (ANP, 2021; MME, 2023).

O diesel verde apresenta propriedades de paridade ao diesel fóssil, possuindo uma longa cadeia parafínica, majoritariamente na faixa de carbono de C15 a C19, isenta de aromáticos, podendo possuir propriedades físico-químicas melhores ao diesel fóssil, uma vez que seu número de cetano é mais elevado gerando um menor atraso na ignição e redução de ruído e emissões, auxiliando assim na partida do motor a diesel e a queima do combustível, além de apresentar uma menor presença de enxofre em sua composição. (Ameen, 2017; Neves, 2021).

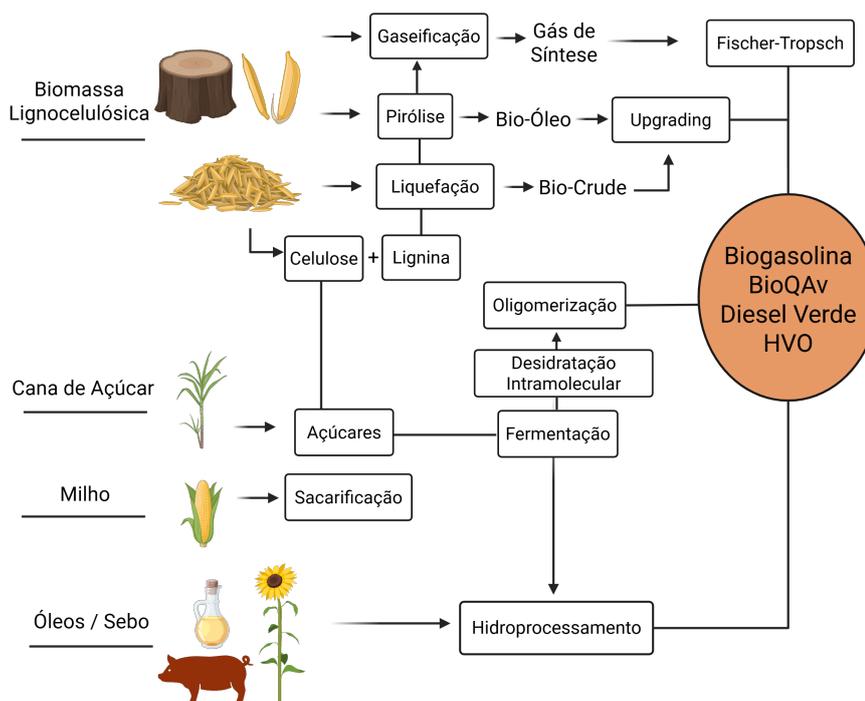
Frente ao biodiesel, o diesel verde possui um menor caráter higroscópico, gerando assim menos problemas devido à formação de borra microbiológica nos tanques de armazenamento e sistemas de filtração, além de possuir um maior poder calorífico em relação ao biodiesel, sendo de 44 MJ/kg para o diesel verde e 38 MJ/kg para o biodiesel, com isto se o motor tiver a mesma eficiência para diferentes combustíveis, o combustível com o maior poder calorífico será consumido mais lentamente para produzir o rendimento equivalente no motor (Sonthalia, 2019).

Além disso, em virtude de o diesel verde apresentar igualdade química com o diesel petrolífero, este biocombustível surge com grande força a fim facilitar o seu uso sem que haja a necessidade de modificações nos motores a diesel e um limitante proporcional de mistura junto ao diesel. Ao contrário do biodiesel, no qual estudos limitam a sua utilização em quantidade em torno de 20% em misturas com diesel fóssil, para que se evitem problemas de desgaste do motor e perda da eficiência. Outro fator relevante de comparação entre o diesel verde e o biodiesel é o fato que independente da fonte de óleo originário na produção, o diesel verde apresentará suas propriedades físico-químicas com seus valores mantidos dentro de uma pequena faixa de variação, ao contrário do biodiesel, que a depender da fonte e composição do óleo de origem pode vir a ter suas propriedades variadas consideravelmente, como um exemplo o biodiesel do óleo de mamona apresenta uma viscosidade três vezes maior que o do óleo de soja. (Hassan, 2013; Issariyakul, 2018; Karatzos, 2017; Oh 2018; Rezende, 2017; Zhang, 2015; Zuniga, 2011).

3.2.4. Diesel Verde – Rotas Tecnológicas

O diesel verde pode ser obtido a partir de rotas tecnológicas diferentes: *Fischer-Tropsch* (FT), processos fermentativos, oligomerização de álcoois e o hidrocessamento de ésteres e óleos graxos (*hydroprocessed esters and fatty acids* - HEFA). Na Figura 4 são apresentadas as possíveis rotas de obtenção do diesel verde.

Figura 4. Rotas de obtenção de biocombustíveis.



Fonte: Adaptado de EPE, 2020.

O *Fischer-Tropsch* é um dos mais antigos processos para obtenção do diesel considerado verde com elevado índice de cetano, o método foi desenvolvido pelos pesquisadores alemães Franz Fischer e Hans Tropsch no início do século XX.

O FT ocorre por meio de uma reação de polimerização, na qual uma matéria-prima (carvão, gás natural ou biomassa) é convertida a um gás de síntese (mistura de H₂ e CO) e posteriormente em hidrocarbonetos líquidos por meio de um processo de *Fischer-Tropsch* gerando como produto óleo sintético e combustível sintético. Existem dois modelos de FT, em baixas temperaturas, com a presença de catalisador metálico de cobalto, no qual ocorre a formação de parafinas lineares, olefinas e compostos oxigenados, e o modelo de FT em altas temperaturas (entre 330 a 350°C) com a presença de catalisadores metálicos, na qual ocorre a formação de alto teor de parafinas com uma menor densidade. Dentre os óbices sobre a tecnologia de FT, o principal é o seu elevado custo, o qual dificulta a efetivação desta tecnologia para a produção de biocombustíveis em massa (Bell, 2011).

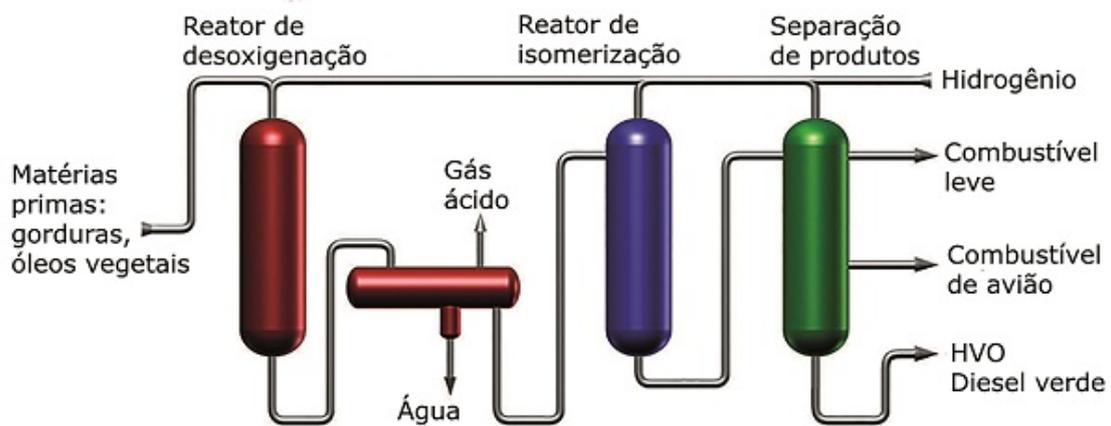
A rota de oligomerização de alcoóis consiste na formação de dímeros, trímeros ou tetrâmeros a partir de unidades monoméricas. Essa rota de obtenção é conhecida como *Alcohol to Jet* (ATJ), na qual é obtido um bioproduto a partir da conversão de alcoóis em diesel e querosene de aviação. A matéria-prima de álcool (etanol ou isobutanol) é submetida a um processo de desidratação intermolecular para sua conversão em alcenos, posteriormente estes alcenos são convertidos em olefinas através do processo oligomerização, seguidamente ocorre o processo de hidrogenação com o intuito de saturar as moléculas e obter cadeias parafínicas, e por último os hidrocarbonetos formados passam por destilação para fracionar os bioprodutos da reação, dentre estes bioprodutos estão o bioQAV, diesel verde e/ou bionafta (Albuquerque, 2019).

O hidrotreamento de óleo vegetal é a rota na qual é obtido o HVO, denominado óleo vegetal hidrotreatado (*hydrotreated vegetable oil*). O HVO é um dos biocombustíveis que mais se assemelha ao diesel fóssil, ademais, a rota HEFA é atualmente um dos métodos mais atrativo de obtenção para biocombustíveis, em especial quando se pensa em custo de produção e menores impactos ambientais em comparação ao diesel comum, com uma redução da média de emissões de 50% a 90% dos gases de efeito estufa (GEE) quando comparado aos combustíveis convencionais (EPE, 2020; Gutiérrez-Antonio, 2017).

Para a obtenção do HVO, através da rota de obtenção HEFA, a principal matéria-prima são os óleos e gorduras de origem vegetal e animal, compostos majoritariamente por cadeias de

triglicerídeos, preferencialmente que apresentem uma alta razão entre hidrogênio/carbono e baixa quantidade de compostos oxigenados em sua molécula, de forma a facilitar a conversão em hidrocarbonetos. Para ocorrer o hidroprocessamento faz-se necessário a presença de um catalisador (metais sulfonados, metais nobres, bimetálicos, ácidos, entre outros), além de altas temperaturas (250 a 450°C) e alta pressão de hidrogênio (10 a 300bar), a depender da configuração do reator e do catalisador utilizado. Com isto irá ocorrer as etapas de hidrogenação e hidrodessoxigenação das moléculas (Gosselink, 2013; Moreira, 2019; Scaldaferrri, 2019). A Figura 5 apresenta o fluxograma referente ao processo de hidrotratamento do óleo vegetal para a produção de HVO.

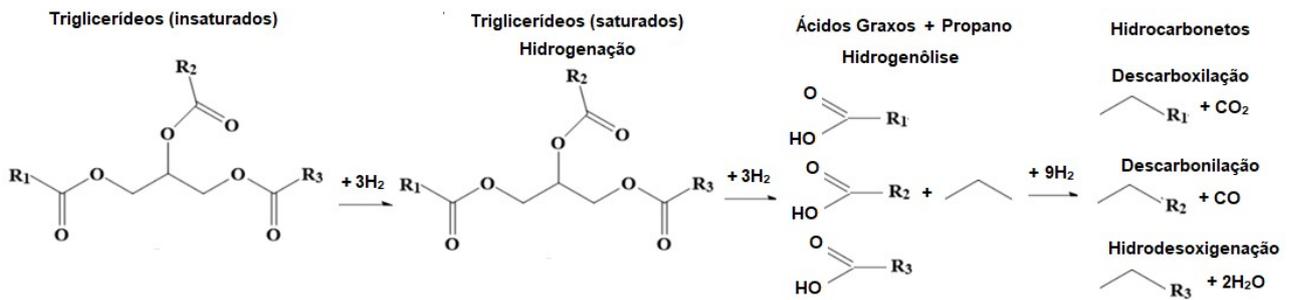
Figura 5. Fluxograma do hidrotratamento de gorduras e óleos para a produção do HVO.



Fonte: Oficina Brasil, 2022.

Sobre as reações químicas que ocorrem para obtenção do HVO, podemos descrever que primeiramente, em condição controlada de alta temperatura e pressão, o hidrogênio é adicionado para a saturação das ligações duplas, de modo a ocorrer o processo de hidrogenação das insaturações, as quais causam a instabilidade térmica, na segunda etapa ocorre novamente uma adição de moléculas de hidrogênio, porém com o intuito de separação das cadeias de triglicerídeos em cadeias de ácidos graxos, nesta etapa ocorre a liberação do propano, primeiro subproduto da reação. Por último, os ácidos graxos são convertidos em hidrocarbonetos por hidrodessoxigenação (HDO) que remove o oxigênio na forma de água ou descarboxilação (DCX) que remove o oxigênio na forma de dióxido de carbono ou descarbonilação (DCN) que remove o oxigênio na forma de monóxido de carbono, gerando a cadeia de hidrocarbonetos (Carvalho, 2011). Na Figura 6 são apresentadas as reações químicas, descritas acima.

Figura 6. Reações do processo de obtenção do HVO por hidroprocessamento.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Cabe salientar que a hidrogenação é um processo possível de ser aplicado ao biodiesel como uma solução para a sua estabilização, de forma a minimizar os problemas de degradação na presença de oxigênio do ar durante a estocagem, devido a sua baixa estabilidade oxidativa, sendo comum que ocorra o escurecimento, acidificação e formação de borras. Entretanto, deve-se evitar a realização da hidrogenação total, em virtude da formação de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos com reduzida fluidez a baixas temperaturas e um alto ponto de cristalização, ocasionando problemas operacionais. Ademais, outro fator importante se comparado à obtenção dos óleos vegetais hidrotratados com a do biodiesel, é que os subprodutos gerados na obtenção do HVO são outros biocombustíveis, como o querosene renovável e o bionafta, sem resíduos, enquanto na obtenção por transesterificação é obtido glicerol como subproduto (Carvalho, 2011; Pinho, 2013; Renovabio, 2020).

Um dos facilitadores da rota de obtenção HEFA, é que o processo é semelhante ao processo de hidrotratamento, o qual é empregado nas refinarias com a função principal de estabilizar as misturas de hidrocarbonetos derivados do petróleo, eliminando grupos funcionais insaturados e contaminantes (enxofre, nitrogênio, anéis aromáticos condensados e metais) com a adição de hidrogênio, no caso do HVO, o hidrogênio é introduzido junto a um catalisador com a intenção de remover o oxigênio das moléculas de triglicerídeos convertendo-o em hidrocarbonetos parafínicos, este processo ocorre através de três reações principais. Com o objetivo de obtenção de n-alcenos mais leves e com melhores propriedades de combustão é comum que os produtos ao final da reação sejam submetidos aos processos de isomerização, craqueamento ou ciclização, de forma que o produto formado de hidrocarbonetos seja mais leve, isoalcanos e aromáticos (Pinho, 2013; Sonthalia, 2019; Veriansyah, 2012).

Apesar das vantagens do HVO em comparação ao biodiesel e ao diesel fóssil, ainda existem desafios a serem vencidos de forma a viabilizar o seu uso em maior escala, dentre eles podemos

citar: o alto custo de produção se comparado aos demais combustíveis, próximo de 3 vezes maior que o do diesel marítimo de origem fóssil, além da menor disponibilidade no mercado deste produto devido a sua recente produção, além do fato de ainda ser necessário o uso de insumos provenientes de fontes fósseis para a sua produção, como por exemplo, o hidrogênio utilizado proveniente do gás natural.

Estudos recentes indicam que o HVO pode substituir totalmente o diesel fóssil, ou ser misturado a ele em qualquer proporção, sem que haja qualquer necessidade de modificação do motor de combustão. É importante salientar que o diesel verde, HVO, não tem a necessidade de substituir totalmente a utilização do diesel, o qual a humanidade utiliza em grande escala e possui uma grande dependência, porém o HVO surge como uma alternativa viável a utilização e em especial para o cumprimento das metas e objetivos de diminuição das emissões de poluentes atmosféricos para as políticas nacionais e internacionais como o RenovaBio e ao atendimento das metas dos objetivos de sustentabilidade da Agenda 2030 da ONU (Neves, 2021; Preuß, 2021).

3.2.5. Biocombustíveis em Embarcações

Apesar de na literatura existirem artigos referente aos biocombustíveis no setor marítimo, nos quais são estudadas as misturas entre combustíveis marítimos e biocombustíveis, as comparações das características físico-químicas, o desempenho em motores de bancada e a quantidade de emissões gasosas que são geradas por biocombustíveis em comparação aos combustíveis fósseis, ainda são escassas devido à recente utilização de biocombustíveis em navios comerciais e em navios militares. Tal fato se deve muito em razão das incertezas quanto ao real desempenho e dos pontos negativos citados anteriormente, como é o caso do biodiesel, já para outros biocombustíveis, os considerados avançados, com a característica de ser *drop-in*, o ponto de maior dificuldade está relacionado com o elevado custo de produção, além da dificuldade em se conseguir alcançar uma grande escala de produção (DNV, 2023).

Independentemente também do fato dos biocombustíveis, apresentarem maior custo ou riscos adicionais e incertezas em seu uso em comparação aos combustíveis marítimos convencionais. Existe outro fator que dificulta ainda mais o seu uso, que é referente a garantia por parte dos fabricantes do sistema de propulsão dos navios, e nos poucos casos que os manuais autorizam a possibilidade da utilização de biocombustíveis, essa autorização vem acompanhada de

diversas diretrizes a serem cumpridas, de forma que dificulta o seu uso, como por exemplo, a necessidade de instalação de um sistema de pré-aquecimento para o biocombustível, redução de metade do tempo na recomendação do intervalo de troca do óleo do motor e filtros do sistema, recomendação da utilização de respiro com separador de umidade para o tanque e a utilização de aditivos para a estabilidade a oxidação e para diminuir a presença microbiana no combustível. (Astbury, 2008; Rolls-Royce, 2023).

Recentemente, de forma a acelerar a possibilidade de utilização na prática de biocombustíveis em navios, ocorreu um marco na utilização de biocombustíveis no setor marítimo por meio de um projeto da Global Centre for Maritime Decarbonisation. A frota de navios que navega na rota marítima Cingapura-Rotterdam utilizou como combustível de navegação uma mistura entre combustível marítimo e aproximadamente 30% de dois tipos de biocombustíveis (sendo um deles com a composição de biodiesel – FAME e o outro um éster metílico originário de um resíduo de óleo de cozinha), os navios que realizaram essa rota marítima não relataram nenhum óbice em decorrência a utilização dos biocombustíveis no período de utilização das misturas de biocombustíveis (Global Centre for Maritime Decarbonisation, 2023; Ship Technology, 2023).

No meio militar, existiram projetos e testes práticos realizados ao decorrer do início do milênio, como a Marinha dos Estados Unidos (*U. S. Navy*), que anunciou em 2009, o programa de sua Grande Frota Verde (*Great Green Fleet*), composta por meios que futuramente previam o escopo de passar a utilizar mistura de 50/50 entre o diesel marítimo e um biocombustível isoparafínico sintético. Em 2016, a primeira fase do programa foi concluída com sucesso, após o término, sem óbices, de uma comissão realizada, por meses, de um comboio de navios da frota, entretanto cabe ressaltar que a viagem foi realizada com uma mistura com a presença de 10% de biocombustível. Além disto, alguns dos navios que compõe a *Great Green Fleet* são movidos principalmente a propulsão nuclear, o uso de biocombustíveis se fez presente principalmente em seus sistemas auxiliares, e eventualmente nos sistemas principais dos navios desta frota. Em 2018, o Departamento de Defesa dos Estados Unidos anunciou que os combustíveis alternativos foram autorizados para o uso operacional, permitindo assim que a *Great Green Fleet* empregue hoje misturas de 50% de diesel verde presente no diesel marítimo (Chambers, 2011; Reuters, 2016).

A Marinha Militar Italiana (MMI) é outra instituição militar que obteve destaque nos estudos e na utilização de biocombustíveis. Após acordo de cooperação com a ENI, uma multinacional petrolífera italiana, para o desenvolvimento e testes de combustível alternativo produzido de fontes renováveis. Dentre estes testes, em 2014, a MMI realizou a dotação de uma

mistura de biodiesel com ODM como combustível para propulsão para o Navio Patrulha Comandanti Foscari (P-493), sem registros de problemas vinculados ao uso de biocombustível neste meio naval. Além disto, a Marinha da Itália realizou na mesma época testes com uma mistura de 50% de ISO-F-DMA com 50% de um biocombustível diesel verde obtido a partir do óleo de palma, e atualmente utiliza em seus navios-patrulha, além da Fragata Caio Duilio (D-554) e Submarino Gazzana (S-525) (Etip Bioenergy, 2015; DNV, 2022).

Recentemente a empresa Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS) finalizou a realização de testes da utilização de até 24% de biodiesel (a partir do óleo de soja, mistura entre óleo de soja e sebo, e sebo puro) em mistura física com combustível *bunker*. Foi relatado que durante os testes não houve indícios de ocorrência de anomalias nos motores das embarcações, alcançando uma redução de até 19% nas emissões de GEE. Desta forma, posteriormente aos testes foi obtida, junto a ANP, a autorização para a venda de combustível marítimo com biodiesel no Brasil pela Petrobras, cabe frisar que neste primeiro momento não existe uma especificação própria da ANP para biodiesel na composição do combustível marítimo, sendo a comercialização acordada entre a Petrobras e a embarcação de interesse (ANP, 2022; EPBR, 2023; Poder 360, 2024).

3.2.6. Mistura entre Combustíveis e os Biocombustíveis

Estudos publicados entre mistura de combustíveis marítimos e biocombustíveis ainda são escassos, e os existentes costumam ter como principal foco as emissões gasosas dos combustíveis marítimos em conjunto aos biocombustíveis, deixando como segundo plano o aprofundamento quanto as suas propriedades físico-químicas. Além do mais, dentro da área marítima existe uma preferência de estudos sobre os combustíveis marítimos pesados, isto se deve ao fato do grande emprego do óleo *bunker* dentro da navegação, efeito do seu menor custo em comparação aos combustíveis marítimos destilados. Desta forma se expandiu a pesquisa também para estudos relacionados aos combustíveis rodoviários, dentre os estudos que avaliam propriedades físico-químicas entre a mistura entre combustíveis e biocombustíveis, podemos citar:

A pesquisadora Elisa Prucolle e seus colaboradores (2014) realizaram um estudo das propriedades em diferentes especificações do combustível marítimo *bunker* com a adição de pequenas concentrações de biodiesel (2%, 5% e 10%), além de avaliarem a eficiência da combustão por uma técnica de bancada através do índice de aromaticidade do carbono calculado (CCAI), na

parte de propriedades físico-químicas a adição de biodiesel implicou na redução de viscosidade e densidade, e aumento do índice de cetano do óleo *bunker*, sem que houvesse o comprometimento da estabilidade das misturas nas condições que foram avaliadas, entretanto quanto ao ensaio de bancada para calcular o CCAI não houve alteração significativa de melhora na introdução de biodiesel na composição das amostras (Prucolle, 2014).

Rodriguez (2019) realizou um estudo da mistura de diferentes biocombustíveis, entre eles o biodiesel e o HVO, com o óleo diesel, utilizando-se das proporções de 5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 50% dos combustíveis renováveis, apesar do óleo diesel utilizado ser rodoviário, o artigo publicado apresenta uma gama elevada de resultados de interesse, além da presença de biodiesel e HVO em diferentes proporções. Dentre os principais resultados foi encontrado que o valor de densidade das misturas tendeu a crescer conforme a maior adição de biodiesel, e de decrescer o seu valor conforme a adição de HVO, de modo que acima do limitante de 20% a densidade para ambos os biocombustíveis extrapolaram os limites máximo e mínimo da especificação. A característica de viscosidade das amostras misturadas com HVO se manteve constante com o aumento de percentual do biocombustível, para as amostras de biodiesel, houve um crescimento conforme o aumento de teor de biodiesel presente na mistura, porém todas as composições estudadas apresentaram dentro da faixa permissível da especificação. O ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) das amostras de HVO obtiveram melhores valores conforme o aumento de HVO na composição, já no biodiesel houve um efeito reverso, com uma tendência exponencial de piora de acordo ao aumento de teor de biodiesel, de modo que a partir de 20% a mistura encontra-se já fora de especificação. O número de cetano obteve uma melhora, tanto para as amostras de HVO como de biodiesel, a partir de 20% de biocombustível na composição o HVO tende a estabilizar o aumento de número de cetano na amostra final, no biodiesel, o coeficiente angular tem um considerável aumento para composições acima de 20%. Por fim, o teor de água, não fica esclarecido no estudo qual foi o tempo de repouso em exposição à atmosfera ambiente das amostras, entretanto sobre os resultados é apresentado que no HVO este teor de água foi praticamente constante com o aumento de teor de óleo vegetal hidrotratado, sendo abaixo de 50 ppm, em contrapartida o biodiesel existe um aumento conforme o teor de biodiesel aumenta, chegando próximo a 200 ppm na composição de 50-50 (Rodríguez-Fernández, 2019).

Jinxia Fu e Scott Turn (2019), da Universidade do Havaí, realizaram um trabalho de estudo de misturas de dois biocombustíveis *drop-in* patenteados, que são utilizados atualmente pela *U. S. Navy* para sua *Great Green Fleet*, em proporções de 50-50 com o óleo diesel marítimo. Foram

determinadas suas propriedades de estabilidade ao armazenamento (utilizando-se de três normas diferentes de envelhecimento, ASTM D4625, D5304 e D2274), além das propriedades físico-químicas de viscosidade, densidade, índice de acidez e índice de peróxido em comparação ao óleo diesel marítimo. A estabilidade de armazenamento nos biocombustíveis *drop-in* utilizado pela *U. S. Navy* apresentaram resultados superiores em comparação ao diesel marítimo, além disto, através dos ensaios de oxidação acelerados, os biocombustíveis apresentaram uma menor formação de insolúveis e uma maior estabilidade térmica (Fu, 2019).

O pesquisador Souza e seus colaboradores (2024) publicaram um estudo sobre a presença de biodiesel e de HVO dentro da composição do diesel rodoviário. No estudo foram realizadas diversas amostras de diferentes proporções (10, 15 e 20%) de biodiesel na composição do diesel rodoviário, além de uma mistura ternária entre 5% de HVO, 10% de biodiesel e de 85% de diesel rodoviário, na qual foram avaliadas após envelhecimento pela metodologia da norma ASTM D4625 as características de viscosidade, FBT e estabilidade oxidativa pelos métodos de Rancimat e PetroOxy, além da determinação de insolúveis totais e peróxidos presentes. Após a avaliação, foi possível constatar que a presença de biodiesel em quantidades superiores a 10% ocasionou um aumento da quantidade de insolúveis e peróxidos, além da diminuição da estabilidade oxidativa através do Rancimat e PetroOxy. Em contrapartida, até 10% de biodiesel os valores não tiveram mudanças significativas, e a adição de biocombustível renovável (HVO) também não apresentou nenhum efeito indesejável conforme o autor. De modo que indicou que ao ser adicionado HVO na composição em substituição ao biodiesel foi permitido um aumento do teor de biocombustível na composição final sem que afete negativamente as propriedades físico-químicas do combustível final (Souza, 2024).

Recentemente, a pesquisadora Bullermann e seus colaboradores (2023) realizaram uma pesquisa na Universidade Técnica de Hamburgo precursora na área, o estudo teve como intuito a comparação das propriedades físico-químicas de biocombustíveis misturados ao ISO-F-DMA (óleo diesel marítimo). No trabalho desenvolvido por Bullermann foram realizadas misturas entre cinco diferentes biocombustíveis, entre eles HVO e biodiesel, com o ISO-F-DMA, nas proporções de 10%, 30% e 50% de biocombustível. Além disto, foi adicionado 1% em percentual de água em cada mistura para simular os vapores da água condensados da atmosfera marítima, posteriormente as misturas foram envelhecidas dentro de uma estufa a 43°C por 12 semanas, acordo a metodologia da ASTM D4625 (ASTM, 2021; Bullermann, 2023).

Dentro das avaliações realizadas foi confirmada a mistura completa entre o diesel marítimo e os biocombustíveis estudados através do ensaio de teor de enxofre, o qual diminui com a adição de biocombustível. Para as amostras com o biodiesel e o óleo vegetal hidrotratado, as características físico-químicas que foram avaliadas (ponto de fulgor, viscosidade e ponto de fluidez) apresentaram-se dentro da especificação do combustível ISO-F-DMA. Ademais, foi apresentada uma avaliação de estabilidade de armazenamento quanto à corrosão, no qual foi adicionado um corpo de prova de ferro dentro das amostras de combustíveis durante o processo de envelhecimento, do resultado descrito pode-se observar que o biodiesel apresentou em todas as amostras uma baixa estabilidade oxidativa, ocasionando a maior degradação do corpo de prova. Em contrapartida, as amostras de HVO apresentaram o maior valor de estabilidade oxidativa, praticamente não ocasionando a corrosão da amostra de ferro, sendo o melhor resultado dentre todos os biocombustíveis testados (Bullermann, 2023).

Uma pesquisa recente publicada por Fathurrahman e seus colaboradores (2024), realizada na Indonésia, teve como foco a avaliação das propriedades físico-químicas: densidade, viscosidade, número de acidez, teor de água, crescimento microbiano e estabilidade oxidativa, em amostras de combustíveis com 30% e 40% de biodiesel na composição do diesel rodoviário, e em uma amostra ternária com 30% de biodiesel, 10% de HVO e diesel rodoviário. As amostras foram armazenadas preenchendo metade dos tanques de 5 mil litros, em dois locais distintos (na costa litorânea e em uma região do interior de menores temperaturas) por um período de 6 meses, durante o período foram avaliadas condições de estabilidade oxidativa e higroscopicidade do biodiesel. Dentre os seus resultados destacam-se, após o envelhecimento das amostras, o aumento do teor de água presente nas amostras com as maiores concentrações de biodiesel em sua composição, e praticamente sem variação quanto às propriedades de estabilidade oxidativa e número de acidez das amostras (Fathurrahman, 2024).

Visando o quesito de controle da qualidade entre as misturas de combustíveis e bicombustíveis, recentemente o pesquisador Silva (2022) publicou em sua dissertação um método alternativo por meio de uma análise multivariada utilizando-se de ensaios de cromatografia gasosa e espectrometria de massas para determinar o teor de óleo vegetal hidrotratado (HVO), classificado como diesel verde, dentro de misturas binárias de diesel fóssil e do diesel, de forma a auxiliar no controle da quantificação dos novos combustíveis que contenham misturas de diesel fóssil e diesel renovável. Tais estudos e avanços sobre este tema são relevantes, pois assegura a presença da correta quantidade de combustível renovável dentro do combustível comercializado, nas situações

que o biocombustível venha a possuir alta similaridade com o diesel fóssil, como é o caso do HVO. Em virtude a isto, torna-se fundamental que pesquisas com esse foco ocorram de forma simultânea com a intensificação do uso de biocombustíveis dentro da composição do diesel fóssil (Silva, 2022).

3.3. Degradação dos Combustíveis Marítimos

Os combustíveis marítimos são formados de cadeia de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, em uma faixa de cadeia de carbono C15-C20, a exata composição é dependente da origem do petróleo fonte do combustível (Biernat, 2015).

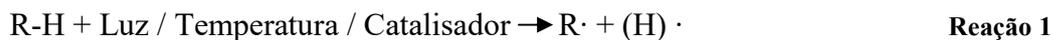
A característica de estabilidade oxidativa é essencial para o controle de qualidade nos combustíveis, essa propriedade pode aumentar bruscamente em um curto espaço de tempo, em especial quando se pensa em armazenamento em tanques por longos períodos. Fatores como o aumento da temperatura, a presença elevada de umidade ou a proliferação de organismos microbianos aeróbicos ou anaeróbicos, são os principais fatores que aceleram o processo de envelhecimento dos combustíveis.

De acordo Biernat (2015), o processo de oxidação de combustíveis acaba por ser incontrolável, sendo este processo conhecido como a auto-oxidação do combustível, este processo também acontece no combustível marítimo, cujo mecanismo não é completamente investigado, podendo ocorrer inesperadamente num ambiente de armazenamento considerado estável, sem a atividade enzimática. Em virtude as alterações químicas envolvidas na degradação dos combustíveis não serem totalmente conhecidas, é difícil uma previsão sobre a duração máxima de armazenamento de combustível em condições própria de uso (Biernat, 2015; Pedersen, 1956).

Uma teoria de oxidação que pode ocorrer durante o armazenamento dos combustíveis, entre eles o marítimo, que se destaca e é de grande aceitação, é a teoria formulada por Backstrom. A teoria de Backstrom é baseada em reações radicalares em cadeia com participação de radicais livres peróxidos e hidrocarbonetos, levando à precipitação de particulados (Pedersen, 1956).

Na etapa de iniciação, as reações que formam os radicais livres de hidrocarbonetos ocorrem na temperatura ambiente, em uma taxa muito lenta. A taxa do processo pode ser aumentada pela temperatura e pela presença de metais de transição (Totten, 2003).

Iniciação:



A posição onde o átomo de hidrogênio se separa da molécula de hidrocarboneto é determinada pela força da ligação C-H e pela energia de ressonância dos radicais em formação, quanto maior a energia de ressonância, mais fraca será a força de ligação C-H e maior será a suscetibilidade a oxidação do combustível (Totten, 2003).

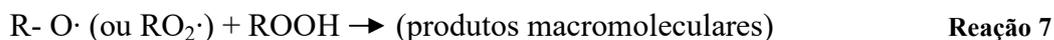
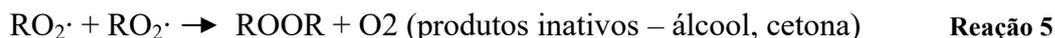
A etapa de propagação da cadeia consiste em duas reações. Na primeira reação irreversível, o radical hidrocarboneto formado na etapa de iniciação reage com o oxigênio presente na atmosfera, formando-se assim um radical peróxido. Na segunda reação, que determina a taxa de propagação da cadeia, o radical peróxido irá capturar um átomo de hidrogênio, separando de outra molécula de hidrocarboneto. Isto produz um hidroperóxido e um radical hidrocarboneto que é capaz de reagir com outra molécula de oxigênio de acordo com a primeira reação da etapa de propagação (Totten, 2003).

Propagação:



A última etapa é a de terminação da cadeia, na qual ocorre a recombinação entre os radicais e decomposição de hidroperóxidos em produtos não radicais, como alcoóis, cetonas, ácidos, os quais podem vir a reagir, formando novas substâncias macromoleculares (Totten, 2003).

Terminação:



A ramificação da cadeia de reação acelera a formação de radicais livres no sistema, e cada radical dá mais três, que podem participar do processo de propagação. Essa etapa é iniciada pela decomposição do hidroperóxido R-O-O-H nos radicais RO· e ·OH, que então se recombina muito rapidamente com os hidrocarbonetos, separando deles o átomo de hidrogênio (Totten, 2003).

3.4. Degradação do Biodiesel

O biodiesel é um combustível formado por ésteres metílicos de ácidos graxos, o qual é altamente suscetível a oxidação, mesmo em condições de exposição natural ao ar. Além disso, ocorre também no biodiesel a degradação hidrolítica, em virtude da tendência de absorção da umidade da atmosfera, essas reações de degradação ainda são aceleradas em virtude da presença de intermediários (monoglicerídeos e diglicerídeos) que não foram convertidos no processo de transesterificação. Dentre as principais características afetadas pela degradação do biodiesel, encontram-se alteração na viscosidade e aumento do número de acidez no combustível, de modo a ocasionar formação microbiana no combustível e a formação de goma e compostos insolúveis (Galvão, 2006).

O processo de oxidação no biodiesel pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos, como a oxidação enzimática e foto-oxidação, entretanto o principal, assim como é nos combustíveis marítimos, é a auto-oxidação do biodiesel, proposta por Ernest Farmer. A auto-oxidação do biodiesel é semelhante ao processo de oxidação dos combustíveis de cadeia de hidrocarbonetos. O processo pode ser dividido em três partes, primeiramente ocorre a fase de iniciação com a formação de radicais livres na cadeia do ácido graxo, devido a perda de um hidrogênio de um carbono vizinho a uma ligação dupla, estes radicais livres encontram-se suscetíveis ao ataque do oxigênio da atmosfera de forma que inicia a fase de propagação, convertendo estes radicais em produtos de oxidação como peróxidos e hidroperóxidos, e por fim estes radicais livres formados na primeira fase atuam como propagadores do processo autocatalítico e combinam-se entre si formando produtos de oxidação estáveis obtidos pelos rearranjos das moléculas de peróxidos e hidroperóxido, na fase de término no processo de auto-oxidação. (Farmer, 1942; Toledo, 1985).

3.5. Especificações (ODM, Biodiesel e HVO)

Cada especificação adota características próprias para o controle da qualidade do combustível. As Tabelas 1, 2 e 3 abaixo apresentam extratos de parte das características físico-químicas das especificações dos combustíveis: diesel verde (HVO), óleo diesel marítimo, e biodiesel, de acordo com as resoluções da ANP nº 842/2021, nº 903/2022 e nº 920/2023, respectivamente, as tabelas completas de acordo com cada resolução encontram-se nos Anexos A, B e C. Cabe salientar que atualmente as especificações de biodiesel e diesel verde possuem como foco a utilização rodoviária, não havendo até o momento especificações próprias para o uso em meios marítimos.

Tabela 1. Extrato da Especificação do Diesel Verde, de acordo a Resolução ANP Nº 842 de 2021.

| Característica | Limite | Método |
|--|------------------------------|---|
| Número de cetano, mín. | 51 | ASTM D613 / D6890 |
| Massa específica a 20°C, máx. (kg/m ³) | 761,2 - 806,5 | NBR 7148, 14065 / ASTM D1298, D4052 |
| Ponto de fulgor, mín. (°C) | 38 | NBR 7974, 14598 / ASTM D56, D93, D3228, D7094 |
| Viscosidade a 40°C (mm ² /s) | 2,0 - 4,5 | NBR 10441 / ASTM D445, D7042 |
| Índice de acidez, máx. (mg KOH/g) | 0,3 | NBR 14248 / ASTM D664, D974 |
| Teor de enxofre, máx. (mg/kg) | 10 | ASTM D2622, D5453, D7039, D7220 |
| Teor de cinzas, máx. (% massa) | 0,010 | NBR 9842 / ASTM D482 |
| Teor de água, máx. (mg/kg) | 200 | ASTM D6304 |
| Estabilidade à oxidação, máx. (mg/100ml) | 2,5 | ASTM D2274, D5304 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. (°C) | Acordo Tab. II da ANP Nº 842 | NBR 14747 / ASTM D6371 |

Tabela 2. Extrato da Especificação do DMA – Óleo Diesel Marítimo, de acordo a Resolução ANP N° 903 de 2022.

| Característica | Limite | Método |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|
| Aspecto | Límpido e isento de impurezas | NBR (visual) |
| Cor ASTM, máx. | 3 | NBR 14483 / ASTM D1500 |
| Enxofre total, máx. (% massa) | 0,5 | NBR 14533 / ASTM D4294, D5453 |
| Número de acidez, máx. (mg KOH/g) | 0,5 | NBR 14448 / ASTM D664 |
| Massa específica a 20°C, máx. (kg/m ³) | 876,8 | NBR 7148, 14065 / ASTM D1298, D4052 |
| Ponto de fulgor, mín. (°C) | 60 | NBR 14598 / ASTM D93 |
| Viscosidade a 40°C (mm ² /s) | 2,0 - 6,0 | NBR 10441 / ASTM D445 |
| Ponto de fluidez, máx. (tipo inverno / tipo verão) (°C) | -6 / 0 | NBR 11349 / ASTM D97 |
| Índice de cetano, mín. | 40 | NBR 14759 / ASTM D4737 |
| Resíduo de carbono no resíduo dos 10 % finais de destilação, máx. (% massa) | 0,30 | NBR 15586 / ASTM D4530 |
| Resíduo de carbono, máx. (% massa) | - | - |
| Cinzas, máx. (% massa) | 0,010 | NBR 9842 / ASTM D482 |
| Água, máx. (% vol.) | - | NBR 14236 / ASTM D95 |
| Estabilidade à oxidação, máx. (mg/100ml) | 2,5 | ASTM D2274, D5304 |

Tabela 3. Extrato da Especificação do biodiesel, de acordo a Resolução ANP N° 920 de 2023.

| Característica | Limite | Método |
|---|--|-------------------------------------|
| Aspecto | Homogêneo, límpido e isento de impurezas | - |
| Massa específica a 20°C, máx. (kg/m ³) | 850 a 900 | NBR 7148, 14065 / ASTM D1298, D4052 |
| Viscosidade a 40°C (mm ² /s) | 3,0 - 5,0 | NBR 10441 / ASTM D445, 7042 |
| Teor de água, máx. (mg/kg) | 200 | ASTM D6304 |
| Ponto de fulgor, mín. (°C) | 100 | NBR 14598 / ASTM D93 |
| Cinzas sulfatadas, máx. (% massa) | 0,020 | NBR 6294 / ASTM D874 |
| Enxofre total, máx. (mg/kg) | 10 | NBR 15867 / ASTM D5453 |
| Número de cetano | - | ASTM D613, D6890, D7668, D8183 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), máx. (°C) | Acordo Tab. II da ANP N° 920 | NBR 14747 / ASTM D6371 |
| Índice de acidez, máx. (mg KOH/g) | 0,5 | NBR 14448 / ASTM D664 |
| Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (h) | 13 | EN 14112 / 15751 |

A depender do combustível, a especificação de referência irá preconizar particularidade quanto às características físico-químicas analisadas, o valor limítrofe permissível ou método de análises. Dentre as características apresentadas de modo simultâneo nos três combustíveis, destacam-se enxofre total, número de acidez, massa específica, ponto de fulgor, viscosidade, teor de cinzas, teor de água e estabilidade à oxidação.

Algumas das características são próprias do processo de fabricação do combustível, por exemplo, o percentual de massa glicerol para o biodiesel, e o percentual de farnesano no HVO, já outras características como o ponto de entupimento de filtro a frio faz referência à condição de operação, de forma a haver uma maior garantia do correto funcionamento do combustível e mitigação de danos aos equipamentos.

3.5.1. Aspecto

O ensaio de aspecto é baseado na metodologia da NBR 14954, mediante a uma avaliação da amostra, define se o combustível avaliado está dentro do especificado. A avaliação determina se o combustível encontra-se isento de água livre e de material particulado, e apresenta-se límpido e translúcido (sem turbidez). O aspecto turvo no combustível é sinal de gotas de água emulsionadas ou a contaminação por presença de substância surfactante que faz com que as gotas de água fiquem dispersas no óleo, apesar de simples e de não conter na especificação do diesel verde o ensaio de aspecto possui grande importância para uma primeira avaliação da amostra de combustível (ABNT, 2021).

3.5.2. Cor ASTM

A característica visual de cor ASTM é especificada, dentre os combustíveis de estudo, somente para o óleo diesel marítimo. A norma NBR 14483 é uma adaptação da norma internacional ASTM D1500, a variação de resultado é a cada 0,5 unidades, e os valores ficam entre o mínimo de 0,5 e o máximo de 8,0. Quando a cor exata da amostra não combina com nenhum dos padrões, e a amostra cai na situação de estar entre duas unidades de cores do padrão, o resultado é apresentado com a indicação da letra L (referente à palavra americana *low*) em frente ao maior valor.

De acordo com a especificação do óleo diesel marítimo, a cor ASTM deverá possuir um resultado máximo de até 3,0. O aumento da cor é um indicativo que o combustível marítimo está sofrendo o processo de envelhecimento, em especial quando houver uma mudança brusca de coloração que indica possíveis mudanças das propriedades do combustível. Entretanto, nem sempre um valor acima da análise estará vinculado ao envelhecimento do combustível, podendo ser devido a outros fatores relacionado à qualidade e pureza do combustível como: origem do petróleo processado na refinaria ou contaminação por material particulado, sendo assim a cor é uma característica importante que serve como fator de qualidade do combustível, porém que não deve ser de toda decisiva para a garantia ou não da qualidade do combustível (ASTM, 2017a; Bhan, 1987; Diretoria de Engenharia Naval, 2021).

3.5.3. Enxofre Total

O teor de enxofre vinculado ao combustível é relacionado principalmente a origem do petróleo, fonte de sua matéria-prima. No combustível marítimo, o enxofre total é associado diretamente ao valor de comercialização, sendo quanto menor o teor de enxofre, maior será o valor comercial deste combustível. A MARPOL, em seu Anexo VI atualizado, desde 2020, estabelece um teor mássico de enxofre máximo de 0,5% em áreas globais de navegação (MARPOL, 1973/78).

O óleo diesel marítimo, em concordância ao Anexo VI da MARPOL a qual o Brasil é signatário, estabelece em sua especificação o limite máximo de 0,5% em massa de enxofre total calculada pela norma ASTM D4294, já para o biodiesel e diesel verde, os limites de enxofre total para as especificações são consideravelmente em uma escala inferior, sendo o limite máximo de 10 mg por kg, isto é condizente, visto que não é esperada a presença de enxofre em biocombustíveis ao contrário dos combustíveis fósseis.

3.5.4. Número de Acidez

A propriedade de número de acidez total é decorrente da presença de contaminantes ácidos no combustível, em alto teor estes contaminantes podem vir a ocasionar efeitos corrosivos nos equipamentos de propulsão da embarcação (Diretoria de Engenharia Naval, 2021).

O ensaio de determinação é de acordo as normas ASTM D664 ou NBR 14448, sendo o valor máximo de 0,5 mg KOH/g para o óleo diesel e biodiesel e de 0,3 mg KOH/g para o diesel verde. O procedimento de ensaio é referente a massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar uma grama da substância dissolvida em um solvente orgânico. O número de acidez é a propriedade que quantifica a quantidade de ácidos livres presente na amostra de combustível, quanto maior o caráter de acidez do combustível maior a probabilidade de ocasionar corrosão nos componentes do sistema e a probabilidade de danificar componentes críticos do motor, como as bombas de alta pressão e bicos injetores. Além disto, um nível alto de acidez contribui para a formação de depósitos e resíduos nos sistemas prejudicando o funcionamento do motor, além de que o diesel com alto teor de acidez torna-se mais propenso á absorção de água e acelerar a oxidação e degradação do combustível, devido ao fato que a acidez faz com que as reações químicas de degradação ocorram mais rapidamente. (ASTM, 2018; Diretoria de Engenharia Naval, 2021).

3.5.5. Massa Específica

A característica massa específica é calculada pela diferença entre a massa da substância e o seu volume, o ensaio de determinação é de acordo as normas ASTM D1298, ASTM D4052 ou NBR 7148.

Essa propriedade é relacionada diretamente ao sistema de injeção e ao consumo do combustível durante a operação do motor, uma maior massa específica tende que haja um menor consumo de combustível, além de geração de uma maior energia na combustão, desta forma o veículo terá mais autonomia com o mesmo volume de combustível. Além disto, um maior valor de densidade significa que haverá maior quantidade de combustível em um mesmo espaço de volume de um tanque de armazenamento (Petrobras, 2021b).

De acordo com as tabelas de especificação o óleo diesel marítimo possui uma massa específica máxima no valor de 876,8 kg/m³, valor intermediário na faixa permissível do biodiesel (massa específica do biodiesel: entre 850 a 900 kg/m³), já quando em comparação a faixa permissível de massa específica do diesel verde, o diesel marítimo possui valor de referência máximo aproximadamente de 10% acima do valor máximo permissível de acordo com a especificação do diesel verde (valor máximo da massa específica do diesel verde: 806,5 kg/m³).

3.5.6. Ponto de Fulgor

A característica de ponto de fulgor, medida através das normas ASTM D93 ou NBR 14598 é referente à menor temperatura na qual o combustível desprende vapores inflamáveis na atmosfera, de modo que a mistura entre estes vapores e a atmosfera com a presença de uma fonte de ignição (centelha) próxima poderá ocasionar um “flash” no local, sendo considerado, portanto um local de risco de incêndio (ASTM, 2020a).

Por meio da regulamentação da International Maritime Organization, os combustíveis armazenados em ambientes confinados a bordo de navios devem possuir um ponto de fulgor mínimo de 60°C (IMO, 1974).

O óleo diesel marítimo cumpre em sua especificação o valor mínimo conforme a diretriz da IMO. O biodiesel devido ao seu processamento por transesterificação e cadeia química, possui em sua especificação um valor mínimo de ponto de fulgor relativamente superior ao mínimo exigido para armazenamento em meios marítimos. Em contrapartida, o diesel verde, HVO, em sua recente especificação possui um valor mínimo de 38°C para o ponto de fulgor, valor abaixo do mínimo obrigatório para o armazenamento em embarcações, o principal motivo é que o diesel verde surge num primeiro momento como alternativo ao diesel rodoviário, no qual o ponto de fulgor mínimo é de 38°C, sendo que caso o seu uso passe a posteriormente a vigorar nos meios navais a sua especificação deverá sofrer alteração.

Um estudo realizado entre misturas de diesel com biodiesel apresentou que não ocorre à alteração no valor do ponto de fulgor básico do diesel com a presença de até 20% de biocombustível na composição, havendo alteração significativa do ponto de fulgor somente nas amostras acima de 20% de biocombustível (Alptekin, 2009).

3.5.7. Viscosidade

A característica de viscosidade é de elevada importância nos combustíveis, ela determina a resistência ao escoamento de um fluido, e está ligada diretamente a capacidade de nebulização de um combustível, além de lubrificação do sistema de injeção. Uma viscosidade de menor valor

indica um menor tamanho médio das gotas na câmara de combustão, com isto possibilita que o combustível seja bombeado para o sistema de injeção mais facilmente e reduz a chance de atraso na ignição, entretanto valores excessivamente baixos de viscosidade podem vir a ocasionar uma queima excessivamente rápida, ocasionando em um maior consumo de combustível, além de ser um fator facilitador para possíveis vazamentos no sistema. Combustíveis com alta viscosidade podem formar depósitos e sujeira no sistema de combustível, exigindo maior frequência de manutenção e limpeza. Combustíveis com viscosidade inadequada podem vir a resultar em um maior desgaste de componentes como bombas de combustível, injetores, válvulas e pistões. (Teixeira, 2013; Petrobras, 2005).

A viscosidade do ODM possui uma faixa de 2,0-6,0 mm²/s a 40°C, de acordo com as normas de ensaio para viscosidade das amostras ASTM D445 e NBR 10441, a faixa de viscosidade do biodiesel e do HVO são intermediárias (entre 3,0-5,0 mm²/s e 2,0-4,5 mm²/s, respectivamente) a da especificação do diesel marítimo. Neste caso, não é esperada alteração da faixa permissível de viscosidade com a realização da mistura destes combustíveis (ASTM, 2023a).

3.5.8. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)

No ODM, o ensaio de PEFF é substituído pelo ensaio de ponto de fluidez. O ponto de fluidez é a temperatura mínima na qual um fluido, no caso o combustível marítimo, irá possuir a capacidade de fluir sem ocorrer a formação de cristais parafínicos, os quais causam entupimento no filtro e falhas na ignição do motor. Essa característica é importante em especial para os combustíveis que são utilizados em locais de baixas temperaturas, para a Marinha do Brasil como é o caso dos navios que realizam missões para o Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) (Diretoria de Engenharia Naval, 2021; Farah, 2012). No ODM o ponto de fluidez máximo é de -6°C para as estações de menores temperaturas do ano, e de 0°C para as estações de maiores temperaturas do ano, o teste de análise do ponto de fluidez é realizado acordo as normas NBR 11349 ou ASTM D97.

Em contrapartida, as especificações do biodiesel e diesel verde não apresentam em seu escopo de especificação a característica de ponto de fluidez, em seu lugar a especificação determina o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF), o qual é especificado pelas normas NBR 14747 ou ASTM D6371, sendo o valor limite de acordo com a região dentro do Brasil e época do ano, de

acordo com a resolução o limite mais rigoroso da especificação é na utilização de biocombustível na região sul nos meses inverno, quando o valor máximo permitido é de 0°C. Além disto, é esperado que no biodiesel o PEFF aumente com o aumento de teor de éster metílico saturado presente na cadeia do biocombustível.

Ambas as técnicas possuem como objeto de avaliação a temperatura máxima na qual o fluido consegue escorrer sem apresentar óbice devido a formação de cristais em sua estrutura. No teste de PEFF se determina a temperatura mais baixa que um óleo consegue atravessa um filtro padronizado, de forma a se ter um valor de referência ao final do teste da temperatura mais baixa que não causa entupimento ou atrito devido aos cristais formados pelo combustível nos sistemas de abastecimento do motor

Entretanto, o ensaio de Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, além de possuir diferenças quanto à instrumentação em comparação ao ensaio de ponto de fluidez, o PEFF possui uma maior faixa de exatidão de temperatura limítrofe de fluidez do combustível, sendo que neste ensaio a temperatura varia a cada 1 grau Celsius, enquanto no ponto de fluidez a variação de temperatura medida é a cada 3 graus Celsius (ASTM 2017b; ASTM 2022a; Láctea Científica, 2021).

3.5.9. *Filter Blocking Tendency (FBT)*

O ensaio de FBT é preconizado através da ASTM D2068. A norma fornece um método de teste para determinação quanto a tendência de entupimento que pode vir a ocorrer nos filtros através da passagem de óleos combustíveis destilados na faixa de viscosidade de 1,5-6,0 mm²/s a 40°C.

O ensaio consiste que a amostra de combustível a ser testada irá atravessar, em uma vazão constante (20 ml/min), um elemento filtrante de fibra de vidro, durante o processo de passagem do combustível no filtro a queda de pressão é monitorada, e caso venha a ocorrer uma queda de pressão máxima antes da passagem de todo o fluido, o volume que atravessou até o momento é registrado e o ensaio é finalizado. Dentre as principais causas que pode vir a afetar o resultado de FBT encontram-se os produtos de degradação formados no combustível, possíveis contaminantes durante armazenamento ou transferência do combustível, ou até mesmo interação do combustível diretamente com o material do filtro (ASTM, 2020b).

Ainda que tal ensaio não esteja presente dentro de nenhuma das especificações dos

combustíveis que foram estudados, o ensaio de FBT torna-se interessante de modo a se comparar possíveis produtos de oxidação dos biocombustíveis e do ODM que possam vir a ser formado com o envelhecimento das amostras e possa vir a ocasionar o entupimento dos filtros.

3.5.10. Número de Cetano

Essa característica define a qualidade de ignição do combustível, um alto número de cetano indica que o combustível terá um menor atraso entre a ignição do combustível e a autoignição, ocasionando uma maior eficiência do combustível e aumento do desempenho do motor, além de redução nas emissões gasosas, os motores a diesel apresentam um bom funcionamento entre a faixa de 40 a 55 de valor de número de cetano, quanto maior o valor, maior será a eficiência da combustão. Além disto, valores acima dessa faixa pouco impactam na melhoria da combustão. Entretanto, um número de cetano de valor abaixo desta faixa resultará em uma combustão rápida e ineficiente, resultando em maior ruído, aumento da fadiga e redução do desempenho do motor (Hussain, 2022). O número de cetano é uma característica calculada para o diesel verde e biodiesel.

No caso do óleo diesel marítimo existe outra característica calculada que é índice de cetano, calculado com base na densidade e faixa de destilação do diesel, normalmente através do método de 4 pontos descrito pela ASTM D4737. Essas características possuem correlação com o valor de octanagem presente na especificação da gasolina composição (Diretoria de Engenharia Naval, 2021).

No óleo diesel marítimo o índice de cetano mínimo é especificado em 40 através da norma ASTM D4737 ou NBR 14759, já nas especificações dos biocombustíveis de estudo, o número de cetano é especificado com valores superiores de número de cetano.

3.5.11. Resíduo de Carbono

O resíduo de carbono é uma medida da quantidade de material carbonáceo que restará no combustível após a vaporização dos compostos voláteis em uma atmosfera com ausência de ar, com isto haverá um indício da formação de depósitos orgânicos na câmara de combustão caso a queima seja ineficiente, assim reduzindo a vida útil dos equipamentos. Essa propriedade no combustível é

um indicativo do teor de hidrocarbonetos mais pesados e de difícil combustão presente na composição, um alto teor de resíduo de carbono faz com que ocorra um maior consumo de combustível, aumenta as emissões de partículas e de GEE, além de acarretar uma maior frequência para manutenção dos motores (Diretoria de Engenharia Naval, 2021). Dentre os combustíveis estudados, o resíduo de carbono é uma propriedade presente na especificação somente do diesel marítimo, sendo 0,3% o valor máximo permissível em massa nos 10% finais da destilação do combustível, Através da norma ASTM D524 o valor será medido em carbono Ramsbottom. Acordo estudo apresentado por Nascimento e seus colaboradores, o resíduo de carbono aumenta com a maior quantidade de biodiesel misturado ao diesel (Nascimento, 2014).

3.5.12. Cinzas

É a quantidade de material não combustível (inorgânico) presente no combustível, sendo a presença de contaminantes nos combustíveis fósseis um dos principais fatores relacionados à formação de cinzas, outra possibilidade é em virtude a contaminação de alguma fonte externa. Todavia, essa característica não possui expectativa de alteração com o envelhecimento do combustível, visto que nestes casos os produtos de oxidação formados seriam orgânicos. O acúmulo de cinzas nos componentes do motor pode causar desgaste acelerado, redução da eficiência e falhas mecânicas, além de seus depósitos pode causar obstruções nos filtros (Petrobras, 2005).

As especificações do ODM e do diesel verde possuem como referências as normas ASTM D482 ou NBR 9842, com um valor máximo de cinzas de 0,01% em massa. Para a especificação do biodiesel a avaliação dos resíduos inorgânicos após a queima do combustível é através das cinzas sulfatadas, com limite máximo de 0,02% em massa, e o ensaio é através das normas ASTM D874 ou NBR 6294.

3.5.13. Teor de Água

A água é o mais comum contaminante de um combustível marítimo, apesar do teor volumétrico de água ser, normalmente, muito baixo, tipicamente, entre 0,01% a 0,02%, o efeito da presença da água no combustível é nocivo e acarreta em diversos problemas. Existem diferentes

origens da possibilidade de contaminação por água no combustível, sendo o principal deles a condensação da umidade do ar nos tanques durante o armazenamento.

A especificação do diesel marítimo não determina um limite de teor em volume de água para o DMA, sendo somente na especificação do combustível diesel marítimo DMB especificado 0,3% em volume como máximo de água permissível ao combustível, através da norma ASTM D95.

A especificação do diesel verde e biodiesel utiliza-se de um percentual de água máximo de 200 mg/kg, acordo a norma ASTM D6304, a qual é relacionada ao método de determinação de água por Karl Fischer, sendo um método que possibilita a determinação de menores percentuais da presença de água em comparação ao método especificado para o diesel marítimo pela ASTM D95 que possui uma faixa que abrange maiores valores de percentuais de água no combustível (ASTM, 2016; ASTM, 2023b).

Em especial no biodiesel, o quesito teor de água é uma característica que deve ser observada com cautela em virtude da tendência deste combustível de absorver a condensação de umidade de ar presente nos tanques de armazenamento.

Ademais, apesar das normas ISO 8217 e a RANP nº 903 não determinarem um máximo de percentual da presença de água para o combustível marítimo destilado DMA, os fabricantes de motores costumam definir um máximo de 200 ppm (0,02%) quanto a presença de água nos combustíveis marítimos (Rolls-Royce, 2023).

Dentre os principais problemas técnicos causados pela presença de água, encontram-se a formação de borra e proliferação de bactérias e fungos no combustível, corrosão em tanques e dutos, erosão nos injetores por cavitação das bombas de carga, e a nebulização deficiente do combustível (Diretoria de Engenharia Naval, 2021).

3.5.14. Estabilidade à Oxidação

Após certo período de armazenamento ou em condições de altas temperaturas os combustíveis podem sofrer reações químicas com o ambiente, resultando na formação de partículas insolúveis, os quais podem vir a se depositar nos componentes do sistema de abastecimento, prejudicando o fluxo de combustível ou obstruindo os bicos injetores.

A propriedade de estabilidade à oxidação é a característica que indica o nível de degradação no qual se encontra o combustível, e conseqüentemente o quão propício para vir a ocorrer formação de compostos insolúveis em sua composição. O valor máximo limite de estabilidade à oxidação aceito pela especificação do óleo diesel marítimo é de 2,5 mg/100ml, acordo as normas ASTM D2274 ou D5304 (Diretoria de Engenharia Naval, 2021; Petrobras, 2005).

O método padrão de pressão de oxigênio, de acordo com a norma ASTM D5304, e citado na especificação da ANP como um possível método de referência para o óleo diesel marítimo, é utilizado para classificar amostras de combustíveis destilados médios quanto a sua estabilidade de armazenamento. No ensaio a amostra e combustível é pressurizada dentro de um vaso numa atmosfera de oxigênio a 800 kPa, o qual posteriormente é aquecido numa estufa durante 90°C durante 16 horas, ao final do período é medido o teor de insolúveis totais presente no combustível, inclusive é o teste padrão na especificação do óleo diesel marítimo, o qual possui o limite máximo de insolúveis de 2,5 mg/100 ml de amostra. Ademais, a norma determina diversos padrões de controle de pressão e temperatura, de modo que possa se realizar uma correlação com o armazenamento do combustível em condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente por 40 meses (ASTM, 2020c).

O método de teste padrão de estabilidade oxidativa de destilados médios é um método acelerado descrito pela ASTM D2274, e também indicado na especificação do ODM. Neste método, a amostra de combustível é submetida a um aquecimento a 95°C por 16 horas, enquanto é borbulhada com oxigênio, de forma que após este período possa se determinar os insolúveis filtráveis, os insolúveis aderentes (produtos da oxidação aderidos às paredes do recipiente) e os insolúveis totais que são a soma entre os filtráveis e os aderentes. Os ensaios de estabilidade oxidativa do óleo diesel descritos acima são altamente custosos, especial quando se pensa na realização em diversas amostras, além de haver uma escassez de laboratórios que realizam tal ensaio dentro do Brasil. Além disto, acordo a norma ASTM D2274, o ensaio não é aplicável para amostras com quantidade significativas de fontes não petrolíferas (ASTM, 2019b).

Em contrapartida, para o biodiesel, a estabilidade à oxidação é avaliada de acordo a norma EN 14112, através do equipamento Rancimat, no qual as amostras são expostas a temperatura de 110°C, no qual os vapores liberados da amostra durante o processo de oxidação são passados pra um frasco contendo água deionizada, ligada diretamente a um condutivímetro, o qual indica o fim do período de indução, isto ocorre quando acontece um acréscimo repentino na condutividade de modo a indicar a dissociação dos ácidos carboxílicos voláteis produzidos durante o processo de

oxidação e absorvidos na água. As amostras de biodiesel devem suportar no mínimo o período de 13 horas para enquadramento dentro da especificação do biodiesel (EN, 2020).

O *Rapid Small Scale Oxidation Test* (RSSOT), também conhecido como RapidOxy, de acordo a norma ASTM D7545, é um ensaio de envelhecimento acelerado aplicado para combustíveis destilado médio, no qual a amostra é submetida a uma pressão de 700 kPa, em um vaso pressurizado com oxigênio puro, e aquecida até a temperatura de 140°C, durante o aquecimento acompanha-se a variação de pressão dentro do vaso, a qual inicialmente tem uma elevação brusca devido a elevação da temperatura e posteriormente decai por conta do consumo do oxigênio pelo combustível. O resultado medido é o tempo no qual ocorre uma queda brusca de pressão no recipiente de 10% em relação à pressão máximo do teste, quanto maior este período, maior a resistência do combustível para a oxidação. No momento que ocorre a queda brusca de pressão, indica o consumo de oxigênio e as reações iniciais de oxidação, na qual ocorre a produção de hidroperóxidos e dos primeiros precursores de depósitos. Apesar deste teste não estar citado na especificação dos biocombustíveis, tal teste torna-se de grande interesse, em virtude da sua rapidez, menor quantidade de amostra e menor custo, em comparação aos outros testes (ASTM, 2019c; Chatelain, 2018).

3.6. Envelhecimento Forçado

A importância no conhecimento das propriedades dos combustíveis e de suas misturas, especialmente após certo período de armazenamento, acarretou na existência de diversos métodos acelerados e padronizados para o estudo da qualidade dos combustíveis, de forma que possa ser avaliada a sua estabilidade, os mecanismos de reação de oxidação, bem como os produtos de degradação que são formados. Dentre os principais parâmetros de variação para aceleração do envelhecimento de combustíveis estão a elevação de temperatura, a elevação de pressão e a introdução forçada de oxigênio no combustível. Além dos métodos citados quanto a estabilidade oxidativa do diesel e biodiesel, que também podem vir a servir como um processo acelerado de envelhecimento dos combustíveis, abaixo é descrito outro método.

O método de teste para estabilidade de armazenamento de destilados médios a 43°C descrito pela norma ASTM D4625, neste teste em específico as amostras de combustível são armazenadas

em uma estufa à prova de explosão, à temperatura de 43°C, em períodos de até 24 semanas, as amostras, depois de esfriadas naturalmente a temperatura ambiente, são analisadas quanto aos insolúveis filtráveis e insolúveis aderentes. Acordo a norma, o período de armazenamento em 43°C equivale aproximadamente a quatro vezes ao armazenamento de um combustível em temperatura ambiente, neste caso o período acelerado de armazenamento na estufa de uma semana é equivalente ao período de quatro semanas em exposição natural (ASTM, 2021).

O método de teste para estabilidade de armazenamento de destilado médio acaba não sendo adequado para realização de controle de qualidade de produção que possui a exigência da realização de um ensaio rápido, como por exemplo, o RSSOT. Entretanto, para realização de pesquisa acadêmica torna-se um ensaio atrativo, pois além de não apresentar a necessidade de uma atmosfera pressurizada ou controlada com oxigênio, é um ensaio acelerado que garante uma confiabilidade na predição da estabilidade ao armazenamento, virtude que as temperaturas não muito elevadas do ensaio conseguem alcançar uma boa aproximação do processo de degradação que ocorre no combustível em condições reais (ASTM, 2021; Giles, 2010).

Cabe salientar, que o envelhecimento forçado é aceito como modo de prever a degradação dos combustíveis, entretanto se pensarmos em combustíveis armazenados em tanque a bordo de embarcações existe algumas variáveis como: a presença de umidade na atmosfera, os resquícios de combustíveis presentes no tanque, as variações de temperatura durante o dia, dentre outros, que não são possíveis de serem controlados quanto à influência destas condições sobre o combustível, sendo possível uma avaliação mais ampla sobre estes fatores somente in loco, o qual ainda possui escassez quanto às referências bibliográficas na literatura.

Desta forma, o presente trabalho teve como foco realizar uma avaliação das propriedades físico-químicas das misturas de biocombustíveis (biodiesel e HVO) com o diesel marítimo, após os combustíveis terem sido submetidos a um processo de envelhecimento acelerado ou de um processo de envelhecimento natural realizado a bordo de um navio da Marinha do Brasil. De modo a comparar os resultados finais das características físico-químicas analisadas com dados da literatura e entre as amostras estudadas, além de avaliar o enquadramento destas amostras dentro da especificação do combustível marítimo. O aprofundamento de tais conhecimentos torna-se fundamental para que a transição energética na área marítima venha a ocorrer de um modo assertivo e o mais breve possível.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Etapas

O presente trabalho foi dividido em quatro etapas. A primeira fase teve como intuito a realização de misturas entre o óleo diesel marítimo e diferentes percentuais de biocombustíveis (biodiesel ou óleo vegetal hidrotratado). Posteriormente à realização das misturas, de modo concomitante, foram iniciadas as fases dois e três. A fase dois teve como foco a realização do envelhecimento acelerado, por três, seis e nove semanas, e degradação das misturas sob aquecimento dentro de uma estufa, em uma metodologia adaptada da norma ASTM D4625. A fase três consistiu no armazenamento das amostras dentro de frascos, por 12 e 24 semanas, a bordo de um navio atracado na Baía de Guanabara, para que houvesse um envelhecimento natural das amostras. A última fase consistiu na realização de testes laboratoriais para avaliação das propriedades físico-químicas das amostras após a exposição.

4.2. Combustíveis

O óleo diesel marítimo foi obtido junto ao Depósito de Combustível na Marinha no Rio de Janeiro (DepCMRJ), organização militar que possui como uma de suas principais funções o armazenamento e distribuição de combustíveis marítimos para o atendimento aos meios navais da MB. No Anexo D encontra-se o laudo de certificado nº 3030999 emitido pela empresa AmSpec Brasil Inspeções Técnicas LTDA, das análises do ODM.

O biodiesel foi obtido com a empresa Alesat Combustíveis S.A., o biodiesel foi obtido a partir de uma mistura de 70% de óleo de soja degomado, 10% de sebo bovino, 10% de outros materiais graxos, 5% de óleo de vísceras, 3% de óleo reciclado e 2% de gordura suína. O biodiesel foi produzido pela empresa Potencial Biodiesel LTDA, e possui o laudo de análise das propriedades do biodiesel os certificados de nº 0062/2024 e 0065/2024, apresentado no Anexo E. Além disto, o biodiesel possui 161 mg/kg de terc-butil-hidroquinona (TBHQ) como aditivo antioxidante em sua composição.

O óleo vegetal hidrotratado foi processado pela empresa NESTE Corporation, os laudos técnicos das análises das propriedades físico-químicas foram emitidos pela empresa Saybolt - Core

Lab, os laudos foram emitidos sobre a codificação 12010/00104706.1/L/23 e 12010/00104706.2/L/23 encontram-se no Anexo F. A obtenção do biocombustível foi possível através do apoio e intermediação da empresa PETROBRAS.

4.3. Misturas e Amostras

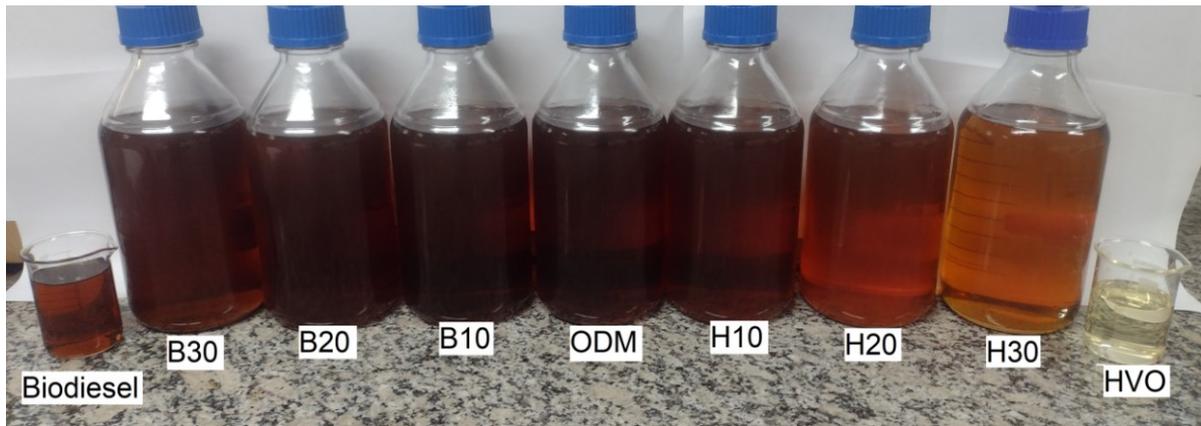
No trabalho foram realizadas misturas físicas entre o ODM e os biocombustíveis (biodiesel ou HVO) nos percentuais de 10%, 20% e 30% de biocombustível na composição final. Estes percentuais foram definidos baseados em dados da literatura (conforme citado no item 3.2.2. biodiesel) que indicam que o ponto de 20% é considerado um divisor de águas sobre a quantidade de biodiesel presente no diesel. Após a realização das misturas foi realizada uma observação visual de 24 horas para avaliar a miscibilidade entre os combustíveis. As amostras foram denominadas de acordo com seus respectivos percentuais, apresentado pela Tabela 4 abaixo.

Tabela 4. Teores de ODM, Biodiesel e HVO em cada uma das amostras.

| Amostra | ODM (%) | Biodiesel (%) | HVO (%) |
|----------------|----------------|----------------------|----------------|
| B10 | 90 | 10 | - |
| B20 | 80 | 20 | - |
| B30 | 70 | 30 | - |
| H10 | 90 | - | 10 |
| H20 | 80 | - | 20 |
| H30 | 70 | - | 30 |
| ODM | 100 | - | - |

A Figura 7 apresenta o aspecto inicial das amostras de combustíveis, logo após a realização das misturas, em seu tempo zero de envelhecimento. Para comparação, nos béqueres laterais da figura encontram-se as amostras puras do biodiesel e do HVO.

Figura 7. Amostras das misturas realizadas no tempo zero.



4.4. Envelhecimento Acelerado das Amostras

Foram produzidos 6 litros de mistura de cada amostra para a realização do envelhecimento acelerado durante 9 semanas. Cada amostra foi distribuída em frasco de vidro borossilicato com a capacidade de 1 litro cada, totalizando 42 frascos.

Os frascos tiveram suas tampas perfuradas e conectadas a tubos para escapamento de gases, a fim de evitar possíveis aumentos súbitos de pressão e possíveis acidentes do seu armazenamento na estufa.

As amostras foram divididas em 3 grupos de acordo com o período de ensaio para cada amostra, sendo 2 litros de amostra para cada período de 3 semanas, no qual cada amostra teve um dos frascos armazenado na prateleira superior e o outro na prateleira inferior, conforme apresentado a seguir na Figura 8. A retirada dos frascos para cada período ocorreu sempre na direção da direita para a esquerda da disposição dos frascos na estufa.

Figura 8. Arranjo dos 42 frascos de amostras dentro da estufa.



A temperatura da estufa foi checada inicialmente utilizando um termômetro a laser industrial da marca Smart Tools, de precisão de $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$. Considerando a faixa de precisão do equipamento, todos os pontos que foram avaliados dentro da estufa encontravam-se na faixa de temperatura prevista.

Os frascos foram inseridos numa estufa de secagem com renovação de ar forçada, do fabricante Fanem LTDA., modelo 330/5, com capacidade de 480 litros. Os frascos foram acomodados nas duas prateleiras da estufa, e distribuídos de maneira aleatória dentro da estufa como solicitado pela norma. A localização exata de cada frasco dentro da estufa, com a indicação de período de retirada, encontra-se no Anexo G.

A estufa foi ligada e mantida na temperatura de 43°C por 9 semanas. A cada 3 semanas a estufa foi aberta para a retirada de amostras do período, gerando amostras no tempo de 3, 6 e 9 semanas. De acordo com a norma ASTM D4625 existe uma correlação sobre o envelhecimento que

a cada uma semana de ensaio acelerado dentro da estufa a 43°C equivale a quatro semanas de armazenamento em condições normais.

4.5. Envelhecimento Natural das Amostras

Para a realização do envelhecimento natural foram selecionadas as amostras de ODM, B30 e H30. Os combustíveis foram armazenados dentro de frascos de 4 litros de vidro âmbar, próximas aos tanques de armazenamento de combustível, a bordo do Navio Patrulha Gurupá (P-46) da MB, o qual ficou atracado no cais da Portuguesa, na região da Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro durante o período de estocagem das amostras. As amostras foram estocadas pelo período de 12 e 24 semanas, de forma a existir uma correlação entre essas amostras e as amostras que foram envelhecidas dentro da estufa no período de 3 e 6 semanas. A Figura 9 apresenta as dimensões do frasco utilizado como recipiente das amostras a bordo do Navio.

Figura 9. Dimensões do recipiente utilizado para estocagem das amostras de ODM, B30 e H30 a bordo do P-46.



De modo a alcançar maior similaridade entre as amostras e as condições reais de ambiente de exposição marítima dos combustíveis armazenados a bordo de tanque nos navios, o frasco teve uma entrada e saída de ar confeccionada com um cano de abertura de 3/16 polegadas para

simulação do suspiro que atua como válvula de segurança nos tanques de armazenamento de bordo. Além disto, de modo a alcançar uma proporção habitual dos tanques de armazenamento de combustível, a quantidade estocada foi de 3 litros dentro de cada frasco (capacidade do frasco de 4 litros), de modo a atingir o preenchimento de 75% da capacidade do recipiente.

Para se ter uma noção da umidade exposta do local das amostras, foi pendurado próximo as amostras um medidor de umidade datalogger, da marca Tzone, modelo TempU 03 com a programação de registro do valor de umidade a cada 6 horas.

A Figura 10 apresenta o Navio Patrulha Gurupá (P-46) com a indicação aproximada do local de armazenamento dos frascos.

Figura 10. Navio Patrulha Gurupá (P-46), com a indicação do local aproximado onde as amostras foram armazenadas no convés 2.



A Figura 11 apresenta os frascos que foram armazenados dentro de uma caixa, além disto, os frascos foram envelopados com plástico bolha para a proteção das garrafas, a caixa foi alocada próxima ao tanque de armazenamento de combustível no convés 2 do navio.

Figura 11. Armazenamento dos frascos de amostras B30, H30 e ODM próximo ao tanque de ODM do convés 2 do Navio Patrulha Gurupá (P-46).



Deve-se salientar que apesar de não ser encontrada na literatura uma metodologia de ensaio para avaliação de campo a bordo dos navios, e que este ensaio teve como foco alcançar o mais similar com a condição real de armazenamento de combustíveis a bordo.

4.6. Equipamentos

Abaixo serão descritos os fabricantes, modelos dos equipamentos e os locais onde foram realizados os ensaios.

Os ensaios de aspecto foram determinados visualmente em uma proveta de 1 litro sem marcação. Na realização do ensaio a condição que se encontra a amostra é comparada com padrões de gabarito, o ensaio é descrito na NBR 14954, e foi realizado dentro do LABCOM.

Os ensaios de massa específica a 20°C foram realizados de acordo com a norma ASTM D4052, a análise foi realizada com um densímetro digital próprio para amostra de petróleo, do fabricante Anton Paar, modelo DMA 1001. O local de realização deste ensaio foi no LABCOM.

O teor de cinzas foi medido por meio da norma ASTM D482, sendo o ensaio realizado no LABCOM, o ensaio ocorreu em uma mufla EDG3P S.

Os ensaios de ponto de fulgor foram realizados no LABCOM, seguindo a metodologia da norma ASTM D93, o equipamento utilizado foi um copo fechado do fabricante Pensky-Martens modelo Tanaka APM 7.

Os ensaios de ponto de entupimento do filtro a frio foram realizados no LABCOM, a norma seguida foi o ASTM D6371, com o equipamento do fabricante Tanaka, modelo AFP-102.

Os ensaios de Karl Fischer foram realizados com um titulador coulométrico modelo 852 Titrando do fabricante Metrohm, seguindo a metodologia ASTM D6304, o local de realização do ensaio foi no LABCOM.

O teor de enxofre foi medido no LABCOM através de um espectrofotômetro do fabricante Antek Pac, através da metodologia ASTM D5453.

A determinação da cor ASTM das amostras foi através da norma ASTM D1500, realizado dentro do LABCOM, com o colorímetro ASTM Precision PS.

Os ensaios de resíduo de carbono foram realizados com cortes nos 10% finais das amostras, conforme especificação do óleo diesel marítimo, o resíduo de carbono foi realizado em um forno da Petrotest, o resultado foi obtido em carbono Ramsbotton através da ASTM D524.

Os ensaios de número de acidez foram realizados com titulador potenciométrico da marca Metrohm, modelo Tritando 809 e 905. De acordo com metodologia da norma ASTM D664. O local da realização foi no CENPES.

Os ensaios de viscosidade cinemática a 40°C foram realizados no CENPES, com a utilização de um viscosímetro do fabricante PAC - Herzog modelo HVM 472, seguindo a metodologia da ASTM D445.

Os ensaios de *filter blocking tendency* – FBT foram realizados com um equipamento do fabricante Stanhope-Seta, modelo MFT 91600-3, realizados no CENPES seguindo a metodologia descrita na norma ASTM D2068.

Os ensaios de período de indução acelerado foram realizados no medidor da estabilidade à oxidação RapidOxy, modelo 100 Fuel, do fabricante Anton Paar, no CENPES, e a metodologia adotada foi da norma ASTM D7545.

4.7. Ensaios

Todas as amostras foram analisadas em duplicatas, e foi utilizada a especificação do ODM como referência de valores limítrofes de cada característica. Nas situações em que as características físico-químicas não aparecem na especificação do ODM, foi realizada uma análise comparativa entre as amostras sem definir um valor limítrofe para o ensaio.

No Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM) foram realizados os seguintes ensaios que constam na especificação do ODM: aspecto, cor ASTM, teor de enxofre, massa específica a 20°C, ponto de fulgor, resíduo de carbono e teor de cinzas. Adicionalmente foram realizados os ensaios de ponto de entupimento do filtro a frio (PEFF) em substituição do ensaio de ponto de fluidez, e o ensaio de água pelo método de Karl Fischer em substituição ao ensaio de determinação do teor de água por destilação.

No Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) foram realizados os ensaios de número de acidez e de viscosidade, além disto, de forma complementar foram realizados os ensaios de *filter blocking tendency* (FBT) para avaliar a tendência de bloqueio de filtro que as misturas de combustível possuem e o ensaio de RapidOxy para avaliação da estabilidade oxidativa dos combustíveis. A Tabela 5 abaixo indica os ensaios realizados para cada uma das amostras.

Tabela 5. Indicação dos ensaios realizados para cada grupo de amostras (no tempo zero, na estufa: 3, 6 e 9 semanas e no navio: 12 e 24 semanas).

| Ensaio / Amostras | Tempo Zero | Estufa 3 Semanas | Estufa 6 Semanas | Estufa 9 Semanas | Navio 12 Semanas* | Navio 24 Semanas* |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Aspecto | x | x | x | x | x | x |
| Cor ASTM | x | x | x | x | x | x |
| Teor de Enxofre | x | | | | | |
| Massa Específica a 20°C | x | x | x | x | x | x |
| Ponto de Fulgor | x | | | | | |
| Resíduo de Carbono | x | x | x | x | x | x |
| Teor de Cinzas | x | | | | | |
| Ponto Entupimento de Filtro a Frio | x | x | x | x | x | x |
| Teor de Água por Karl Fischer | x | x | x | x | x | x |
| Número de Acidez | x | x | x | x | x | x |
| Viscosidade | x | x | x | x | x | x |
| Filter Blocking Tendency | x | x | x | x | x | x |
| Estabilidade a Oxidação - RapidOxy | x | x | x | x | x | x |

* Amostras avaliadas: ODM, B30 (30% Biodiesel) e H30 (30% HVO).

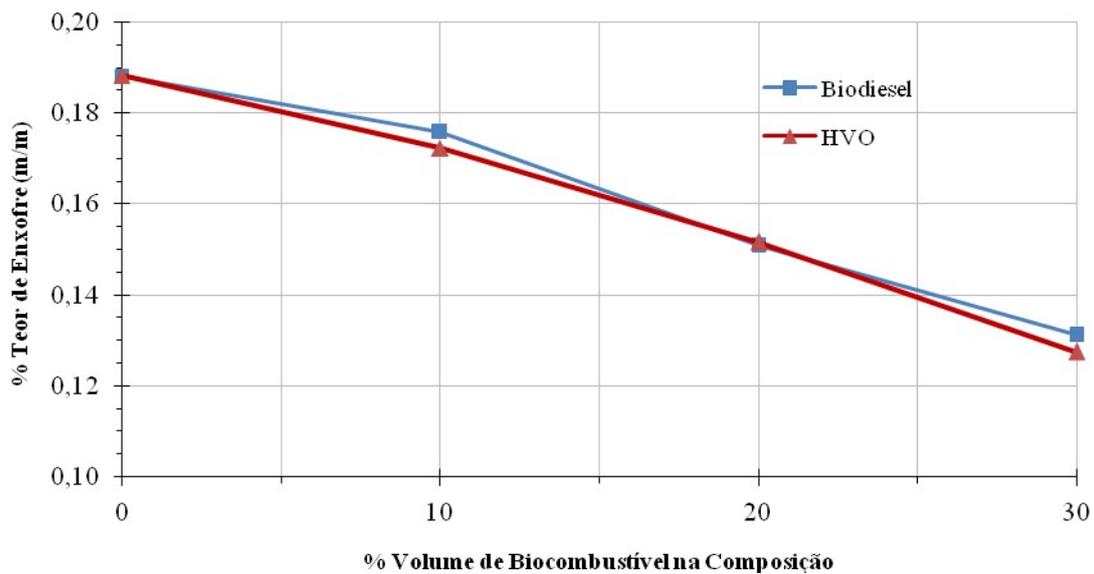
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores de todas as análises realizadas pelo CENPES e pelo LABCOM que serão apresentados e discutidos neste capítulo encontram-se nos Anexos H e I.

5.1. Teor de Enxofre

A característica de teor de enxofre foi avaliada somente para as amostras iniciais, como forma de verificar a miscibilidade completa das amostras. A Figura 12 apresenta um gráfico com o teor de enxofre em função da quantidade de biocombustível presente na mistura.

Figura 12. Gráfico com o teor de enxofre nas amostras de acordo com o percentual de biocombustível na composição da amostra.



De acordo com os laudos de recebimento dos biocombustíveis (Anexos E e F) o teor mássico de enxofre nas amostras iniciais é menor de 10 ppm ou 0,001%, indicando praticamente a ausência de enxofre nos biocombustíveis utilizados.

O teor inicial da amostra de óleo diesel marítimo é de 0,1883% mássico de enxofre, com o acréscimo de 10% de biocombustível na composição, os valores percentuais de enxofre caíram para 0,1757% na amostra B10 e 0,1723% na amostra H10. Para as amostras com 20% de biocombustível, ocorreu outro decréscimo nos valores de percentuais de enxofre, resultando em 0,1508% para a amostra B20 e 0,1516% para a amostra H20. Por fim, nas amostras de 30% de

biocombustível os valores percentuais apresentados foram de 0,1312% para o B30 e de 0,1276% para o H30. Esta redução nos valores de enxofre das amostras, conforme aumenta o teor de biocombustível nas misturas, confirma que ocorreu uma mistura completa entre o óleo diesel marítimo e os biocombustíveis, indicando uma diluição e, portanto, menor percentual de enxofre. Os resultados corroboram com os resultados de Hunicz e colaboradores (2021). Os autores relacionam a menor quantidade de enxofre presente nos biocombustíveis como biodiesel e HVO, com a menor emissão de material particulado.

5.2. Teor de Cinzas

O ensaio de teor de cinzas sulfatadas também foi realizado somente nas amostras iniciais, com intuito de avaliar se a propriedade se encontrava dentro da especificação após o preparo das misturas. Por estar relacionado a uma característica que é influenciada especialmente pela presença de contaminantes inorgânicos ocasionada por fatores externos, não existe expectativa de alteração da quantidade de cinzas nas amostras com o envelhecimento delas. A Tabela 6 abaixo apresenta os valores encontrados para o teor de cinzas das amostras.

Tabela 6. Teor de cinzas nas amostras iniciais.

| Cinzas % (m/m) | ODM | B10 | B20 | B30 | H10 | H20 | H30 |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0003 | 0,0002 |

Foi possível observar que não houve uma diferença significativa dos resultados apresentado entre as amostras, entretanto pode ser notada uma leve tendência, quanto maior a quantidade de biocombustível presente, menor o teor de cinzas das amostras. Todos os resultados apresentam valores consideravelmente abaixo do limite máximo de 0,01% em massa de cinzas, permissível pela especificação do ODM e HVO, e de 0,02% para o biodiesel. Desta forma, pode-se confirmar uma baixa quantidade de material inorgânico e de contaminantes nas amostras que posteriormente foram envelhecidas.

5.3. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor, outro dos ensaios avaliados somente para as amostras iniciais, sem envelhecimento, com intuito de verificar como seria o comportamento desta propriedade nas misturas dos combustíveis e seu enquadramento dentro da resolução do ODM, não mostrou variações significativas. Essa característica físico-química depende da composição inicial do combustível e é de grande importância em especial para os combustíveis marítimos, pois está ligada diretamente a segurança de bordo, entretanto ela não desempenha papel quanto ao desempenho do combustível no motor. Dentre os motivos de alteração para o ponto de fulgor, o principal é devido à presença de contaminantes externos, como água ou de compostos orgânicos com intuito de adulteração do combustível. A Tabela 7 abaixo apresenta os resultados de ponto de fulgor.

Tabela 7. Ponto de fulgor das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO para condição de tempo zero.

| Ponto de Fulgor (°C) | ODM | B10 | B20 | B30 | H10 | H20 | H30 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 65,0 | 67,5 | 68,5 | 70,0 | 67,0 | 68,5 | 69,5 |

Os resultados foram acima de 60°C para todas as amostras, de modo a confirmar que todas as amostras estudadas se enquadram dentro da regulamentação da *International Maritime Organization* (IMO) quanto ao valor mínimo para o ponto de fulgor exigido para os combustíveis marítimos. A resolução da ANP nº 842 especifica um ponto de fulgor mínimo de 38°C para o diesel verde, incluindo o HVO, sendo bem inferior ao encontrado, entretanto a resolução da ANP especifica o diesel verde somente visando o uso rodoviário, não contemplando o setor marítimo. Como o HVO utilizado é de origem estrangeira, fabricado na empresa NESTE, na Finlândia, ele atende a especificação EN 15940, a qual especifica as características de um diesel renovável de cadeia parafínica para uso rodoviário. Nesta norma o ponto de fulgor do diesel renovável puro é superior a 70°C. Apesar da norma EN 15940 prevê o uso de diesel renovável especificado somente para o uso rodoviário, essa norma fica dentro do critério da IMO quanto à característica de ponto de fulgor, diferente da norma nacional ANP nº 842, cujo critério de ponto de fulgor não atinge ao exigido pela IMO.

O aumento dos percentuais de biocombustíveis nas amostras gera um aumento no ponto de fulgor, porém, este aumento é pouco significativo, corroborando os resultados apresentados por Alptekin em 2009, que indicam que a presença de biocombustível na composição do combustível

tende a ocasionar um aumento do ponto de fulgor, de forma análoga ao que veio a ocorrer em todas as misturas realizadas neste trabalho.

5.4. Aspecto

O ensaio de aspecto, apesar de poder ser considerado básico e simplificado, torna-se um ensaio importante para uma avaliação inicial, em especial quanto às contaminações externas que os combustíveis sofrem, tais contaminações ocorrem especialmente durante o seu transporte ou em casos de adulterações.

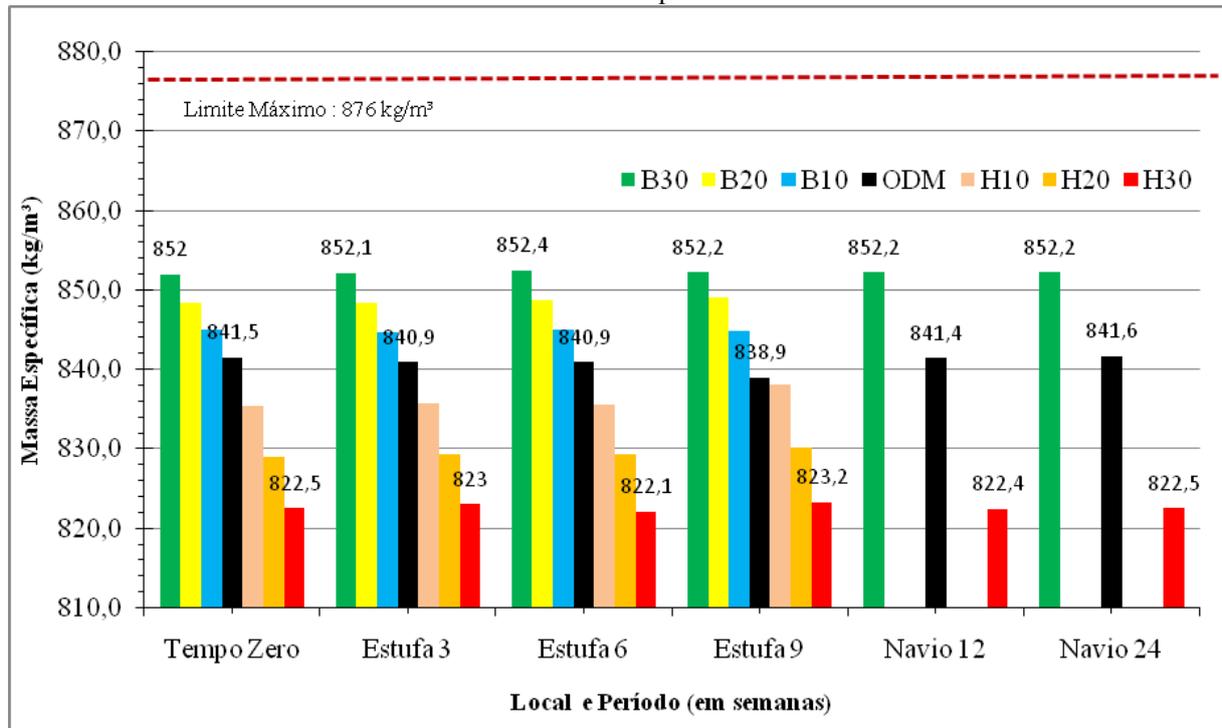
A avaliação quanto ao aspecto foi realizada em todas as amostras, e conforme apresentado nos laudos do LABCOM no Anexo I, todas as amostras apresentaram o resultado de aspecto límpido e livre de impurezas, indicando que não ocorreu contaminação nas amostras, nem houve a presença de contaminantes externos do meio ou de água livre, durante o período da realização dos ensaios.

5.5. Massa Específica

A propriedade de massa específica foi avaliada em todas as amostras. De acordo com os laudos de produção, o biodiesel possui massa específica de $878,9 \text{ kg/m}^3$, valor levemente superior ao limite máximo da RANP nº 903 para óleo diesel marítimo ($876,6 \text{ kg/m}^3$). O ODM utilizado apresenta uma massa específica de $837,9 \text{ kg/m}^3$ e o óleo vegetal hidrotratado uma massa específica consideravelmente inferior de valor $781,1 \text{ kg/m}^3$.

Conforme era esperado, de acordo com os percentuais apresentados no gráfico da Figura 13, ocorreu um nivelamento das massas específicas das amostras após as misturas, sendo a menor massa específica para as amostras de H30, cujo valor ficou próximo de $822,0 \text{ kg/m}^3$. As amostras de B30 apresentaram a maior massa específica, resultando em um valor aproximado de $852,0 \text{ kg/m}^3$. Portanto, depois de realizada as misturas, todas as amostras ficaram dentro do máximo permitido pela RANP nº 903.

Figura 13. Gráfico com os valores de massa específica a 20°C das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas.



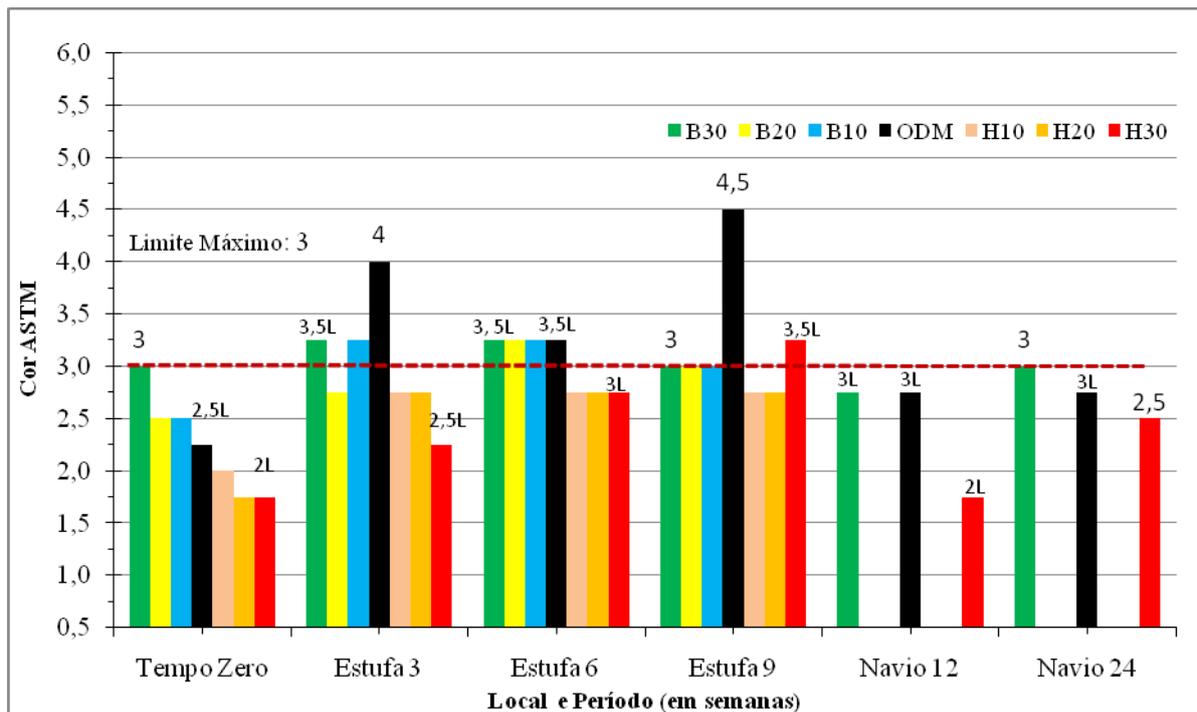
Foi possível observar que os processos de envelhecimento acelerado ou natural não produziram alteração nos valores de massa específica das amostras. Além disto, a massa específica é uma propriedade que corrobora a existência de miscibilidade completa das misturas realizadas entre o óleo diesel marítimo e os biocombustíveis.

Os resultados encontrados são semelhantes aos encontrados no trabalho de Zeman e seus colaboradores (2019), no qual é apresentada a redução da densidade com a presença de HVO na composição do diesel. No estudo mencionado, o autor obteve resultados um pouco abaixo de 820,0 kg/m³ para a mistura entre o diesel com 30% de HVO. Além disto, os valores de densidade encontrados para as misturas de biodiesel convergem com os encontrados por Alptekin e colaboradores (2008), em cujo trabalho foram apresentadas misturas de diesel fóssil com 12 teores diferentes de biodiesel comercial, e a faixa de densidade ficou entre 849,0 a 854,0 kg/m³ para as composições com 30% de biodiesel. Conforme apresentado no trabalho por Alptekin (2009) o aumento do percentual de biodiesel na composição final eleva o valor da massa específica do combustível. Além disto, Fathurrahman e colaboradores (2024) durante o processo de envelhecimento de amostras de combustíveis em tanque, por um período de 6 meses, também verificaram não ter havido variação quanto ao valor de densidade durante o processo de envelhecimento das amostras.

5.6. Cor ASTM

O ensaio de cor ASTM foi realizado em todas as amostras. Conforme apresentado no gráfico da Figura 14, as amostras de tempo zero apresentaram um resultado de cor ASTM dentro da especificação do ODM.

Figura 14. Gráfico com os valores de cor ASTM das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas.



No tempo zero, a propriedade de cor ASTM apresentou maiores valores de cor (tonalidade mais escura) nas misturas contendo maiores percentuais de biodiesel, chegando ao valor limitante da especificação de 3,0 de cor ASTM para a amostra B30. As amostras com menores valores de cor ASTM (tonalidade mais clara) foram as que continham maiores percentuais de HVO (2L para as amostras H20 e H30), o ODM teve um valor intermediário de 2,5L de cor ASTM (entre 2,0 a 2,5).

Após o processo de envelhecimento dentro da estufa, todas as amostras (3, 6 e 9 semanas) tiveram acréscimo nos valores de cor ASTM, resultando numa tonalidade mais escura. Conforme apresentado no gráfico, as amostras envelhecidas de ODM puro e aquelas contendo biodiesel apresentaram valores no limite da especificação ou até mesmo superiores ao máximo permissível para a propriedade de cor ASTM. Nas amostras de HVO, somente a amostra H30 no maior período de envelhecimento (9 semanas na estufa) apresentou valores acima do limite.

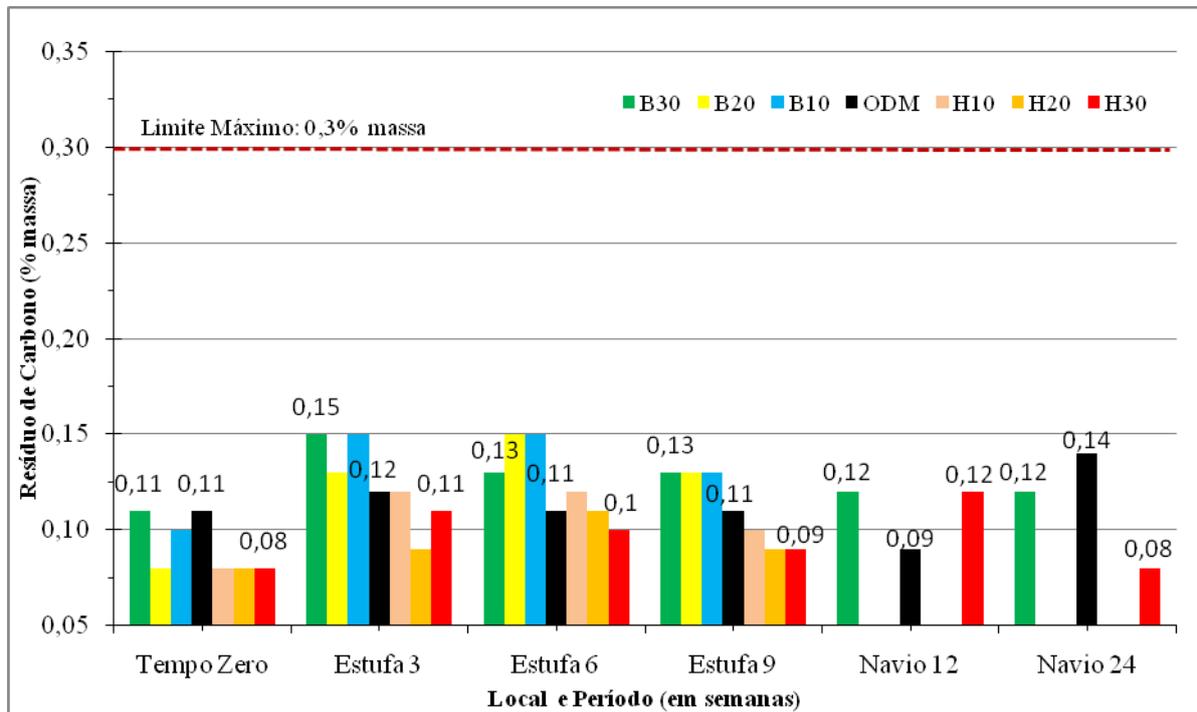
As amostras que sofreram envelhecimento natural tiveram um leve acréscimo de alteração de cor ASTM, entretanto, tais amostras apresentaram menores alterações quando comparadas com as amostras equivalentes, na condição de envelhecimento acelerado, na qual uma semana dentro da estufa equivaleria a um envelhecimento de quatro semanas em condições normais de armazenamento. As amostras armazenadas dentro do navio apresentaram um menor valor de cor ASTM se comparadas com as suas equivalentes que sofreram envelhecimento acelerado (3 semanas estufa com 12 semanas no navio, e 6 semanas na estufa com 24 semanas no navio). Ocorreu um leve acréscimo para a tonalidade mais escura nas amostras de H30 com o envelhecimento natural (entre 12 a 24 semanas) em comparação ao tempo zero. As amostras de óleo diesel e B30 não apresentaram alteração durante o envelhecimento natural. Por fim todas as amostras armazenadas dentro do navio apresentaram valor de cor ASTM dentro a faixa de especificação do óleo diesel.

Apesar de a cor ASTM ser um fator que indica uma possível degradação do combustível e ser recomendado pela resolução do ODM valor de até 3 para os combustíveis marítimos, este parâmetro não é decisivo para definir a utilização ou não do combustível. A própria Marinha do Brasil em sua norma interna de controle de qualidade de combustíveis define, desde que se cumpram procedimentos interno para controle do sistema de abastecimento de seus navios, a possibilidade de utilização de combustíveis marítimos com maiores valores de cor ASTM.

5.7. Resíduo de Carbono

A característica de resíduo de carbono é obtida através da realização da pirólise do combustível e vaporização dos produtos formados em uma atmosfera inerte, o resíduo de carbono é a quantidade de material carbonáceo, é medido em termos percentuais pela massa do resíduo em relação a massa de amostra. Tal característica se fora da especificação pode vir a ocasionar formação de depósitos no bico injetor ou na câmara de combustão do motor. A Figura 15 abaixo apresenta os valores de resíduo de carbono encontrados para as amostras.

Figura 15. Gráfico com os valores de resíduo de carbono das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas.



Todos os valores determinados foram consideravelmente inferiores ao máximo de resíduo de carbono permissível pela especificação, indicando que não existe uma presença elevada de hidrocarbonetos pesados no ODM e nos biocombustíveis estudados. Não foi possível observar nenhuma relação significativa das amostras e/ou dos envelhecimentos com os resultados de resíduo de carbono apresentados. Embora se perceba pelos resultados apresentados uma discreta tendência de aumento no resíduo de carbono nas amostras com a presença de biodiesel em comparação a amostra sem biocombustível, atingindo o percentual máximo de 0,15% em massa para a amostra B30 com 3 semanas na estufa, com o aumento do tempo de envelhecimento este valor não altera significativamente, isto vai de acordo com o trabalho apresentado por Nascimento, em 2014, que relata que a presença de biodiesel no combustível aumenta com o resíduo de carbono apresentado. Para as amostras de HVO em comparação a amostra de ODM, pode-se notar que as amostras obtiveram uma discreta redução no valor de resíduo de carbono chegando ao mínimo de 0,08% para as amostras iniciais e 0,09% para amostras que sofreram envelhecimento acelerado em 9 semanas.

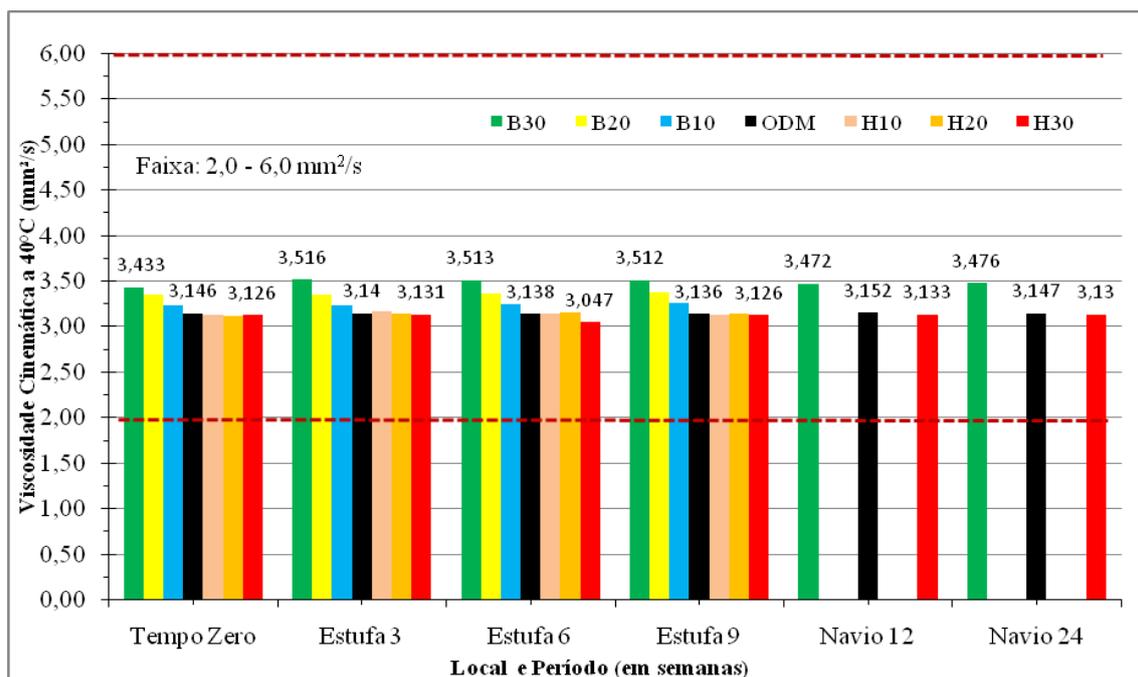
Para as amostras estocadas dentro do navio. A amostra B30 apresentou valores constantes durante o envelhecimento a bordo, muito próximo ao inicial do tempo zero. A amostra de ODM teve um aumento significativo durante o seu envelhecimento entre 12 a 24 semanas, passando de 0,09% para 0,14% de resíduo de carbono. A amostra H30 apresentou o maior valor de todas as

amostras com HVO para o tempo de 12 semanas, no qual apresentou um resultado de 0,12% de resíduo de carbono, entretanto, no tempo de 24 semanas de envelhecimento este valor caiu para 0,08% sendo este valor mais coerente com os valores apresentados pelas amostras de HVO envelhecidas dentro da estufa. Todos os valores encontrados ficam abaixo do limite máximo de 0,3% especificado para o ODM.

5.8. Viscosidade

A faixa de viscosidade cinemática a 40°C especificada para o ODM é entre 2 a 6 mm²/s. O gráfico apresentado na Figura 16 mostra os valores de viscosidade encontrados para as amostras avaliadas. Todos os resultados apresentados estão dentro da faixa permissível. A adição de biodiesel aumenta a viscosidade inicial do ODM e os valores próximos a 3,1 mm²/s de viscosidade das amostras de ODM puro passam para valores próximos de 3,5 mm²/s, com a adição de 30% de biodiesel na composição. A adição do HVO praticamente não alterou a viscosidade do combustível marítimo, indicando que este biocombustível possui maior semelhança de viscosidade com o ODM, em contrapartida, o biodiesel em contrapartida apresenta um aspecto mais viscoso em comparação ao ODM. Tais resultados apresentados são correntes com a relação dos valores iniciais apresentados nos laudos dos combustíveis, biodiesel: 4,319 mm²/s, HVO: 3,124 mm²/s e ODM: 3,162 mm²/s.

Figura 16. Gráfico com os valores de viscosidade das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas.



Além disto, o processo de envelhecimento acelerado apresentou um discreto aumento da viscosidade para as amostras com biodiesel. A viscosidade da amostra B30 em tempo zero passou de 3,433 mm²/s para 3,516 mm²/s após o envelhecimento por 3 semanas em estufa, isto é esperado em virtude da degradação do combustível e formação de peróxidos e compostos poliméricos oxidados que aumentam a viscosidade do combustível, conforme apresentado por Karavalakis (2011) em seu trabalho, no qual estudou a variação da viscosidade após o armazenamento de mistura de combustíveis com biodiesel, com diferentes antioxidantes na composição. As amostras de ODM e de HVO não apresentaram alteração de viscosidade o que sugere uma maior estabilidade destes combustíveis em comparação ao biodiesel.

5.9. Ponto de Entupimento do Filtro a Frio

A característica de ponto de entupimento a frio (PEFF) possui grande relevância, o resultado apresentado por essa análise é a temperatura mais baixa que o combustível consegue trabalhar sem que ocorra o entupimento em filtros, e equipamentos do motor a diesel. Tal propriedade é crucial em situações que o combustível precisa ser utilizado em locais de baixas temperaturas, as missões que acontecem na região Antártida são um exemplo clássico visando o meio militar naval.

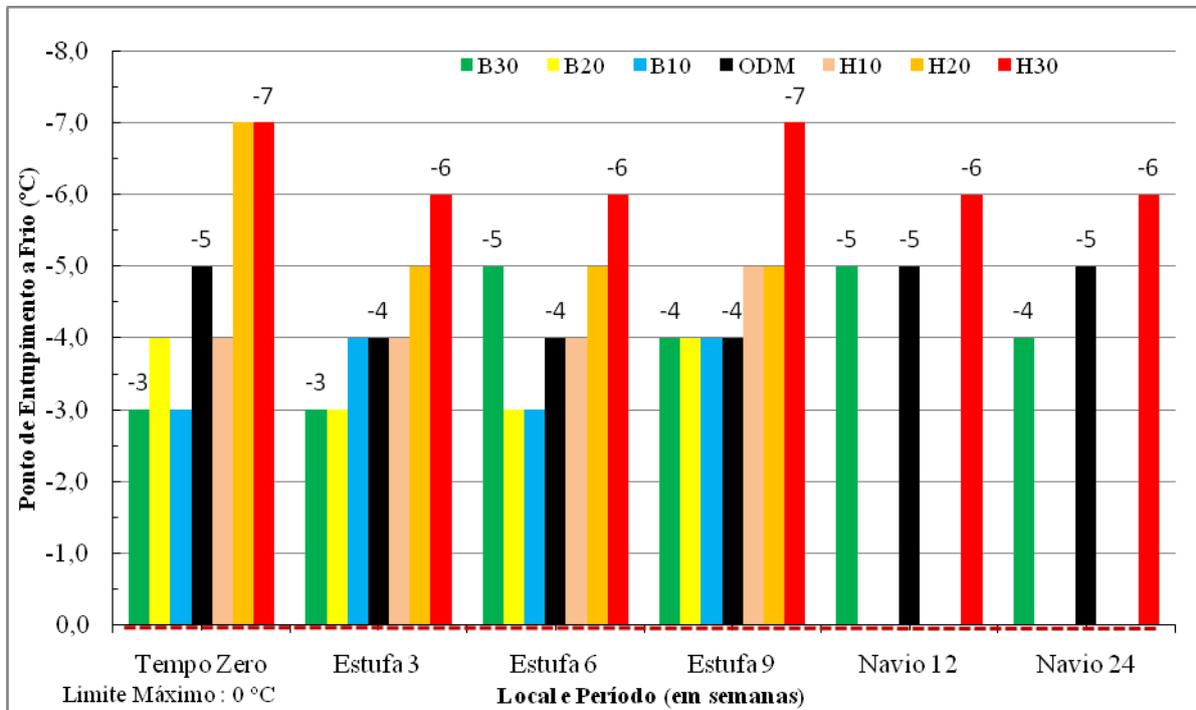
Cabe ressaltar que a resolução do ODM não prevê o ensaio de PEFF, e em seu lugar, o ponto de fluidez encontra-se como ensaio substituto, que guarda semelhança com o PEFF. Em virtude a isto foi utilizado como parâmetro de referência para essa análise o menor valor de PEFF indicado nas especificações do biodiesel e do diesel verde, sendo o valor de 0°C na condição de inverno, a temperatura mínima em que o combustível deve fluir.

De acordo com os laudos dos combustíveis, os valores iniciais de PEFF para as amostras puras de HVO e de biodiesel são respectivamente de -23°C e de 2°C, indicando um baixo valor de PEFF para o HVO e um valor um pouco acima do especificado para o biodiesel considerando-se a condição de menor limitante da especificação do biodiesel (0°C na condição do mês de julho para região sul do Brasil).

Conforme o gráfico da Figura 17, os valores de todas as misturas variaram entre -7°C a -3°C, com o ODM apresentando um valor de -4°C ou -5°C, independente do envelhecimento. A faixa

destes valores (-7°C a -3°C) está abaixo do menor limitante para as especificações do biodiesel e diesel verde (0°C em condição de inverno para a região sul do Brasil).

Figura 17. Gráfico com os valores de ponto de entupimento a frio das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas.



Através do resultado, pode ser constatado que as amostras de biodiesel obtiveram resultados menores (valores entre -3°C a -5°C), ou seja, valores mais próximos ao valor limitante em comparação ao ODM puro para o ponto de entupimento do filtro a frio. As amostras de HVO obtiveram resultados maiores (valores entre -4°C a -7°C), ou seja, mais distantes ao valor limitante de 0°C. Isto indica uma preferência por este biocombustível trabalhar em baixas temperaturas.

Entretanto, se fossem comparados os valores iniciais de PEFf das amostras puras apresentados nos laudos (biodiesel: 2°C e HVO: -23°C) com as amostras de ODM puro (-4°C a -5°C), pode ser notada uma conversão dos resultados para valores muito próximos ao do ODM puro, deste modo é possível considerar que com até 30% de biocombustível na composição não houve uma variação significativa para as amostras avaliadas.

Comparando-se os resultados com o trabalho apresentado por Bullermann (2023), existe semelhança quanto ao fato da adição de até 30% de biodiesel na composição final não ocasionar alteração nos valores base do ODM. No caso das amostras com HVO, a pesquisadora encontrou

uma discreta alteração para valores mais negativos conforme o esperado, de modo similar aos apresentados acima. Cabe ressaltar que Bullermann realizou o ensaio de ponto de fluidez ao invés de PEFF, entretanto o fator que define o valor final de ambos os ensaios acaba sendo relacionado à formação de cristais no combustível em baixas temperaturas.

5.10. FBT

O ensaio de filter blocking tendency apresenta um resultado quanto a tendência de um determinado combustível de entupimento de filtro, aplicável para combustíveis na faixa de viscosidade de 1,5 a 6 mm²/s, apesar deste ensaio não ser especificado nas resoluções dos combustíveis estudados, a característica de FBT é bastante importante, em especial nos combustíveis degradados que podem vir a ter a presença de borra e ocasionar entupimento dos equipamentos dos motores.

No teste, uma amostra de combustível de volume de 300 ml, é passada em uma vazão constante de 20 ml/min através de um meio filtrante de fibra de vidro, podendo o ensaio ser finalizado de dois modos: quando toda a amostra passa pelo filtro, e neste caso é anotada a queda de pressão no filtro (P) para ser usada na equação; ou quando ocorre uma obstrução do filtro atingindo a pressão limite de 105kPa, neste caso é anotado o volume passado da amostra (V) até o momento da interrupção do ensaio para ser usada na equação. Para a realização do cálculo de FBT, usa-se a equação (1) abaixo se for a condição de ter passado toda a quantidade de amostra, já se for quando o teste é interrompido devido ter atingido a pressão de 105 kPa antes de passar toda a amostra, usa a equação (2).

$$FBT = \sqrt{1 + \left(\frac{P}{105}\right)^2} \quad (1)$$

$$FBT = \sqrt{1 + \left(\frac{300}{v}\right)^2} \quad (2)$$

O resultado pode variar entre 1 até valores maiores de 3 unidades, onde 1 é um combustível com uma boa filtrabilidade e nos valores maiores é quando um combustível apresenta uma menor filtrabilidade. Abaixo é apresentada a Tabela 8, com os resultados encontrados neste ensaio,

apresentados com um ícone de (V) para quando o ensaio foi finalizado devido ao volume, e de (P) para os casos em que o ensaio foi finalizado em virtude da pressão.

Tabela 8. FBT das amostras de ODM, biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas.

| | ODM | B10 | B20 | B30 | H10 | H20 | H30 |
|------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Tempo Zero | 1,0 ^(v) | 2,2 ^(p) | 3,2 ^(p) | 6,1 ^(p) | 2,5 ^(p) | 2,0 ^(p) | 1,0 ^(v) |
| Estufa 3S | 1,8 ^(p) | 10,1 ^(p) | 10,1 ^(p) | 10,1 ^(p) | 2,7 ^(p) | 1,0 ^(v) | 1,0 ^(v) |
| Estufa 6S | 5,1 ^(p) | 1,1 ^(v) | 1,0 ^(v) | 1,0 ^(v) | 1,1 ^(v) | 1,9 ^(p) | 1,0 ^(v) |
| Estufa 9S | 3,9 ^(p) | 1,0 ^(v) | 6,1 ^(p) | 3,5 ^(p) | 1,2 ^(v) | 1,1 ^(v) | 4,4 ^(p) |
| Navio 12S | 2,5 ^(p) | - | - | 5,1 ^(p) | - | - | 2,5 ^(p) |
| Navio 24S | 2,5 ^(p) | - | - | 10,1 ^(p) | - | - | 3,2 ^(p) |

As amostras iniciais no tempo zero apresentaram uma tendência de um maior valor de FBT de acordo com o aumento do percentual de biodiesel nas amostras, indicando uma menor filtrabilidade para as amostras com maiores teores de biodiesel. No primeiro envelhecimento acelerado na estufa, por 3 semanas, essa tendência se mostrou mais perceptível, chegando a um valor de FBT acima de 10 unidades para todas as amostras de biodiesel. Em contrapartida, neste mesmo período de envelhecimento as amostras de ODM e HVO apresentaram valor de FBT próximo ao mínimo, se mantendo praticamente constante com os valores iniciais, indicando que estes combustíveis apresentam boa capacidade de fluência e que não houve presença de borra nestes combustíveis.

Para as amostras envelhecidas por 6 semanas na estufa, ocorreu uma inversão dos resultados entre as amostras de ODM e de biodiesel, neste período de envelhecimento as amostras de biodiesel de todas as proporções apresentaram um resultado de FBT próximo ao mínimo, de modo que este resultado destoou dos restantes e da expectativa. A amostra de ODM apresentou um acréscimo no valor de FBT, chegando acima de 5 de FBT, possivelmente devido aos efeitos do envelhecimento acelerado neste combustível. As amostras de HVO se mantiveram com valor praticamente constante próximo ao valor mínimo de FBT, indicando uma ótima condição destas amostras em fluir mesmo após 6 semanas de envelhecimento na estufa.

Ainda avaliando os resultados de envelhecimento de 6 semanas na estufa, em especial no quesito do fato das amostras de biodiesel apresentaram valores inferiores de FBT, comparando-se

esta análise de FBT com outras análises que serão apresentadas posteriormente (número de acidez e estabilidade oxidativa), nas quais é esperado que as amostras apresentem alteração com a degradação do combustível, estas análises apresentarão as características físico-químicas das amostras com 6 semanas de envelhecimento com resultados inferiores em comparação as amostras envelhecidas por um menor período (3 semanas ou no tempo zero), o que descarta assim a possibilidade de não ter ocorrido envelhecimento nestas amostras.

Para as amostras com o maior período de envelhecimento dentro da estufa (9 semanas), as amostras de biodiesel de 20% e 30% e ODM foram as que apresentaram a menor filtrabilidade. E pela primeira vez, uma amostra contendo HVO (amostra: H30) apresentou um valor alto de 4,4 de FBT, com o ensaio encerrado devido a pressão máxima limite atingida.

Para as amostras que sofreram envelhecimento natural, pode-se perceber para o tempo de 12 semanas, um maior valor de FBT para o biodiesel, apresentando assim uma maior tendência a formação de borra, e valores menores para o HVO e ODM, de modo a ser correlacionado o pior resultado para o biodiesel com o apresentado no tempo de ensaio acelerado de 3 semanas. Com o envelhecimento por 24 semanas, ocorreu um aumento de FBT em especial para a amostra B30, sendo que ela atinge um valor de 10,1 FBT. Além disto, todas as amostras envelhecidas no navio tiveram o ensaio interrompido em virtude de ter sido atingido a pressão máxima.

Os resultados encontrados se assemelham bastante com os encontrados por Souza (2024). No trabalho de Souza foi apresentado que as amostras com um maior percentual de biodiesel possuem uma menor filtrabilidade, em virtude da formação de produtos de oxidação macromoleculares procedentes da degradação do biodiesel presente no combustível. Além disto, foi observado que o HVO favoreceu a filtrabilidade das amostras, de modo a indicar uma menor degradação deste biocombustível em comparação ao biodiesel após ambos terem sido envelhecidos em uma estufa de modo similar ao que foi realizado neste trabalho. Por fim, cabe notar que os resultados apresentados por Souza, que teve como objeto de estudo misturas de diesel rodoviário com biodiesel de três fontes distantes, e de uma mistura ternária contendo HVO e biodiesel em sua composição, também apresentaram alguns pontos com valores de FBT fora dos previstos para as análises do biodiesel.

O resultado de FBT é importante para avaliar a tendência para a formação de borra no combustível, um combustível com borra pode vir a ocasionar entupimento dos bicos injetores e má

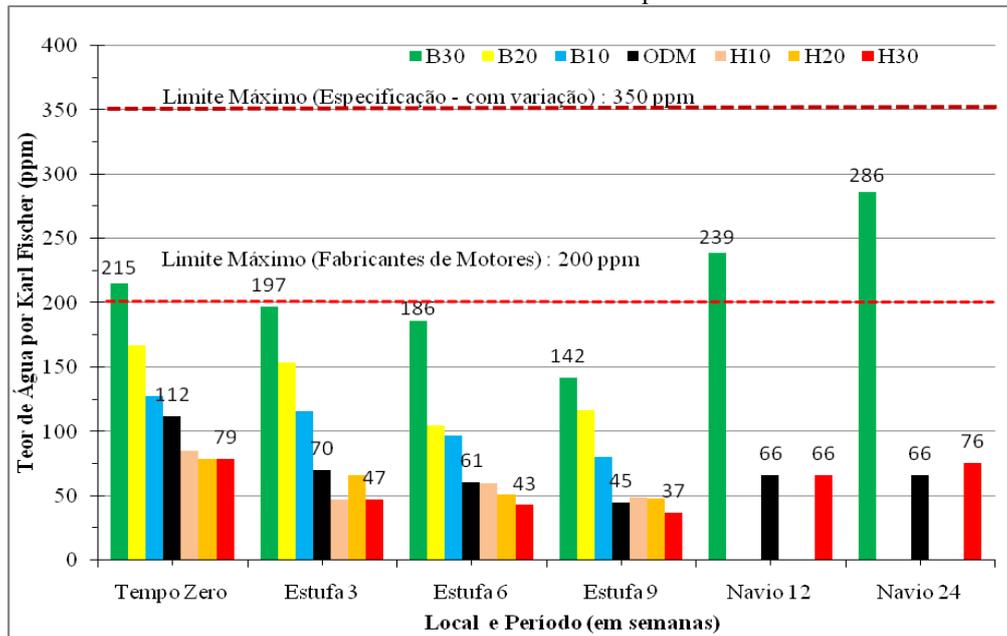
combustão no motor. Apesar de existirem alguns resultados fora da curva, pode ser observada uma tendência de maiores valores de FBT para o biodiesel e valores praticamente nulo para o HVO.

5.11. Teor de Água por Karl Fischer

O teor de água é uma das propriedades de maior relevância a ser avaliado, a presença de água em um combustível é um fator que favorece o crescimento microbiana na interface entre o combustível e a água acumulada no tanque de armazenamento, podendo vir a formar borra neste combustível, e provocar em entupimentos de equipamentos do motor, corrosão e desgaste prematuro e danos aos motores. O método para quantificar a água foi por titulação de Karl Fischer, ASTM D6304, tal método encontra-se como recomendado para as especificações do diesel verde e do biodiesel.

A resolução do óleo diesel marítimo não apresenta valor limite para o teor de água, entretanto manuais de fabricantes de motores como MTU, MAN, Caterpillar e Wärtsilä recomendam um máximo de 200 ppm ou 0,02% em volume de água, tais valores estão também descrito como limite na resolução do diesel verde e biodiesel. Sendo que a Resolução ANP nº 920 que especifica as propriedades do biodiesel, cita em seu artigo 10: “Será admitida variação do resultado da característica teor de água em relação ao limite especificado no Anexo, de 50 mg/kg para o produtor de biodiesel e de 150 mg/kg para os agentes econômicos autorizados a realizar a mistura óleo diesel A e biodiesel, nos termos do parágrafo único do art. 1º”. Com isto, no biodiesel admite-se ainda uma variação de até 150 ppm acima em relação ao limite de 200 ppm para a realização da mistura com o óleo diesel A e biodiesel, desta forma sendo aceito o valor de até 350 ppm. O gráfico na Figura 18 abaixo apresenta os valores determinados de teor de água por Karl Fischer para todas as amostras.

Figura 18. Gráfico com os valores de teor de água por Karl Fischer das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas.



Foi observado que o valor de teor de água ultrapassou ao limite máximo recomendado pelos fabricantes de motores para as amostras com maiores concentração de biodiesel desde o tempo zero, com o envelhecimento acelerado realizado dentro da estufa as amostras com o passar do tempo vieram a perder a água livre de sua composição, por exemplo, a amostra de 30% de biodiesel veio a diminuir a água livre na sua composição inicial de 215 ppm para um valor de 142 ppm após 9 semanas de envelhecimento dentro da estufa. Neste caso o envelhecimento dentro de frascos em uma estufa com temperatura constante de 43°C favoreceu a perda de água livre e o fator higroscópico do biodiesel foi amenizado.

Para as amostras de biodiesel armazenadas a bordo foi observado um comportamento inverso em comparação a estufa, que é a que apresenta o maior valor do teor de água, atingindo o valor de 239 ppm para 12 semanas de ensaio, e de 286 ppm para 24 semanas de ensaio. Tal resultado está de acordo com o esperado indicando um maior caráter higroscópico do biodiesel em comparação ao ODM e HVO, devido a sua composição química com a presença de átomos de oxigênio, ainda assim estes valores apesar de estarem fora do recomendo pelos fabricantes dos motores marítimos, encontram-se dentro da especificação do biodiesel. Adicionalmente, com o objetivo de avaliar a condição de umidade local (navio) onde as amostras ficaram em exposição natural foi utilizado um termohigrômetro para medição da umidade local a cada 6 horas, as Figuras: 19 e 20 apresentam respectivamente os gráficos no período entre 12 de junho a 04 de setembro de

2024 (primeiras 12 semanas) e de 04 de setembro a 27 de novembro de 2024 (entre a 12 e 24 semanas).

Figura 19. Gráfico da umidade relativa do ar no local próximo ao tanque de armazenamento de combustível do NPAGurupá, entre o período de 12 de julho e 04 de setembro de 2024.

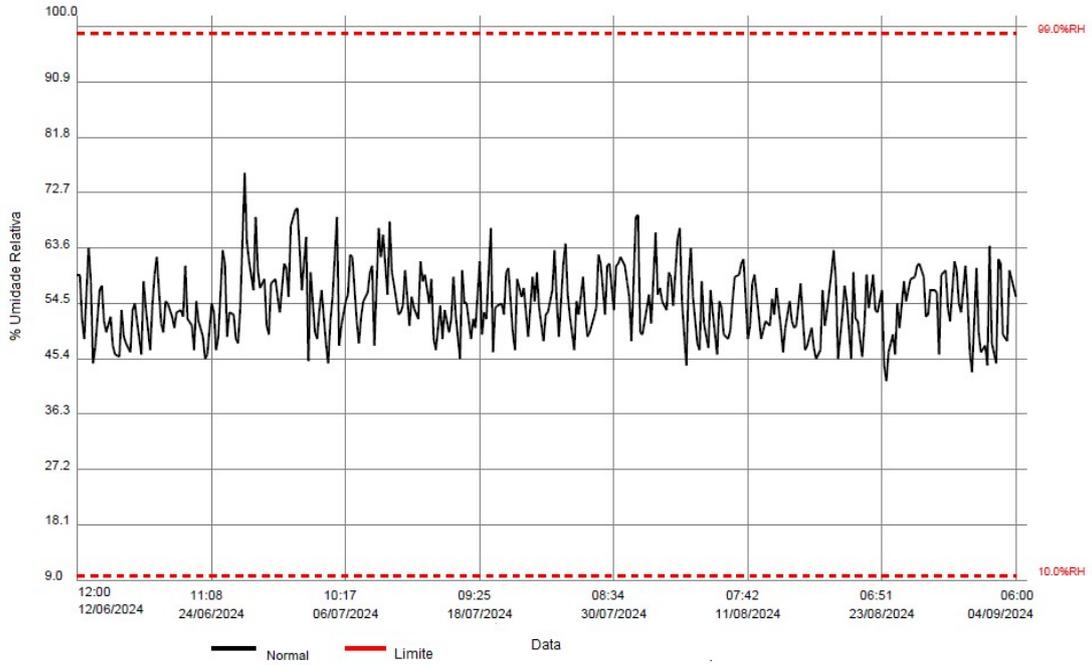
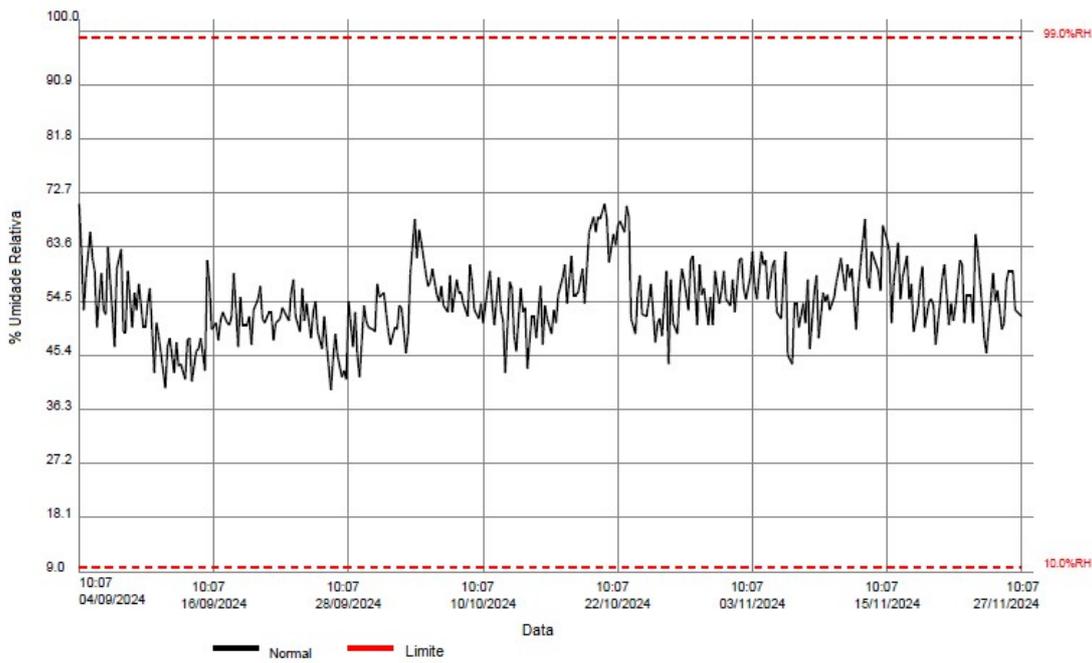


Figura 20. Gráfico da umidade relativa do ar no local próximo ao tanque de armazenamento de combustível do NPAGurupá, entre o período de 04 de setembro e 27 de novembro de 2024.



Conforme apresentado nos gráficos, a variação de umidade no local onde as amostras foram expostas ficou entre a média de 54,7% de umidade relativa, tais valores de umidade sugerem que o local não se encontrava com um alto teor de umidade conforme expectativa prévia. Além disto, apesar das amostras de biodiesel terem alcançado o limite máximo permitido do teor de água no tempo de estocagem, tais valores ainda estão dentro do recomendado e os resultados não possuíram uma grande discrepância dos valores analisados para o teor de água do ODM e HVO, levando-se em consideração o tempo de exposição considerável de 24 semanas. Fathurrahman e colaboradores (2024) obtiveram resultados mais significativos quanto ao teor de água, de forma a confirmar o caráter higroscópico do biodiesel. Em seu trabalho as amostras com biodiesel de 30 e 40% de composição, e de composição ternária contendo 10% de HVO e 30% de biodiesel apresentaram inicialmente resultados próximos ao encontrados acima, na faixa de 150 a 200 ppm de teor de água, porém após 6 meses de armazenamento todas as amostras apresentaram resultados entre 320 (amostras B30) a 380 ppm (amostra B40) de teor de água, confirmando a característica higroscópica do biodiesel.

Dentre as possíveis causas para os resultados de teor de água das amostras estocadas no navio de biodiesel não atingirem valores de teor de água mais elevados e próximos a do trabalho de Fathurrahman, levanta-se como uma primeira hipótese, o efeito de algum aditivo ao biodiesel que atuou para diminuir o caráter higroscópico, o próprio TBHQ indicado na composição do biodiesel que possui como função ser um antioxidante, porém se espera que com o retardo da oxidação do combustível, exista uma menor presença de radicais livres no combustível, de modo a frear as interações entre radicais livres com o vapor da água presente na atmosfera.

Outra hipótese é referente à eficiência do método de armazenamento que foi proposto, no qual haviam limitações previstas quanto algumas variáveis as quais os combustíveis armazenados em tanques estão suscetíveis e que o ensaio não iria englobar como:

- Variável sobre o fluxo de entrada e saída dos combustíveis nos tanques, que acontece nas ocasiões de uso do combustível para alimentação do motor, recebimento de nova batelada de combustível e realização de manobras de transferências de combustível entre os tanques de bordo. Além das condições de banda durante o navegar da embarcação;

- Variável sobre os resquícios de combustíveis antigos já presentes nos fundos dos tanques que se encontram na região não aspirável;

- Variável sobre o contato do combustível com possíveis contaminantes dentro do tanque, como a presença de pontos de corrosão; e

- Variável sobre as diferenças de temperaturas da água do mar que ocorrem entre o período do dia e da noite, o qual o casco encontra-se suscetível, e conseqüentemente as regiões inferiores dos tanques que compõe o casco também, afetando diretamente a temperatura do combustível armazenado no tanque, além de ocasionar o favorecimento da condensação de vapores da água presente na atmosfera dentro dos tanques.

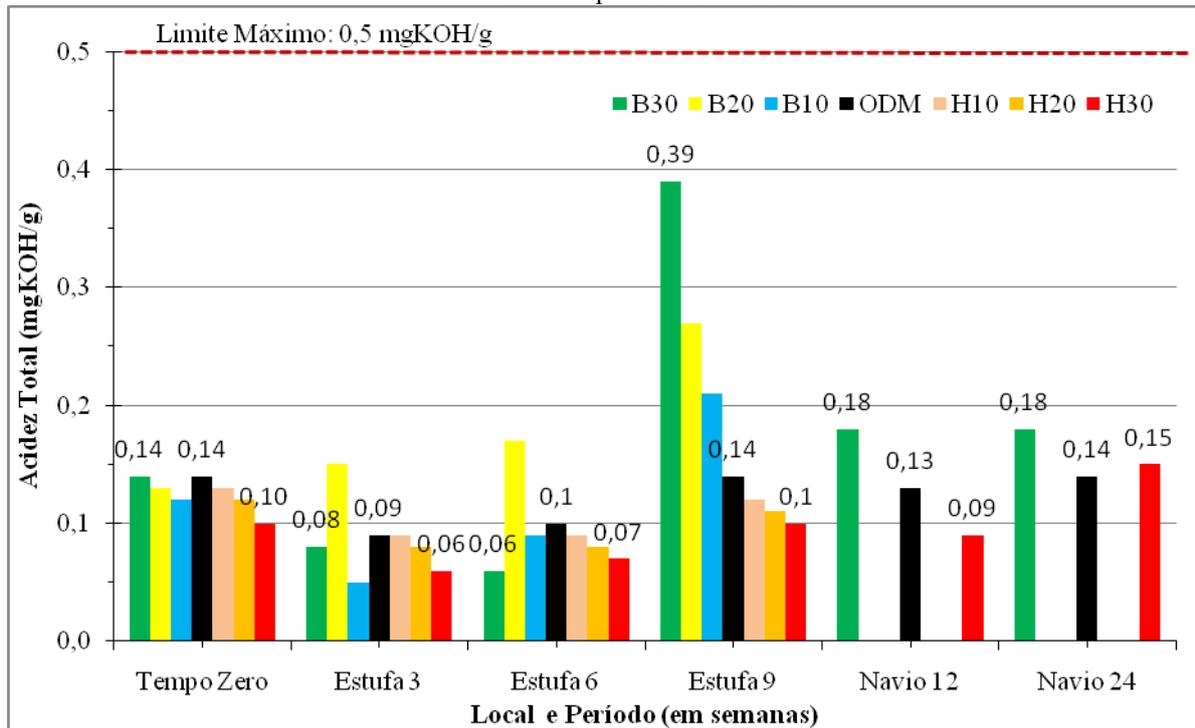
Entretanto, nesta hipótese quanto a eficiência do método sugere-se que a causa tenha sido o pequeno tamanho do diâmetro do cano (3/16 pol.), que pode vir a ter dificultado que houvesse uma troca de ar considerável entre a atmosfera externa com o interior do recipiente de vidro onde foram armazenadas as amostras, de modo que podem ter sido prejudicados o contato a atmosfera do navio com as amostras armazenadas nos frascos.

Uma última hipótese, para os resultados não atingirem os valores encontrados por Fathurrahman, é referente a baixa umidade local que se apresentou o compartimento no qual as amostras foram armazenadas, a média de umidade durante o período foi de 54,7% de umidade relativa, enquanto no trabalho de Fathurrahman foi relatado que a média da umidade relativa foi de 78% nos locais dos tanques de armazenamento aonde as amostras foram dispostas.

5.12. Número de Acidez

O número de acidez para o óleo diesel marítimo possui o valor de 0,5 mgKOH/g como valor máximo permissível de acordo com a resolução do ODM, valor equivalente para a especificação do diesel verde, entretanto a especificação do biodiesel permite um valor máximo de 0,3 mgKOH/g. A Figura 21 abaixo apresenta o gráfico com os valores de número de acidez determinado para todas as amostras.

Figura 21. Gráfico com os valores de número de acidez das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas.



No gráfico é demarcado como limitante o valor de 0,5 mgKOH/g, neste caso todas as amostras ficaram dentro da faixa, entretanto se for utilizado como referência o valor do diesel verde de 0,3 mgKOH/g como limitante, a amostra B30 de 9 semanas na estufa alcançou maiores valores, chegando ao valor de 0,39 indicando um valor próximo ao valor máximo da especificação do ODM e do biodiesel que é 0,5 mgKOH/g. Dentre todas as amostras de envelhecimento acelerado nota-se uma tendência de aumento do número de acidez com o envelhecimento, o que era esperado que acontecesse, pois dentre os produtos de degradação do combustível estão macromoléculas de caráter ácido, as maiores elevações nos valores ocorrem para todas as amostras de biodiesel no envelhecimento acelerado por 9 semanas, estas amostras foram as únicas que alcançaram valores acima de 0,2 mgKOH/g, chegando até próximo de 0,4 mgKOH/g para a amostra de maior concentração de biodiesel. Tal resultado consegue ser bem representativo com o descrito por Pullen (2012) no seu estudo sobre a degradação do biodiesel, que cita que o processo degradativo do combustível ocorre de modo lento, porém a partir de certo momento, de modo brusco, a degradação acontece rapidamente, fazendo com que as propriedades do combustível saiam da especificação em um curto período.

Para as amostras envelhecidas dentro do navio, as amostras contendo biodiesel (B30), com 12 semanas de ensaio, foram as que apresentaram os maiores valores de número de acidez (0,18), indicando uma maior concentração de produtos de oxidação ácidos presentes nestas amostras em comparação com as amostras de ODM e as de 30% de HVO. Outro fator observado, é que não houve acréscimo quanto ao número de acidez entre o período de 12 a 24 semanas para as amostras B30, para as amostras de ODM e H30 entre 12 a 24 semanas houve um aumento na quantidade de produtos ácidos presentes, entretanto ainda assim não atingindo o mesmo valor das amostras contendo biodiesel. Fathurrahman e colaboradores (2024) obtiveram valores próximos para as suas amostras que ficaram em armazenadas por 6 meses em tanques de combustíveis, não obtendo consideráveis variações por este período quanto ao número de acidez das amostras. Por exemplo, a amostra B30 avaliada por Fathurrahman iniciou com valores de 0,09 mgKOH/g para número de acidez, e após 6 meses de exposição em tanques em uma região costeira da Indonésia o resultado foi de 0,18 mgKOH/g.

Por fim, nota-se que o número de acidez atingiu maiores valores para as amostras que foram submetidas ao envelhecimento natural, se comparado com as amostras que foram submetidas ao envelhecimento acelerado em um período correlacionado entre os envelhecimentos (uma semana em exposição na estufa = quatro semanas em exposição natural, conforme descrito na norma ASTM D4625). Indicando que houve uma maior formação de produtos de oxidação ácidos para as amostras que ficaram expostas dentro do navio. As amostras de biodiesel envelhecidas por 9 semanas na estufa apresentaram os maiores valores de um modo geral, e estas não possuíam amostras correlacionadas dentro do navio, no qual o tempo de armazenamento seria de 36 semanas.

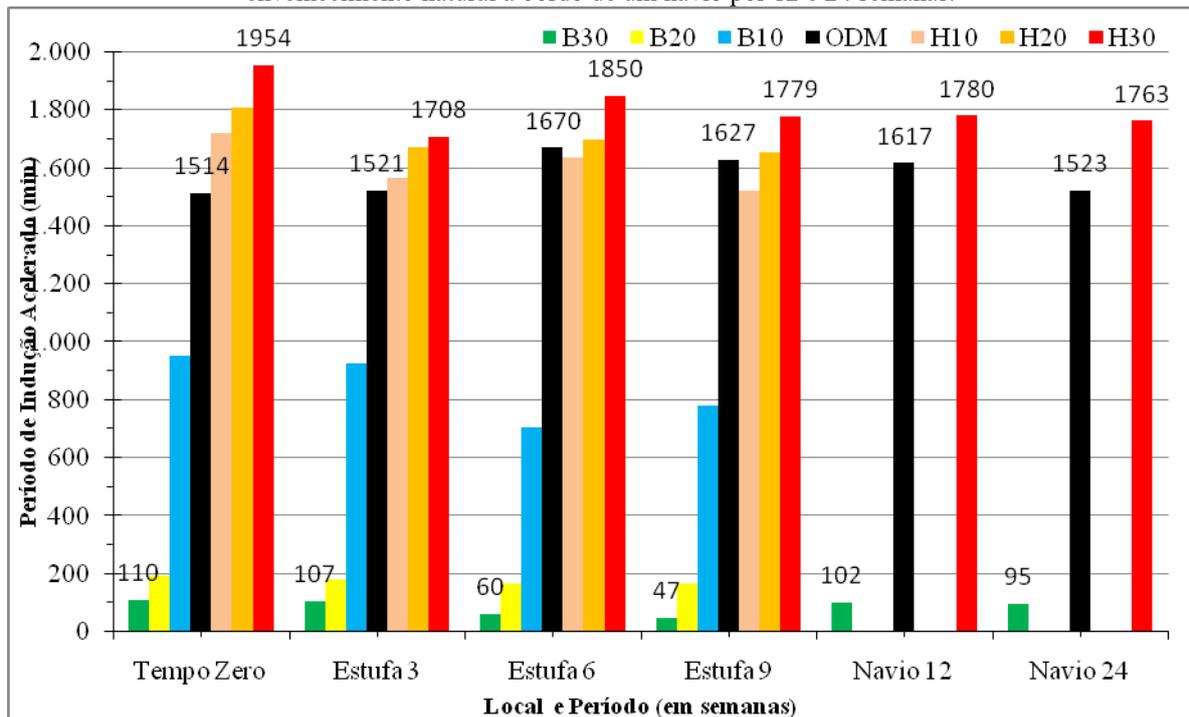
5.13. RapidOxy

A estabilidade oxidativa foi avaliada por meio do método de RapidOxy ou PetroOxy, de acordo a norma ASTM D 7545, o resultado é apresentado em minutos, indicado pelo momento em que ocorre uma queda repentina de 10% da pressão em relação à pressão máximo do teste, de modo que quanto maior o período em minutos, maior será a característica de estabilidade oxidativa deste combustível. Apesar das normas do ODM e diesel verde preconizarem a relação deste ensaio pelos métodos da ASTM D2274 ou D5304, os quais apresentam como resposta a quantidade de insolúveis nas amostras após executado o teste. Tal ensaio torna-se mais custoso, por isto foi escolhido como método de estabilidade oxidativa o RapidOxy, entretanto tal ensaio não possui um

limite definido em especificação para o enquadramento das amostras, neste caso foi optado por realizar uma avaliação comparativa entre os resultados obtidos.

Na Figura 22 abaixo são apresentados os gráficos com os valores encontrados para estabilidade oxidativa de todas as amostras avaliadas.

Figura 22. Gráfico com os valores de período de indução acelerado (RapidOxy) das amostras de ODM puro e misturado com biodiesel e HVO, para as condições de tempo zero, envelhecimento acelerado na estufa por 3, 6 e 9 semanas, e envelhecimento natural a bordo de um navio por 12 e 24 semanas.



Inicialmente, pode ser observada uma tendência do biodiesel em reduzir consideravelmente a estabilidade oxidativa das amostras, a amostra no tempo zero de ODM puro apresentou uma estabilidade de 1514 minutos. Com a adição da quantidade mínima de biodiesel (B10) houve um decréscimo considerável de 37% chegando ao valor de 954 minutos. Para a amostra B20, essa queda percentual foi ainda maior, chegando a aproximadamente 88% abaixo do valor da amostra pura inicial de ODM, apresentando um valor de 191 minutos. Finalmente, com 30% de biodiesel, o ensaio foi finalizado no tempo de 110 minutos. Estes resultados do biodiesel foram abaixo do esperado, visto que apesar da maior tendência do biodiesel em ser degradar mais rapidamente e existir uma expectativa de menores valores para estabilidade oxidativa deste biocombustível, os valores encontrados obtiveram uma queda muito progressiva, apesar de o biodiesel utilizado possuir antioxidante.

Com o envelhecimento acelerado das amostras pode-se notar que não ocorreram grandes alterações dos resultados para as amostras de ODM e as misturadas com biodiesel e HVO. Os resultados com 20 e 30% de biodiesel continuaram com uma estabilidade oxidativa consideravelmente abaixo das outras amostras, as amostras com maiores percentuais de HVO apresentaram resultados superiores conforme o aumento de HVO na composição, indicando uma alta estabilidade oxidativa do HVO, como era esperado. Os resultados das amostras com 30% de HVO se mantiveram num patamar elevado, e superiores aos das amostras de ODM, mesmo após 9 semanas das amostras envelhecidas na estufa.

As amostras que sofreram envelhecimento natural no navio de 12 e 24 semanas apresentaram resultados praticamente idênticos das amostras envelhecidas na estufa. Podendo perceber na Figura 22 uma grande diferença entre os valores finais das amostras com 30% de biocombustíveis. A amostra B30, com período de envelhecimento de 24 semanas em exposição dentro do navio, apresentou um resultado de 95 minutos antes de finalizar o ensaio de RapidOxy, enquanto que a amostra H30 apresentou um resultado de 1763 minutos até acusar o momento de finalização do ensaio.

Fathurrahman (2024) em seu trabalho descreveu as amostras de biodiesel estudadas (biodiesel 30 e 40%, e uma amostra ternária: biodiesel 30%, HVO 10% e diesel) analisadas após seis meses de envelhecimentos em exposição natural em tanques de armazenamento como aprovadas em seu critério de aceitação, o qual foi de 100 minutos de ensaio para o método RapidOxy, desde forma os valores estão muito próximos aos encontrados para a amostra de 30% de biodiesel de Fathurrahman. Entretanto Fathurrahman finalizou seu ensaio com o tempo de 100 minutos, não deixando chegar ao exato momento que ocorre uma queda brusca de pressão no recipiente de 10% em relação à pressão máximo do teste. Desta forma, a avaliação comparativa quanto a presença de HVO (em substituição ao biodiesel) na composição do combustível, não foi possível observar comparativamente com o estudo realizado por Fathurrahman. Em contrapartida, Souza e colaboradores (2024) em seu trabalho conseguiram demonstrar que a presença de HVO contribui positivamente na composição de suas amostras, apresentados maiores valores para o ensaio de RapidOxy realizado em suas amostras com a composição ternária contendo HVO, em comparação as amostras que continham só biodiesel, com isto pode ser observada que a substituição do HVO no lugar do biodiesel contribuiu positivamente para a estabilidade oxidativa do combustível, de modo análogo ao que foi observado neste trabalho por meio dos resultados apresentados no gráfico acima.

6. CONCLUSÕES

Foram estudadas e comparadas as propriedades físico-químicas das misturas entre os biocombustíveis e o óleo diesel marítimo.

Os ensaios de percentual de enxofre e massa específica mostraram a influência direta da presença de biocombustível na composição das misturas.

As amostras de biodiesel envelhecidas dentro da estufa apresentaram um leve aumento na viscosidade, possivelmente devido ao processo de oxidação destas amostras.

Os ensaios de PEFF e FBT, em geral, apresentaram os piores desempenhos para as amostras contendo biodiesel.

As amostras de biodiesel envelhecidas dentro do navio tiveram percentualmente os maiores acréscimo do valor de teor de água, apresentando um valor acima do limite de acordo com recomendações dos fabricantes de motores marítimos.

As amostras de biodiesel, após 9 semanas de envelhecimento estufa, apresentaram maiores valores de número de acidez, chegando próximo ao valor limite acordo a especificação.

Os ensaios de estabilidade oxidativa apresentaram os melhores resultados para as amostras de HVO. As amostras de biodiesel apresentaram resultados bastante inferiores em comparação ao ODM e HVO.

Conclui-se neste estudo que a presença de HVO na composição do ODM contribuiu para melhorar os resultados das propriedades físico-químicas, durante os processos de envelhecimentos. Em contrapartida, a presença de biodiesel presente na composição do ODM contribuiu para piorar os resultados das propriedades físico-químicas, durante os processos de envelhecimentos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se os seguintes temas para trabalhos futuros desta pesquisa:

- Aumentar o período de armazenamento das amostras de combustíveis estocadas, tanto para a situação de envelhecimento acelerado dentro da estufa, como para a situação de envelhecimento natural a bordo de um navio.
- Realizar a estocagem das amostras, aumentando o tamanho dos recipientes para armazenamento dos combustíveis e o diâmetro do suspiro, de modo a possibilitar que haja uma maior troca de ar e umidade entre o lado de fora e o de dentro do recipiente.
- Realizar o método de simulação da atmosfera marítima descrito por Bullermann, no qual é adicionado 1% de volume de água em todas as amostras de combustíveis para simulação da atmosfera marítima. Além de ser realizada uma avaliação quanto à corrosividade das amostras de combustíveis envelhecidos na estufa, utilizando-se de um corpo de prova de ferro mergulhado dentro das amostras de combustíveis.
- Estudar as propriedades físico-químicas para um aumento de concentração de biocombustível para 50%. Além de serem avaliados os biocombustíveis em seu estado puro após envelhecimento.
- Realizar uma mistura ternária: óleo diesel marítimo, biodiesel e HVO.
- Realizar ensaios complementares das características apresentadas na especificação do óleo diesel marítimo, dentre essas características estão a de lubricidade e a de estabilidade à oxidação de acordo com a norma ASTM D2274 ou D5304.

8. REFERÊNCIAS

AATOLA, H. et al. Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: trade-off between NO_x, Particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine. **SAE paper 2008-01-2500**, 2008.

ABNT. ABNT NBR 11349 - **Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fluidez**. ABNT Coleção, 2009.

ABNT. ABNT NBR 14598 - **Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens**. ABNT Coleção, 2012.

ABNT. ABNT NBR 7148 - **Produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro**. ABNT Coleção, 2013.

ABNT. ABNT NBR 14448 - **Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel - Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrico**. ABNT Coleção, 2013.

ABNT. ABNT NBR 10441 - **Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica**. ABNT Coleção, 2024.

ABNT. ABNT NBR 14483 - **Produtos de petróleo - Determinação da cor - Método do colorímetro ASTM**. ABNT Coleção, 2015.

ABNT. ABNT NBR 14747 - **Óleo diesel - Determinação da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio**. ABNT Coleção, 2024.

ABNT. ABNT NBR 14747 - **Combustíveis destilados - Índice de cetano calculado pela equação de quatro variáveis**. ABNT Coleção, 2024.

ABNT. ABNT NBR 14954 - **Combustível destilado - Determinação da aparência**. ABNT Coleção, 2021.

AGÊNCIA CÂMARA NOTÍCIAS. Entra em vigor a "Lei do Combustível do Futuro". Disponível em: <[https:// https://www.camara.leg.br/noticias/1101627-entra-em-vigor-a-lei-do-combustivel-do-futuro/](https://www.camara.leg.br/noticias/1101627-entra-em-vigor-a-lei-do-combustivel-do-futuro/)>. Acesso em: 21 fev. 2025.

ALBUQUERQUE, N. et al. Rotas Tecnológicas para produção de combustíveis para aviação. **1º Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para aviação**. ANP - EMBRAER, 2019.

ALPTEKIN, E. et al. Determination of the density and the viscosities of biodiesel - diesel fuel blends. **Renewable Energy**, 33 (2008) 2623– 2630, 2009.

ALPTEKIN, E. et al. Characterization of the key fuel properties of methylester-diesel fuel blends. **Fuel**, v. 88, p.75-80, 2009.

AMEEN, M. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, n. August, p. 1072–1088, 2017.

AMPAH, J. D. et al. Reviewing two decades of cleaner alternative marine fuels: Towards IMO's decarbonization of the maritime transport sector. **Journal of Cleaner Production**. 320, 2021.

ANP. **ANP Resolução nº 807, de 23 de janeiro de 2020**. 2020.

ANP. **ANP Resolução nº 842, de 15 de maio de 2021**. 2021.

ANP. **ANP Resolução nº 903, de 18 de novembro de 2022**. 2022.

ANP. **ANP Resolução nº 920, de 04 de abril de 2023**. 2023.

ASHRAFI, M. et al. Toward a harmonization of sustainability criteria for alternative marine fuels. **Maritime Transport Research**, v. 3 2022.

ASTM. **ASTM D6304 - Standard Test Method For Determination Of Water In Petroleum Products, Lubricating Oils, And Additives By Coulometric Karl Fischer Titration**, ASTM International, 2016.

ASTM. ASTM D1500 - **Standard Practice for Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale)**, ASTM International, 2017.

ASTM. ASTM D6371 - **Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels**, ASTM International, 2017.

ASTM. ASTM D1298 - **Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method**, ASTM International, 2017.

ASTM. ASTM D664 - **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**, ASTM International, 2018.

ASTM. ASTM D874 - **Standard Test Method for Sulfated Ash From Lubricating Oils And Additives**, ASTM International, 2018.

ASTM. ASTM D524 - **Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products**, ASTM International, 2019.

ASTM. ASTM D2274 - **Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)**, ASTM International, 2019.

ASTM. ASTM D7545 - **Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels - Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)**, ASTM International, 2019.

ASTM. ASTM D482 - **Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)**, ASTM International, 2019.

ASTM. ASTM D2274 - **Standard Test Method for Ash from Petroleum Products**, ASTM International, 2019.

ASTM. ASTM D93 - **Standard Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester**, ASTM International, 2020.

ASTM. ASTM D2068 – **Standard Test Method for Determining Filter Blocking Tendency**, ASTM International, 2020.

ASTM. ASTM D5304 - **Standard Test Method for Assessing Middle Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure**, ASTM International, 2020.

ASTM. ASTM D4530 - **Standard Test Method for for Determination of Carbon Residue (Micro Method)**, ASTM International, 2020.

ASTM. ASTM D4625 - **Standard Test Method for Middle Distillate Fuel Storage Stability at 43 °C (110 °F)**, ASTM International, 2021.

ASTM. ASTM D4737 - **Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation**, ASTM International, 2021.

ASTM. ASTM D4294 - **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry**, ASTM International, 2021.

ASTM. ASTM D97 - **Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Proucts**, ASTM International, 2022.

ASTM. ASTM D6079 - **Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR)**, ASTM International, 2022.

ASTM. ASTM D4052 - **Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter**, ASTM International, 2022.

ASTM. ASTM D445 - **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)**, ASTM International, 2023.

ASTM. ASTM D95 - **Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation**, ASTM International, 2023.

ASTM. ASTM D189 - **Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products**, ASTM International, 2024.

BELL, D. A. **Coal Gasification and Its Applications – Substitute Natural Gas and Fischer-Tropsch Synthesis**, p. 373-391, 2011.

BHAN, O. K. et al. Storage stability of marine diesel fuels. **Fuel**, 66 (9), 1200-1214, 1987.

BIERNAT, Krzysztof. **Livro: Storage Stability of Fuels**. Intechopen, 2015.

BILGILI, L. A systematic review on the acceptance of alternative marine fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 182, 2023.

BRASIL. Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos, **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. 2005.

BULLERMANN, J. et al. Comparison of fuel properties of alternative drop-in fuels with standard marine diesel and the effects of their blends. **Fuel**, 357, 129937, 2023.

CARVALHO, M. S. et al. In situ generated palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids: a versatile medium for an efficient and selective partial biodiesel hydrogenation. **Catal. Sci. Technol.**, 1, 480-488, 2011.

CHAMBERS, A. M. et al. The Great Green Fleet The U. S. Navy and Fossil-Fuel Alternatives, **Naval War College Newport RI**, vol. 64, n 3, 2011.

CHATELAIN, K. et al. Structure-Reactivity Relationships in Fuel Stability: Experimental and Kinetic Modeling Study of Isoparaffin Autoxidation. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 9, p. 9415–9426, 2018.

CLEAN FUELS ALLIANCE AMERICA. **Clean Fuels Highlights Biodiesel and Renewable Diesel Role in California's GHG Drop**. Disponível em: <<https://cleanfuels.org/clean-fuels-highlights-biodiesel-and-renewable-diesel-role-in-californias-ghg-drop/>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

COELHO, R. L. On the concept of energy: how understanding its history can improve physics teaching. **Science and Education**, v. 19, p. 91-113, 2007.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

CORONADO, C. R. et al. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian Market. **Fuel Processing Technology**, 90 (2009) 204-211, 2009.

DIRETORIA DE ENGENHARIA NAVAL. **ENGENALMARINST n^o05-10E - Recebimento, armazenagem, manuseio e controle de qualidade em serviço de lubrificantes, fluidos hidráulicos e combustíveis marítimos e aeronavais**. Marinha do Brasil, 2021.

DNV. **Exploring the potential of biofuels in shipping**. 2024. Disponível em: <<https://www.dnv.com/expert-story/maritime-impact/Exploring-the-potential-of-biofuels-in-shipping.html>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

DNV. **Alternative Fuels for Naval Vessels**. 2022. Disponível em: <<https://www.dnv.com/news/dnv-white-paper-tackles-the-decarbonization-of-naval-vessels-219461>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

EN. **EN 14112 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)**, 2020.

EPBR. **Petrobras testa combustível marítimo com 24% de biodiesel**. Disponível em: <<https://epbr.com.br/petrobras-testa-combustivel-maritimo-com-24-de-biodiesel/>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **IMO 2020: A nova regulamentação de combustíveis marítimos**, Rio de Janeiro, agosto de 2019.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Combustíveis renováveis para uso em motores do ciclo diesel**, Rio de Janeiro, março de 2020.

ERKKILA. et al. Emission performance of paraffinic HVO diesel fuel in heavy duty vehicles. **SAE paper 2011-01-1966**, 2011.

EUROPEAN COMMISSION. **Fit for 55: Delivering on the proposals**. Disponível em: <https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal/fit-55-delivering-proposals_en>. Acesso em: 21 fev. 2025.

FARAH, Marco Antônio. **Livro: Petróleo e seus derivados**. Rio de Janeiro, Editora LTC. 2012.

FARMER, E. H. et al. The Course and Mechanism of Autoxidation Reactions in Olefinic and Polyolefinic Substances, Including Rubber. **Trans. Faraday Soc.** v. 38, p. 348, 1942.

FATHURRAHMAN, N. A. et al. Long-term storage stability of incorporated hydrotreated vegetable oil (HVO) in biodiesel-diesel blends at highland and coastal áreas. **Fuel Communications**, 18, 100107, 2024.

FGV, Fundação Getulio Vargas. **Transição Energética no Transporte Marítimo**. Disponível em: <<https://fgvenergia.fgv.br/opinioes/transicao-energetica-no-transporte-maritimo>>. Acesso em: 21 fev. 2025;

FU, J. et al. Characteristics and stability of biofuels used as drop-in replacement for NATO marine diesel. **Fuel**, 236, p. 516-524, 2019.

GALVÃO, L. P. F. de C. Avaliação termoanalítica da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. **Dissertação de Mestrado em Química**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

GILES, H. N. et al. **The Significance of Tests for Petroleum Products. Chapter 9: Methods for assessing stability and cleanliness of liquid fuels**. 7. ed. ASTM International, 2010.

GLOBAL CENTRE FOR MARITIME DECARBONISATION. **GCMD-led consortium successfully completes trialling two supply chains of sustainable biofuels**. Disponível em: <<https://www.gcformd.org/post/gcmd-led-consortium-successfully-completes-trialling-two-supply-chains-of-sustainable-biofuels>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

GÖKALP, B. et al. Biodiesel Addition to Standard Diesel Fuels and Marine Fuels Used in a Diesel Engine: Effects on Emission Characteristics and First and Second-Law Efficiencies. **Energy & Fuels**, 2009, 23, 1849–1857.

GOSSELINK, R. W. et al. Reaction path ways for the deoxygenation of vegetable oil sand related model compounds. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1576–1594, 2013.

GOV. **Presidente Lula sanciona Lei do Combustível do Futuro para promover a mobilidade sustentável**. Disponível em: <<https://www.gov.br/planalto/pt-br/acompanhe-o-planalto/noticias/2024/10/presidente-lula-sanciona-lei-do-combustivel-do-futuro-para-promover-a-mobilidade-sustentavel>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. et al. A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. October 2016, p. 709–729, 2017.

HASSAN, M. H. et al. An overview of biofuel as a renewable energy source : development and challenges. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 39–53, 2013.

HSIEH, C-W. C. et al. Biofuels for the marine shipping sector - An overview and analysis of sector infrastructure Fuel Technologies and Regulations. **IEA Bioenergy**, University of Copenhagen, 2017.

HUNICZ, J. et al. Comparative study of combustion and emissions of diesel engine fuelled with FAME and HVO. **Combustion Engines**. 2021, 184(1), 72-78.

HUSSAIN, N. 2022. **Cetane Number and Cetane Index of Diesel Fuel**. Disponível em: <<https://thepetrosolutions.com/cetane-number-cetane-index-diesel/>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

IHN. Instituto Humanitas Unisinos. **Enchentes e mudanças climáticas: um alarme vermelho para o futuro**. Disponível em: < <https://www.ihu.unisinos.br/categorias/639283-enchentes-e-mudancas-climaticas-um-alarme-vermelho-para-o-futuro>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

IMO. **International Convention for the Safety of Life at Sea (SOLAS) - Chapter II- 2 – Fire protection, fire detection and fire extinction**. 1974.

IMO. **Adoption of the initial IMO strategy on reduction of GHG emissions from ships and existing IMO activity related to reducing GHG emissions in the shipping sector**. 2018.

IMO. **Ozone-depleting substances (ODS) – Regulation 12**. Disponível em: <[https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Ozone-depleting-substances-\(ODS\)-%E2%80%93-Regulation-12.aspx](https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Ozone-depleting-substances-(ODS)-%E2%80%93-Regulation-12.aspx)>. Acesso em: 21 fev. 2025.

IMO. **2023 IMO Strategy on Reduction of GHG Emissions from Ships**. Disponível em: <<https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/2023-IMO-Strategy-on-Reduction-of-GHG-Emissions-from-Ships.aspx>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

ISO. ISO 8217:2017: **Petroleum products - Fuels (class F) – Specifications of marine fuels**. International Classification for Standards, 2017.

ISO. ISO 8217:2024: **Petroleum products - Fuels (class F) – Specifications of marine fuels**. International Classification for Standards, 2024.

ISSARIYAKUL, T. et al. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, 2014.

KARATZOS, S. et al. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fattyacid) and advanced (biomass) routes. Part I. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 2, p. 344–362, 2017.

KARAVALAKIS, G. et al. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy**. 36, p. 369-374, 2011.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KRZYSZTOF, B. **Storage Stability of Fuels - Autoxidation of Fuels During Storage**, 2015.

LÁCTEA CIENTÍFICA. **Pontos de névoa, fluidez e entupimento – Óleos e o frio**. Disponível em: <<https://www.lactea.com.br/ponto-de-nevoa-fluidez-e-entupimento-oleos-combustiveis-e-frio/>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

MAKINEN,R. et al. Bus fleet operation on renewable paraffinic diesel fuel. **SAE Technical Paper** 2011-01-1965, 2011.

MARPOL. **International Convention for the Prevention of Pollution from Ships. 1973 / 1978.** 1978.

MARQUES, M. C. **Conservação de Energia - Eficiência energética de equipamentos e instalações.** 3a ed. Eletrobrás - PROCEL EDUCAÇÃO, Universidade Federal do Itajubá, FUPAI, 2006.

METTELBACH, M. et al. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 8 (8): 817, 2003.

MILANEZ, A. Y. et al. **Biodiesel e Diesel Verde no Brasil: Panorama Recente e Perspectivas.** BNDES, Rio de Janeiro, v. 28, n. 56, p. 41-71, setembro de 2022.

MME. Ministério de Minas e Energia. **Estudos da Resolução CNPE nº 18/2019.** Comitê de Avaliação do Abastecimento de Combustíveis Aquaviários. 2019.

MME. Ministério de Minas e Energia. **Programa Nacional de Diesel Verde é um dos pilares do PL do Combustível do Futuro,** 2023.

MOREIRA, J. de B. M. et al. Produção de Biocombustíveis Drop-In a Partir do Óleo Ácido de Macaúba Via Desoxigenação Catalítica Utilizando Catalisador de Cobalto Suportado em Carvão Ativado. **1º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação.** Natal, 2019.

MUNDO EDUCAÇÃO. **Combustíveis.** Disponível em: <<https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/combustiveis.htm>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

MUNIZ, R. O. Análise de acilgliceróis e determinação do teor de glicerol total em amostras de biodiesel por métodos enzimáticos e não cromatográficos, após separação e isolamento das principais classes constituintes por extração em fase sólida. **Trabalho de Conclusão de Curso.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MURTONEN, T. et al. Emissions with heavy-duty diesel engines and vehicles using FAME, HVO and GTL fuel with and without DOC + POC aftertreatment. **SAE paper 2009-01-2696,** 2009.

NASCIMENTO, D. R. et al. Determinação de Resíduo de Carbono em Misturas de Diesel / Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, 2014, 6 (4), 911-923.

NEVES, T. J. et al. Diesel verde: a nova era dos biocombustíveis em uma revisão. **Bioenergia em revista: diálogos**, ano/vol. 11, n. 2, julho/dez 2021. P. 91-112.

NO, S-Y. Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review. **Fuel**. 115 (2014) 88-96, 2014.

OFICINA BRASIL. **HVO é a nova alternativa do diesel renovável que pode substituir o diesel de origem fóssil**. Disponível em: <<https://oficinabrasil.com.br/noticia/reparador-diesel/hvo-e-a-nova-alternativa-do-diesel-renovavel-que-pode-substituir-o-diesel-de-origem-fossil>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

OH, Y. K. et al. Recent development and key barriers to advanced biofuels: A short review. **Bioresource Technology**, v. 257, n. February, p. 320–333, 2018.

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

PEDERSEN C. J. Mechanism of Antioxidant Action in Gasoline. **Industrial & Engineering Chemistry** 1956, 48 (10) 1881-1884.

PERLINGEIRO, Carlos Augusto Guimarães. **Livro: Biocombustíveis no Brasil: Fundamentos, Aplicações e Perspectivas**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2014.

PETROBRAS. **Lubrificantes Fundamentos e Aplicações - Gerência Industrial**, 2005.

PETROBRAS. **50 perguntas e respostas sobre este novo mercado: biocombustíveis**. Setprint Gráfica Editora, p. 45, 2007.

PETROBRAS. **Combustíveis Marítimos - Informações Técnicas**, 2021.

PETROBRAS. **Gasolina - Informações Técnicas**, 2021.

PFLAUM, H. et al. Potential of hydrogenated vegetable oil (HVO) in a modern diesel engine. **SAE paper 2010-32-0081**, 2010.

PINHO, D. M. M. et al. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel - Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. **Revista Virtual de Química**, Brasília, v. 9, nº 1, p. 39-51, 2017.

PINHO, D. M. M. et al. A Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais. **Revista Virtual de Química**, Brasília, v. 5, nº 1, p. 47-62, 2013.

PODER 360. **ANP autoriza Petrobras a vender combustível marítimo com biodiesel**. Disponível em: <<https://www.poder360.com.br/poder-energia/anp-autoriza-petrobras-a-vender-combustivel-maritimo-com-biodiesel/>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

PREUß, J. et al. 2021. Performance and emissions of renewable blends with OME3-5 and HVO in heavy duty and light duty compression ignition engines. **Fuel** 303, 121275, 2021.

PRUCOLE, E. Dos S. Use of biodiesel in marine fuel formulation: A study of combustion quality. **Fuel Processing Technology**, 122, p. 91-97, 2014.

PULLEN, J. et al. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 16, Issue 8, October 2012, Pages 5924-5950.

RAMALHO, V. C. et al. Antioxidante utilizado em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 4(29), p. 755-760, 2006.

RENOVABIO. Comitê RenovaBio - **9ª Reunião Ordinária - Diesel Verde (HVO)**, 30 de setembro de 2020.

REUTERS. **Great Green Fleet using biofuels deployed by U. S. Navy**. Disponível em: <<https://www.reuters.com/article/idUSKCN0UZ09H/>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

REZENDE, D. B. de. et al. Tendências e oportunidades para pesquisas em biocombustíveis. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 03, p. 561–572, 2017.

RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. et al. Selection of blends of diesel fuel and advanced biofuels based on their physical and thermochemical properties. **Energies**, 12, 2034, 2019.

ROLLS-ROYCE. Manual Fluids and Lubricants Specifications – All Commercial MTU Series Diesel Engines (including Marine), DDC S60 Off High way and Two-Stroke Cycle Engines Excluding MTU Series 1000-1600, 1800. v. **A001061/42E**, 2023.

SCALDAFERRI, C. A. Síntese de Bio-Hidrocarbonetos Via Catálise Heterogênea para a Produção de Bioquerosene de Aviação e Diesel Verde. **Tese de Doutorado Ciências – Química**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

SHIP TECHNOLOGY. **Singapore and Rotterdam aim for 30% emissions reduction by 2030**. Disponível em: <<https://www.ship-technology.com/news/mpa-singapore-port-of-rotterdam-30-emissions-reduction-2030/?cf-view>>. Acesso em: 21 fev. 2025.

SILVA, C. da. Produção de Biodiesel por Tecnologia Supercrítica. Universidade Estadual do Maringá, **2ª Encontro de Ciências e Tecnologia Química**, Toledo, 2012.

SILVA, da D. A. C. Desenvolvimento de Método para Determinação do Teor de Diesel Renovável em Misturas Binárias de Diesel Fóssil / Diesel Renovável Utilizando Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas e Análise Multivariada. **Dissertação de Mestrado**. Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2024.

SONTHALIA, A. et al. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: a review. **Journal of The Energy Institute**, v. 92, n. 1, p. 1-17, 2019.

SOUZA, de V. M. G. et al. HVO and biodiesel impact on diesel fuel stability: a multivariate data analysis approach. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2024.

TAPANES, N. et al. Anticorrosive for the use of micro alloyed steel in contact with high sulfur diesel in maritime vessels. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 36929-36949, jun 2020.

TEIXEIRA, C. V. et al. **Viscosidade e desempenho de misturas diesel / biodiesel em um motor monocilíndrico**, Cit, Rio de Janeiro, p.1-9, 2013.

TOLEDO, M. C. F. et al. Eficiência de antioxidantes em óleo de soja. **Ciências Tecnologia Alimentos**, v. 5, p. 1, 1985.

TOTTEN G. E. **Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing**. West Conshohocken: ASTM International, 2003.

UNDS. Uniform National Discharge Standards. **Phase I Final Rule and Technical Development**. Environmental Protection Agency - United States, 1999

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Biodiesel Vehicle Emissions**. Disponível em: <https://afdc.energy.gov/vehicles/diesels_emissions.html>. Acesso em: 21 fev. 2025.

VERIANSYAH, B. et al. Production of Renewable Diesel by Hydroprocessing of Soybean Oil: Effect of Catalysts. **Fuel**, volume 94, p. 578-585, 2012.

XU, H. et al. Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Biodiesel and Renewable Diesel Production in the United States. **Environmental Science & Technology**. 2022, 56, 7512-7521.

ZEMAN, P. et al. Hydrotreated Vegetable Oil as a Fuel from Waste Materials. **Catalysts**, 9, 337, 2019.

ZHANG, J. et al. A new approach for bio-jet fuel generation from palm oil and limonene in the absence of hydrogen. **Chemical Communications**, v. 51, n. 97, p. 17249–17252, 2015.

ZUNIGA, A. D. G. et al. Revisão: Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel. Pesticidas: **Revista Ecotoxicol e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez. 2011.

ANEXO A – ESPECIFICAÇÃO DO DIESEL VERDE, RESOLUÇÃO ANP Nº 842.

Tabela I - Especificação do diesel verde.

| CARACTERÍSTICAS | | UNIDADE | LIMITE | MÉTODOS | | |
|-----------------|---|---------|---------------|---------------|---|------------------------------|
| | | | | ABNT NBR | ASTM | EN |
| 1 | Número de cetano, mín. | - | 51,0 | - | D613 D6890 | EN ISO 5165 EN 15195 |
| 2 | Massa específica a 20 °C (1) | kg/m³ | 761,2 - 806,5 | 7148 14065 | D1298 D4052 | EN ISO 3675 EN ISO 12185 |
| 3 | Ponto de fulgor, mín. | °C | 38,0 | 7974 14598 | D56 D93 D3828 D7094 | EN ISO 2719 |
| 4 | Viscosidade Cinemática a 40 °C (2) | mm²/s | 2,00 - 4,50 | 10441 | D445 D7042 | EN ISO 3104 |
| 5 | Destilação | | | | | |
| 5.1 | 10% vol., recuperados, mín. | °C | 180,0 | 9619 | D86 | EN ISO 3405 |
| 5.2 | 50% vol., recuperados | | 245,0 - 295,0 | | | |
| 5.3 | 95% vol., recuperados, máx. | | 370,0 | | | |
| 6 | Índice de Acidez, máx. | mgKOH/g | 0,3 | 14248 | D664 D974 | - |
| 7 | Lubricidade a 60 °C, máx. (3) | µm | 460 | - | D6079 | EN ISO 12156-1 |
| 8 | Total de aromáticos, máx. | % (m/m) | 1,1 | - | D5186 D6591 | EN 12916 SIS 155116 |
| 9 | Teor de enxofre, máx. | mg/kg | 10,0 | - | D2622 D5453 D7039 D7220 | EN ISO 20846 EN ISO 20884 |
| 10 | Teor de cinzas, máx. | % (m/m) | 0,01 | 9842 | D482 | EN ISO 6245 |
| 11 | Teor de água, máx. | mg/kg | 200 | - | D6304 | EN ISO 12937 |
| 12 | Contaminação total, máx. | mg/kg | 24 | - | - | EN 12662 |
| 13 | Corrosividade ao cobre (3h a 50 °C) | - | 1 | 14359 | D130 | EN ISO 2160 |
| 14 | Estabilidade à oxidação, máx. (4) | g/m³ | 25 | - | D2274 D5304 | EN ISO 12205 |
| 15 | Teor de famesano, mín. (5) | % (m/m) | 96 | - | D7974 e métodos de cromatografia gasosa | |
| 16 | Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | °C | (6) | 14747 | D6371 | - |

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (CFPP)

| | JAN | FEV | MAR | ABR | MAI | JUN | JUL | AGO | SET | OUT | NOV | DEZ |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| SP - MG - MS | 12 | 12 | 12 | 7 | 3 | 3 | 3 | 3 | 7 | 9 | 9 | 12 |
| GO - DF - MT - ES - RJ | 12 | 12 | 12 | 10 | 5 | 5 | 5 | 8 | 8 | 10 | 12 | 12 |
| PR - SC - RS | 10 | 10 | 7 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 7 | 10 |

Tabela III - Especificação adicional do diesel verde para fins de fiscalização, conforme observado no art. 7º da Resolução ANP nº 842, de 14 de maio de 2021.

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE | MÉTODO |
|--|---------|------------------|------------------|
| Teores de elementos (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V e Zn), máx. | mg/kg | 1,0 por elemento | D7111 UOP 389 |

Notas:

- (1) No caso do diesel verde produzido pelas rotas previstas nos incisos IV e V do art. 2º e demais rotas autorizadas nos termos do § 1º do art. 2º, o resultado deve ser apenas reportado, sem limite especificado.
- (2) Em caso de disputa, as normas ASTM D445 e EN ISO 3104 são de referência.
- (3) A medição da lubricidade deverá ser realizada em amostra contendo biodiesel, no teor estabelecido pela legislação vigente.
- (4) Em caso de disputa, as normas ASTM D2274 e EN ISO 12205 são de referência.
- (5) Aplicável apenas para o diesel verde produzido de fermentação de carboidratos presentes em biomassa.
- (6) Limites conforme Tabela II.

ANEXO B – ESPECIFICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL MARÍTIMO, RESOLUÇÃO ANP N° 903.

Tabela 1 Especificações dos óleos diesel marítimos (1)

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE | | MÉTODO (2) | | |
|---|--------------|-------------------------------|------------|------------|--------------------------------|--------------|
| | | TIPO | | ABNT NBR | ASTM/IP/ISO | |
| | | DMA | DMB | | | |
| Aspecto | - | Límpido e isento de impurezas | anotar | Visual | - | |
| Cor ASTM, máx. | - | 3 | - | 14483 | D1500 | |
| Enxofre Total, máx. | % massa | 0,5 | | 14533 | D4294 D5453 ISO 8754 ISO 14596 | |
| Sulfeto de hidrogênio, máx. | mg/kg | 2,0 | | - | IP 570 | |
| Número de acidez, máx. (3) | mg KOH/g | 0,5 | | 14448 | D664 | |
| Massa Específica a 20°C, máx. | kg/m³ | 876,8 | 896,8 | 7148 14065 | D1298 D4052 ISO 3675 ISO 12185 | |
| Ponto de Fulgor, mín. | °C | 60,0 | | 14598 | D93 ISO 2719 | |
| Viscosidade a 40°C | mm²/s | 2,0 - 6,0 | 2,0 - 11,0 | 10441 | D445 ISO 3104 | |
| Ponto de Fluidez, máx. | Tipo inverno | °C | - 6 | 0 | 11349 | D97 ISO 3016 |
| | Tipo verão | | 0 | 6 | | |
| Índice de Cetano, mín. | - | 40 | 35 | 14759 | D4737 ISO 4264 | |
| Resíduo de Carbono no resíduo dos 10 % finais de destilação, máx. | % massa | 0,30 | - | 15586 | D4530 ISO 10370 D524 (4) | |
| Resíduo de Carbono, máx. | % massa | - | 0,30 | | | |
| Cinzas, máx. | % massa | 0,010 | | 9842 | D482 ISO 6245 | |
| Água, máx. | % vol. | - | 0,30 | 14236 | D95 ISO 3733 | |
| Estabilidade à oxidação, máx. | mg/100 ml | 2,5 | 2,5 (5) | - | D2274 D5304 ISO 12205 | |
| Sedimentos, máx. | % massa | - | 0,10 (6) | D4870 | ISO 10307- 1 | |
| Lubricidade, máx. (7) | µm | 520 | | - | D6079 ISO 12156-1 | |

Observações:

(1) Admite-se um teor máximo de 0,1% em volume de biodiesel para os óleos diesel marítimos pelo método ABNT NBR 15568 ou EN 14078.

(2) Os métodos listados referem as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR), da ASTM International (ASTM), The Institute of Petroleum (IP), da International Organization for Standardization (ISO) e da European Standards (EN).

(3) Para produto obtido de petróleo de natureza naftênica, aplica-se o disposto na norma ISO 8217 relativo à característica número de acidez.

(4) O resultado obtido por este método deve ser convertido para resíduo de carbono Conradson.

(5) A determinação desta característica é requerida quando o produto se apresentar límpido e isento de impurezas.

(6) A determinação desta característica é requerida quando o produto não se apresentar límpido e isento de impurezas.

(7) A determinação desta característica é requerida quando a amostra for límpida e o enxofre total for inferior a 0,05% massa.

(8) O método de referência em caso de disputa será o ABNT NBR 7148.

(9) O valor do índice calculado de aromaticidade carbônica se obtém da seguinte fórmula:

$$ICAC = - 15 - 81 - 141 \times \log[\log(v + 0,85)]$$

onde:

v - é a viscosidade cinemática a 50°C, expressa em milímetros ao quadrado por segundo;

15 - é a massa específica a 15°C, expressa em quilogramas por metro cúbico;

log - é o logaritmo na base 10.

(10) Deve ser reportado, entre parênteses, ao lado do valor da característica ICAC o valor da massa específica a 15°C.

ANEXO C – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL, RESOLUÇÃO ANP Nº 920.

Tabela I - Especificação do Biodiesel.

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE | MÉTODO | | |
|--|----------|-----------|---------------|-----------------------------|--|
| | | | ABNT NBR | ASTM D | EN/ISO |
| Aspecto | | (1) | | | |
| Massa específica a 20 °C | kg/m³ | 850 a 900 | 7148 14065 | 1298 4052 | EN ISO 3675 EN ISO 12185 |
| Viscosidade cinemática a 40 °C | mm²/s | 3,0 a 5,0 | 10441 | 445 7042 | EN ISO 3104 |
| Teor de água, máx. | mg/kg | 200,0 (2) | | 6304 | EN ISO 12937 |
| Teste de filtração por imersão a frio (TFIF), máx. | s | anotar | | 7501 | |
| Ponto de fulgor, mín. (3) | °C | 100,0 | 14598 | 93 | EN ISO 3679 |
| Teor de éster, mín. | % massa | 96,5 | 15764 | | EN 14103 |
| Cinzas sulfatadas, máx. (4) | % 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 | 2,5 | 15553 | | EN 14538 |
| Cálcio + Magnésio, máx. | mg/kg | 2,5 | 15553 | | EN 14538 |
| Fósforo, máx. (5) | mg/kg | 3,0 | 15553 | | EN 16294 |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (4) | | 1 | 14359 | 130 | EN ISO 2160 |
| Número de cetano (4) | | Anotar | | 613 6890 7668 8183 | EN ISO 5165 EN 15195 EN 16715 EN 17155 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), máx. | °C | (6) | 14747 | 6371 | EN 116 |
| Índice de acidez, máx. | mg KOH/g | 0,50 | 14448 | 664 | EN 14104 |
| Glicerol livre, máx. (7) | % massa | 0,02 | 15908 | 6584 | EN 14105 |
| Glicerol total, máx. (7) | % massa | 0,20 | 15908 | 6584 | EN 14105 |
| Monoacilglicerol, máx. (7) | % massa | 0,50 | 15908 | 6584 | EN 14105 |
| Diacilglicerol, máx. (7) | % massa | 0,20 | 15908 | 6584 | EN 14105 |
| Triacilglicerol, máx. (7) | % massa | 0,20 | 15908 | 6584 | EN 14105 |
| Contaminação total, máx. | mg/kg | 24 | 15995 | | EN 12662 (8) |
| Metanol e/ou Etanol, máx. (3) | % massa | 0,20 | 15343 | | EN 14110 |
| Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín. (9) | h | 13 | | | EN 14112 EN 15751 |

Notas:

(1) Homogêneo, límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Deve-se observar o disposto no art. 9º desta Resolução.

(2) Deve-se observar o disposto no art. 10 desta Resolução.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) Deve-se observar o disposto no art. 11 desta Resolução.

(5) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 16294 como referência.

(6) Limites conforme Tabela II a serem atendidos na região/UF de destino do produto adquirido.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método ASTM D6584 como referência.

(8) Somente devem ser utilizadas as versões da norma referentes aos anos de 1998 ou 2008.

(9) Limite não aplicável na distribuição, devendo ser observado o disposto no art. 8º.

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.

| Regiões/ UFs | Limite máximo, °C | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Jan | Fev | Mar | Abr | Mai | Jun | Jul | Ago | Set | Out | Nov | Dez |
| Norte | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| Nordeste | 19 | 19 | 19 | 19 | 16 | 16 | 16 | 16 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| DF/GO - MT - ES - RJ | 16 | 16 | 16 | 14 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 14 | 14 | 16 |
| SP - MG - MS | 14 | 14 | 14 | 12 | 6 | 5 | 5 | 5 | 6 | 12 | 14 | 14 |
| Sul | 14 | 14 | 12 | 10 | 5 | 3 | 0 | 3 | 5 | 10 | 12 | 14 |

ANEXO D – LAUDO DE CERTIFICADO DE FABRICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL MARÍTIMO

Page 1 of 1
3030999



Certificate of Analysis

Vessel / Object:
Location: Santos / AmSpec Laboratory (Brazil)
Job Type: QA
Product Grade: Distillate / DMA
Client Reference: AmSpec - Intercompany / AmSpec Rio de Janeiro

Job No: 418-24-00116
Date Sampled: 19/03/24
Date Tested: 20/03/24
Version: 2 / 20 Mar 2024 05:45

Sample
418-24-00116-034

Sample ID, Type & Description
TQ 01E || Bastos I || Seal: 00000828 After Load

| Method | Test | Result | Units | Remarks |
|---------------------|-----------------------------------|--------|--------------------|---------|
| ASTM D4176-22 | Appearance | | | |
| | Test Temperature | 22 | °C | |
| | Location | Lab | | |
| ASTM D1500-12(2017) | Appearance | Pass | | |
| | ASTM Color | L2.0 | | |
| ASTM D4294-21 | Total Sulfur Content | 0.0803 | %wt | |
| ASTM D6304-20 | Water Concentration (Procedure A) | 100 | mg/kg | |
| ASTM D4052-22 | Gravity by Digital Density Meter | | | |
| | Density @ 20°C | 837.9 | kg/m ³ | * |
| | Density @ 15°C | 841.5 | kg/m ³ | * |
| ASTM D4737-21 | Cetane Index Method A | 51.4 | | |
| ASTM D93-20 | Flash Point, PMCC | | | |
| | Procedure Used | A | | |
| | Flash Point | 68.0 | °C | |
| ASTM D445-23 | Kinematic Viscosity @104°F/40°C | 3.162 | mm ² /s | |

Notes: AmSpec Brazil does not consider measurement uncertainty when interpreting the results of the Certificate of Analysis. Measurement uncertainty will be reported on the Certificate when requested by the Client or when measurement uncertainty influences the result.
Sampling and sample information is the responsibility of the AmSpec load inspector.
The results of these tests are restricted in meaning and apply only to the sample received at the laboratory.
The identification of this certificate is considered to be: 418-24-00116-034-V2

*ASTM D4052 analysis carried out at the amspec Rio de Janeiro branch.

Israel Santos
Chemical Technician
CRQ: 044114133

Approved by: Márcio Gonçalves
Laboratory Supervisor
CRQ: 044103133

AmSpec Brasil Inspeções Técnicas Ltda. - Rua Tuiuti, nº58 – Centro - Santos - SP - 11010-220

This document is issued by the Company subject to the Terms and Conditions at <https://www.amspecgroup.com/terms-conditions>. Any holder of this document is advised that information contained herein reflects the Company's findings at the time and place of its intervention only and within the scope of the Client's instructions. The Company's sole responsibility is to its Client and the Company disclaims any liability to third parties. Any alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful.

ANEXO E – LAUDO DE CERTIFICADO DE FABRICAÇÃO DO BIODIESEL

| | | | |
|--|---|-----------------------------|---|
|  POTENCIAL BIODIESEL Energia que vem da natureza | CERTIFICADO DA-QUALIDADE DO BIODIESEL - LAUDO DE ANÁLISE | Sistema de Gestão Integrada |  |
|--|---|-----------------------------|---|

DADOS DO PRODUTOR/LABORATÓRIO

Identificação do Produtor: Potencial Biodiesel LTDA, CNPJ 12.613.484/0001-23 Endereço: Avenida Eduardo Pedro Hammerschmidt nº3800, Sampaio-Lara - Lapa-PR
 Números de cadastros do laboratório perante a ANP: PBBIOS nº 063 e o CRQ-IX: 05379

Dados do provedor externo: -

DADOS DA AMOSTRA

Aditivo: TECCOM BX V4 TBHQ 161 mg/kg Rota de produção: Metilica
 Produto: B-100 (70% Óleo de Soja Degomado + 10% Sebo Bovino + 10% Outros Materiais Graxos + 5% Óleo de Visceras + 3% Óleo Reciclado + 2% Graxa Suína)
 Data de produção: 25/05/2024 - 28/05/2024 Lacs do tanque: 0064811 - 0064814
 Data da coleta: 28/05/2024 Volume do produto no tanque: 6.180.850 litros
 Data do início do ensaio: 28/05/2024 Lacs da amostra testemunho: 0064813 - 0064814
 Data do fim do ensaio: 29/05/2024 Número do lote: 0062/2024
 Tanque de coleta: 1412 Número do certificado: 0065/2024

DADOS DO CLIENTE

Identificação do Cliente: Potencial Biodiesel LTDA
 Endereço: Avenida Eduardo Pedro Hammerschmidt nº3800, Sampaio-Lara - Lapa-PR

| Item Analítico | Unidade | Resultado | Especificação (1) | Método | Incerteza de Medição (2) | Fator de Abrangência (k) | Laboratório |
|---------------------------------------|----------|---------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| Aspecto a 20 °C | | LIÍ (22,6 °C) | Limpio e isento de impurezas (LI) | PS-QUA-001 | (2) | - | POTENCIAL BIODIESEL |
| Massa Específica a 20 °C | kg/m³ | 878,9 | 850 - 900 | ASTM D 4052:2022 | 0,1 | 2,02 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Viscosidade Cinemática a 40 °C | mm²/s | 4,319 | 3,0 - 5,0 | ASTM D 445:2023 | 0,023 | 2,87 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Teor de Água | mg/kg | 127,28 | Máximo 200,0 | ASTM D6304:2020 Procedimento A | 2,35 | 2,00 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Contaminação Total | mg/kg | 22,7 | Máximo 24 | DIN EN 12662:2008 | 3,5 | 2,00 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Ponto de Fulgor | °C | 125,5 | Mínimo 100,0 | ASTM D 99:2020 Procedimento C | 4,8 | 2,52 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Estabilidade à Oxidação a 110 °C | Horas | 15,0 | Mínimo 13 | DIN EN 14117:2021 | 1,0 | 2,18 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Teor de Éster | % massa | 98,9 | Mínimo 96,5 | DIN EN 14103:2020 | 0,5 | 2,32 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Enxofre | mg/kg | 3,4 | Máximo 10 | ASTM D 5453:2019a | 0,8 | 2,05 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Sódio + Potássio | mg/kg | <1 | Máximo 2,5 | DIN EN 14538:2006 | Sódio: 0,1 Potássio: 0,001 | Sódio: 2,23 Potássio: 2,00 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Cálcio + Magnésio | mg/kg | <1 | Máximo 2,5 | DIN EN 14538:2006 | Cálcio: 0,03 Magnésio: 0,001 | Cálcio: 2,32 Magnésio: 2,00 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Ponto de Entupimento de Filtro a Frio | °C | 2 | (3) | ASTM D 6871:2017a | 1 | 2,06 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Índice de Acidez | mg KOH/g | 0,33 | Máximo 0,50 | ASTM D664:2018e2 Método B | 0,004 | 2,20 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Glicerol Livre | % massa | 0,010 | Máximo 0,02 | ASTM D6584:2021 | 0,001 | 2,37 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Glicerol Total | % massa | 0,161 | Máximo 0,23 | ASTM D6584:2021 | 0,005 | 2,00 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Monoglicerol | % massa | 0,507 | Máximo 0,50 | ASTM D6584:2021 | 0,015 | 2,00 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Diaglicerol | % massa | 0,114 | Máximo 0,20 | ASTM D6584:2021 | 0,005 | 2,09 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Triaglicerol | % massa | <0,028 | Máximo 0,20 | ASTM D6584:2021 | 0,004 | 2,20 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Metanol | % massa | 0,07 | Máximo 0,20 | DIN EN 14110:2013 Procedimento B | 0,01 | 2,43 | POTENCIAL BIODIESEL |

Informações Adicionais:
 A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência k, que para uma distribuição t com graus de liberdade elevados (n) corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%.
 Coleta realizada conforme o "PS-QUA-022/004-R.05 Plano de Amostragem" referenciado número de lote citado acima.
 A amostra ensaiada foi obtida conforme o "PS-QUA-022/R.14 Amostragem de Biodiesel".
 É permitida a reprodução deste, desde que integralmente e sem nenhuma alteração.
 Os três analitos Círculo Sulfitado, Círculo de cobre e Número de Cetano são analisados trimestralmente, conforme a Resolução ANP Nº 920, de 04/04/2023.
 (1) Conforme a Resolução ANP Nº 920, de 04/04/2023.
 (2) Ensaio qualitativo, não é expressa a incerteza.
 (3) A especificação do ensaio de Ponto de Entupimento deve ser seguida conforme tabelas abaixo:

| LIMITE MÁXIMO °C | | | | | | | | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Jan | Fev | Mar | Abr | Mai | Jun | Jul | Ago | Sep | Out | Nov | Dez |
| 14 | 14 | 12 | 10 | 5 | 3 | 3 | 0 | 3 | 5 | 10 | 12 |

Lapa, 29 de Maio de 2024


Robson Rodrigues Antunes
 Gerente de Qualidade
 CRQ-IX 09202182

| | | |
|---|--|------------------------------------|
|  <p>POTENCIAL BIODIESEL Energia que vem da natureza</p> | <h2 style="margin: 0;">CERTIFICADO DA QUALIDADE – LAUDO DE ANÁLISE DO BIODIESEL</h2> | <p>Sistema de Gestão Integrada</p> |
|---|--|------------------------------------|

| DADOS DO PRODUTOR/LABORATÓRIO | |
|--|--|
| Identificação do Produtor: Potencial Biodiesel LTDA, CNPJ 12.613.484/0001-23 | Endereço: Avenida Eduardo Pedro Hammerschmidt nº3800, Sampaio - Lara - Lapa-PR |
| Números de cadastros do laboratório perante a ANP: PBBIOS nº 063 e o CRQ-IX: 05379 | |

| DADOS DA AMOSTRA | |
|---|---|
| Aditivo: TECCOM BX V4 TBHQ – 161 mg/kg | Rota de produção: Metélica |
| Produto: B-100 (70% Óleo de Soja Degomado + 10% Sebo Bovino + 10% Outros Materiais Graxos + 5% Óleo de Visceras + 3% Óleo Reciclado + 2% Graxa Suína) | |
| Data de produção: 25/05/2024 - 28/05/2024 | Lacres do tanque: 0064811 - 0064812 |
| Data da coleta: 28/05/2024 | Volumê do produto no tanque: 6 180 850 litros |
| Data do início do ensaio: 28/05/2024 | Lacres da amostra testemunho: 0064813 - 0064814 |
| Data do fim do ensaio: 29/05/2024 | Número do lote: 0062/2024 |
| Tanque de coleta: 1412 | Número do certificado: 0062/2024 |

| DADOS DO CLIENTE | |
|--|--|
| Identificação do Cliente: Potencial Biodiesel LTDA | |
| Endereço: Avenida Eduardo Pedro Hammerschmidt, nº 3800, Sampaio – Lara - Lapa-PR | |

| Item Analítico | Unidade | Resultado | Especificação (1) | Método | Incerteza de Medição (±) | Fator de Abrangência (k) | Laboratório |
|---------------------------------------|---------|-----------|-------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| Teor de Fósforo | mg/kg | <2,5 | Máximo 4,0 | ABNT NBR 15553:2019 | 0,03 | 2,25 | POTENCIAL BIODIESEL |
| Teste de Filtração por Imersão a Frio | s | 587 | Abstar | ASTM D7501:2022 | 15 | 2,25 | POTENCIAL BIODIESEL |

Informações Adicionais:

A Incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência k, que para uma distribuição t com graus de liberdade efetivos (v_{eff}) corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%.

Coleta realizada conforme "PS-QUA-022/004-R.05 Plano de Amostragem" referente ao número de lote citado acima.

A amostra ensaiada foi obtida conforme a "PS-QUA-022/R.14 Amostragem de Biodiesel".

É permitida a reprodução deste, desde que integralmente e sem nenhuma alteração.

(1) Conforme a Resolução ANP N° 920, de 04/04/2023.

Lapa, 29 de Maio de 2024


Robson Rodrigues Antunes
 Gerente da Qualidade
 CRQ-IX 09202182

CRQ-IX 09202182

ANEXO F – LAUDO DE CERTIFICADO DE FABRICAÇÃO DO HVO

Digitally Generated by: Saybolt Nederland BV
Reason: Laboratory data
Location: Rotterdam QQ Europort
Date: 2023.07.28 15:47:42 +01:00

NESTE OYJ
KEILARANTA 21
2150, ESPOO
Finland



Attention of : Neste Renewable Sales gvarp Operations Department
Your reference : 4544120456

Analysis Report

Report number : **12010/00104706.1/L/23** Composite prep date : 26-07-2023
Main Object : 623 Place of sampling : Koole Tankstorage Botlek
Report Date : 28-07-2023 Date received : 27-07-2023
Date of issue : 27-07-2023 Date completed : 28-07-2023
Sample object : 623 Sample number : 15027192
Sample type : Composite
Sample submitted as : Neste Renewable Diesel
Marked : Shore tank 623 single tank composite prepared from upper, middle, lower after transfer from 903 + additives

| NAME | METHOD | UNIT | SPECS | | RESULT |
|--|------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| | | | Min | Max | |
| Derived Cetane Number (DCN) | EN 15195 | - | 70.0 | | 73.2 |
| Density at 15 °C | EN ISO 12185 | kg/m ³ | 770.0 | 790.0 | 781.1 |
| Sulphur (S) | EN ISO 20846 | mg/kg | | 5.0 | <3.0 |
| Flash point (PM) procedure A | ISO 2719 | °C | 61.0 | | 87.5 |
| Carbon Residue Micro (10% bot.) | ISO 10370 / 3405 | mass % | | 0.1 | <0.10 |
| Ash content | EN ISO 6245 | mass % | | 0.010 | <0.001 |
| Water Karl Fischer | ISO 12937 | mg/kg | | 200 | 40 |
| Contamination | EN 12662 | mg/kg | | 24 | <12.0 |
| Copper Strip Corrosion (3 hrs / 50 °C) | EN ISO 2160 | - | | 1b | 1A |
| Oxidation Stability | EN ISO 12205 | g/m ³ | | 25 | <2 |
| Lubricity | EN ISO 12156-1 | µm | | 400 | 340 |
| Kinematic Viscosity at 40°C | EN ISO 3104-2004 | mm ² /s | 2.000 | 4.000 | 3.124 |
| Distillation | EN ISO 3405 | | | | |
| Initial boiling point | | °C | | | 208.6 |
| 10% Recovered | | °C | | | 269.1 |
| 50% Recovered | | °C | | | 284.2 |
| 90% Recovered | | °C | | | 295.0 |
| 95% Recovered | | °C | | 360.0 | 299.7 |
| Final boiling point | | °C | | | 312.1 |
| Recovered at 250 °C | | vol % | | 65.0 | 3.2 |
| Recovered at 350 °C | | vol % | 85.0 | | >98.1 |
| Cold Filter Plugging Point | EN 116 | °C | | | -23 |
| Cloud Point | ASTM D 5771 | °C | | | -23 |
| Appearance at 25 °C | ASTM D 4176 | | | | |
| Clear and Bright (procedure 1) | | - | | C&B | Bright&Clear |
| Numerical rating (procedure 2) | | - | | 2 | 1 |

All results in this report refer to the sample(s) tested as taken or submitted like specified in this Analysis report. Uncertainties, available on request, apply in the evaluation of the test results. All tests are conducted according to the latest version of the methods, unless another version is specifically indicated. Where available and for convenience purposes, the tested sample has been checked for compliance with supplied specifications, without accepting any liability for the supplied information. In case of dispute or concern, we refer to the interpretation of test results as defined in ASTM D3244, IP 387, ISO 4259 or GOST 33701. This report shall not be partially copied and reproduced without the written permission of the laboratory.

Saybolt expressly disclaims any representation in this report, whether express or implied, as to the origin of the crude or refined product identified herein. Any designation as to origin is made solely by the party submitting the sample for analysis. Saybolt has not verified the tested parameters against any supplied specification for purposes of establishing origin. Further, any certification provided is solely as to the physical and chemical properties of the sample identified in this report.

Saybolt Nederland B.V. P.O. Box 151, 3000 AD Rotterdam, The Netherlands
Tel. +31 10 460 99 11 Fax +31 10 435 36 00
Website: www.saybolt.com E-mail: saybolt@corelab.com
All our activities are carried out under Saybolt's terms and conditions, available at www.corelab.com/saybolt/terms-conditions

Print Date: 28-07-2023 17:47
Page 1 of 2

NESTE OYJ
KEILARANTA 21
2150, ESPOO
Finland



Attention of : Neste Renewable Sales gvarp Operations Department
Your reference : 4544120456

Analysis Report

Report number : **12010/00104706.1/L/23** Composite prep date : 26-07-2023
Main Object : 623 Place of sampling : Koole Tankstorage Botlek
Report Date : 28-07-2023 Date received : 27-07-2023
Date of issue : 27-07-2023 Date completed : 28-07-2023
Sample object : 623 Sample number : 15027192
Sample type : Composite
Sample submitted as : Neste Renewable Diesel
Marked : Shore tank 623 single tank composite prepared from upper, middle, lower after transfer from 903 + additives

| NAME | METHOD | UNIT | SPECS | | RESULT |
|-----------------|----------|--------|-------|-----|--------|
| | | | Min | Max | |
| Total aromatics | EN 12916 | mass % | | 1.1 | <0.3 |

Lab comments:

Supplier Neste guarantees (not tested by Saybolt):
No FAME added
With lubricity additive added
The supplier guarantees that the product does not contain manganese.

Signed by: Stephan van Leeuwen - Customer Service Representative
Issued by: Saybolt Nederland BV
Place and date of issue: Rotterdam-Europoort - 27-07-2023

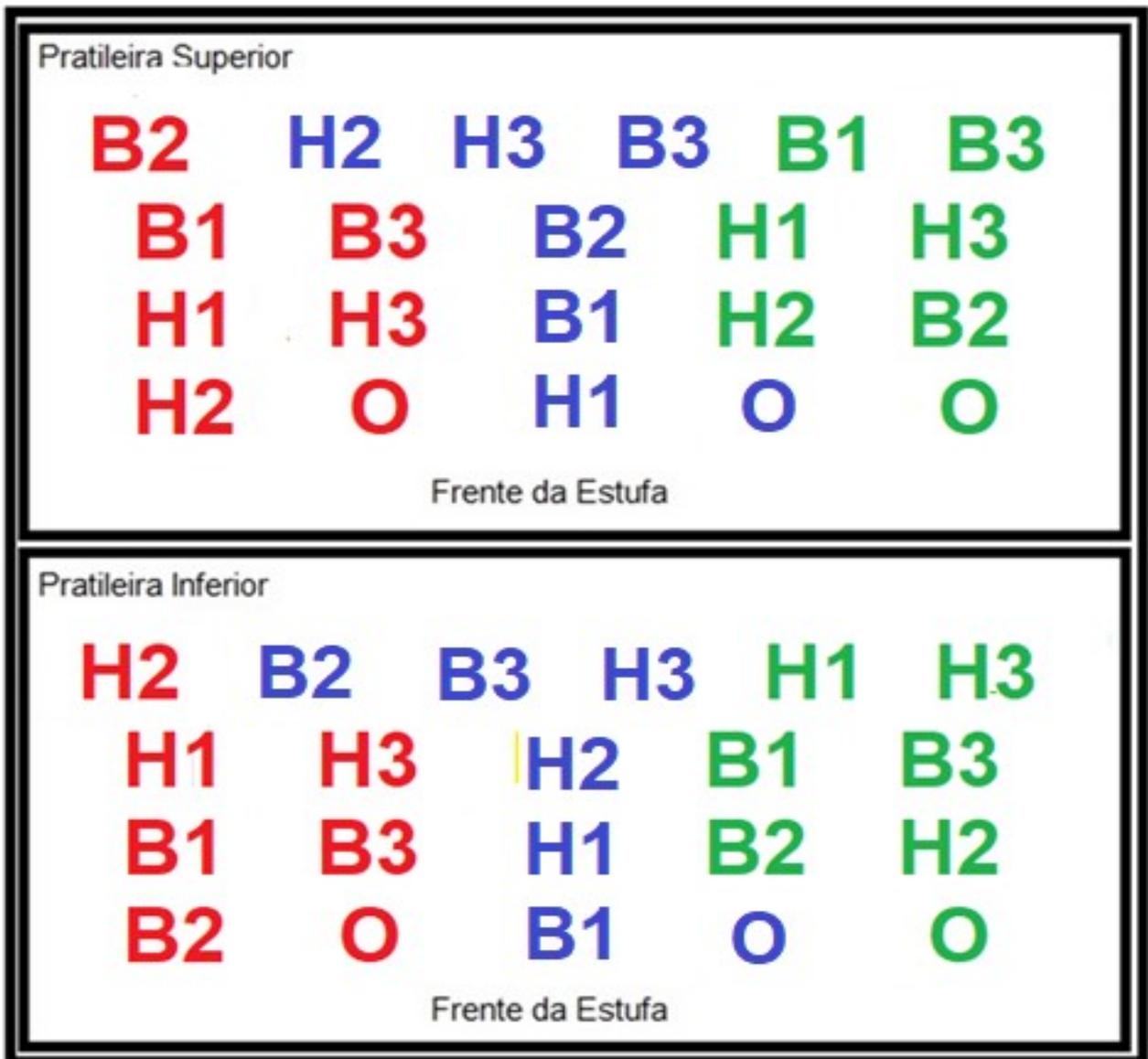
All results in this report refer to the sample(s) tested as taken or submitted like specified in this Analysis report. Uncertainties, available on request, apply in the evaluation of the test results. All tests are conducted according to the latest version of the methods, unless another version is specifically indicated. Where available and for convenience purposes, the tested sample has been checked for compliance with supplied specifications, without accepting any liability for the supplied information. In case of dispute or concern, we refer to the interpretation of test results as defined in ASTM D3244, IP 367, ISO 4259 or GOST 33701. This report shall not be partially copied and reproduced without the written permission of the laboratory.

Saybolt expressly disclaims any representation in this report, whether express or implied, as to the origin of the crude or refined product identified herein. Any designation as to origin is made solely by the party submitting the sample for analysis. Saybolt has not verified the tested parameters against any supplied specification for purposes of establishing origin. Further, any certification provided is solely as to the physical and chemical properties of the sample identified in this report.

Saybolt Nederland B.V. P.O. Box 151, 3000 AD Rotterdam, The Netherlands
Tel. +31 10 460 99 11 Fax +31 10 435 36 00
Website: www.saybolt.com E-mail: saybolt@corelab.com
All our activities are carried out under Saybolt's terms and conditions, available at www.corelab.com/saybolt/terms-conditions

Print Date: 28-07-2023 17:47
Page 2 of 2

ANEXO G – CROQUI DA DISPOSIÇÃO DOS FRASCOS DAS AMOSTRAS DENTRO DA ESTUFA



Amostras (verde) = tempo de 3 semanas.

Amostras (azul) = tempo de 6 semanas.

Amostras (vermelho) = tempo de 9 semanas.

ANEXO H – RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NO CENPES

Tempo Zero e Estufa 3 Semanas:

| Ensaio | Parâmetro | Tempo 0 | | | | | | | Tempo 1 | | | | | | |
|------------|--------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------|------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | A-2024-025589 | A-2024-025583 | A-2024-025584 | A-2024-025585 | A-2024-025586 | A-2024-025587 | A-2024-025588 | A-2024-032992 | A-2024-032994 | A-2024-032996 | A-2024-032997 | A-2024-032998 | A-2024-032999 | A-2024-033000 |
| | | ODM | B10 | B20 | B30 | H10 | H20 | H30 | ODM | B10 | B20 | B30 | H10 | H20 | H30 |
| ASTM D2068 | FBT | 1,0 | 2,2 | 3,2 | 6,1 | 2,5 | 2,0 | 1,0 | 1,8 | 10,1 | 10,1 | 10,1 | 2,7 | 1,0 | 1,0 |
| | Temperatura, °C | 25 | 24 | 25 | 25 | 25 | 23 | 25 | 20 | 22 | 22 | 22 | 22 | 21 | 20 |
| | Pressão Inicial, kPa | 12 | 11 | 10 | 11 | 10 | 12 | 12 | 12 | 14 | 14 | 14 | 14 | 17 | 14 |
| | Pressão Final, kPa | 5 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 25 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 25 | 24 |
| | Volume filtrado, mL | 300 | 150 | 100 | 50 | 130 | 175 | 300 | 200 | 30 | 30 | 30 | 30 | 120 | 300 |
| | Fim do ensaio por | Volume | Pressão | Pressão | Pressão | Pressão | Pressão | Volume | Pressão | Pressão | Pressão | Pressão | Pressão | Volume | Volume |
| ASTM D664 | Acidez total, mgKOH/g | 0,14 | 0,12 | 0,13 | 0,14 | 0,13 | 0,12 | 0,10 | < 0,10 (0,09) | < 0,10 (0,05) | 0,15 | < 0,10 (0,08) | < 0,10 (0,09) | < 0,10 (0,08) | < 0,10 (0,06) |
| ASTM D4052 | Massa específica a 20°C, kg/m³ | 841,4 | 844,6 | 848,1 | 851,3 | 835,4 | 829,3 | 823,0 | 840,8 | 844,8 | 848,4 | 852,7 | 835,7 | 829,1 | 822,5 |
| ASTM D7545 | Período de indução acelerado, min | 1514 | 954 | 191 | 110 | 1719 | 1809 | 1954 | 1521 | 927 | 178 | 107 | 1566 | 1671 | 1708 |
| ASTM D445 | Viscosidade cinemática a 40°C, mm²/s | 3,146 | 3,237 | 3,348 | 3,433 | 3,131 | 3,120 | 3,126 | 3,14 | 3,234 | 3,349 | 3,516 | 3,165 | 3,136 | 3,131 |

Estufa 6 Semanas e 9 Semanas:

| Ensaio | Parâmetro | Tempo 2 | | | | | | | Tempo 3 | | | | | | |
|------------|--------------------------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | A-2024-035647 | A-2024-035648 | A-2024-035649 | A-2024-035650 | A-2024-035651 | A-2024-035652 | A-2024-035653 | A-2024-043526 | A-2024-043527 | A-2024-043528 | A-2024-043529 | A-2024-043530 | A-2024-043531 | A-2024-043532 |
| | | ODM | B10 | B20 | B30 | H10 | H20 | H30 | ODM | B10 | B20 | B30 | H10 | H20 | H30 |
| ASTM D2068 | FBT | 5,1 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,9 | 1,0 | 3,9 | 1,0 | 6,1 | 3,5 | 1,2 | 1,1 | 4,4 |
| | Temperatura, °C | 20 | 20 | 20 | 21 | 21 | 21 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 20 | 21 | 22 |
| | Pressão Inicial, kPa | 18 | 17 | 15 | 19 | 17 | 16 | 14 | 12 | 12 | 14 | 14 | 14 | 11 | 12 |
| | Pressão Final, kPa | 105 | 40 | 15 | 25 | 55 | 105 | 30 | 150 | 30 | 105 | 105 | 65 | 45 | 105 |
| | Volume filtrado, mL | 60 | 300 | 300 | 300 | 300 | 180 | 300 | 80 | 300 | 50 | 90 | 300 | 300 | 70 |
| | Fim do ensaio por | Pressão | Volume | Volume | Volume | Volume | Pressão | Volume | Pressão | Volume | Pressão | Pressão | Volume | Volume | Pressão |
| ASTM D664 | Acidez total, mgKOH/g | 0,10 | < 0,10 (0,09) | 0,17 | < 0,10 (0,06) | < 0,10 (0,09) | < 0,10 (0,08) | < 0,10 (0,07) | 0,14 | 0,21 | 0,27 | 0,39 | 0,12 | 0,11 | 0,10 |
| ASTM D4052 | Massa específica a 20°C, kg/m³ | 840,9 | 844,7 | 848,5 | 852,1 | 835,7 | 829,4 | 820,7 | 841,4 | 845,4 | 848,7 | 852,3 | 835,6 | 829,2 | 822,7 |
| ASTM D7545 | Período de indução acelerado, min | 1670 | 705 | 168 | 60 | 1637 | 1697 | 1850 | 1627 | 779 | 164 | 47 | 1520* | 1653* | 1779* |
| ASTM D445 | Viscosidade cinemática a 40°C, mm²/s | 3,138 | 3,251 | 3,361 | 3,513 | 3,145 | 3,152 | 3,047 | 3,136 | 3,262 | 3,376 | 3,512 | 3,134 | 3,137 | 3,126 |

Navio 12 e 24 Semanas:

| Ensaio | Parâmetro | A-2024-043533 | A-2024-043534 | A-2024-043535 | A-2024-081165 | A-2024-081166 | A-2024-081167 |
|------------|--------------------------------------|---------------|---------------|------------------|---------------|---------------|---------------|
| | | ODM N 3M | B30 N 3M | H30 N 3M | ODM N 6M | B30 N 6M | H30 N 6M |
| ASTM D2068 | FBT | 2,5 | 5,1 | 2,5 | 2,5 | 10,1 | 3,2 |
| | Temperatura, °C | 23 | 24 | 24 | 17 | 18 | 18 |
| | Pressão Inicial, kPa | 14 | 12 | 14 | 15 | 14 | 13 |
| | Pressão Final, kPa | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 |
| | Volume filtrado, mL | 130 | 60 | 130 | 130 | 30 | 100 |
| | Fim do ensaio por | Pressão | Pressão | Pressão | Pressão | Pressão | Pressão |
| ASTM D664 | Acidez total, mgKOH/g | 0,13 | 0,18 | < 0,10 (0,09) | 0,14 | 0,18 | 0,15 |
| ASTM D4052 | Massa específica a 20°C, kg/m³ | 841,8 | 852,2 | 822,5 | 841,6 | 852,4 | 822,5 |
| ASTM D7545 | Período de indução acelerado, min | 1617* | 102* | 1780* | 1523 | 95 | 1763 |
| ASTM D445 | Viscosidade cinemática a 40°C, mm²/s | 3,152 | 3,472 | 3,133 | 3,147 | 3,476 | 3,130 |

* Ensaio realizado no LabCom

ANEXO I – RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NO LABCOM

Tempo Zero:

| Análises | | EXT0161/24 | | | EXT0162/24 | | | EXT0163/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | B10 | | | B20 | | | B30 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8450 | 0,8450 | 0,8450 | 0,8483 | 0,8484 | 0,8484 | 0,8520 | 0,8520 | 0,8520 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -3 | -3 | -3 | -4 | -4 | -4 | -3 | -3 | -3 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 128 | 128 | 128 | 167 | 167 | 167 | 214 | 216 | 215 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,07 | 0,09 | 0,08 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |
| Teor de enxofre, %m/m | ASTM D5453 | 0,1767 | 0,1748 | 0,1757 | 0,1498 | 0,1518 | 0,1508 | 0,1316 | 0,1308 | 0,1312 |
| Teor de cinzas, %massa | ASTM D482 | 0,0003 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0003 | 0,0004 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 |
| Ponto de fulgor, °C | ASTM D93 | 67,0 | 68,0 | 67,5 | 69,0 | 68,0 | 68,5 | 70,0 | 70,0 | 70,0 |

| Análises | | EXT0164/24 | | | EXT0165/24 | | | EXT0166/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | H10 | | | H20 | | | H30 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | L2,0 | L2,0 | L2,0 | L2,0 | L2,0 | L2,0 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8354 | 0,8354 | 0,8354 | 0,8289 | 0,8289 | 0,8289 | 0,8225 | 0,8225 | 0,8225 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -4 | -4 | -4 | -7 | -6 | -7 | -7 | -7 | -7 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 86 | 84 | 85 | 80 | 78 | 79 | 79 | 79 | 79 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,09 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,09 | 0,08 |
| Teor de enxofre, %m/m | ASTM D5453 | 0,1712 | 0,1733 | 0,1723 | 0,1529 | 0,1502 | 0,1516 | 0,1276 | 0,1276 | 0,1276 |
| Teor de cinzas, %massa | ASTM D482 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 |
| Ponto de fulgor, °C | ASTM D93 | 67,0 | 67,0 | 67,0 | 69,0 | 68,0 | 68,5 | 70,0 | 69,0 | 69,5 |

| Análises | | EXT0167/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|
| | | ODM | | |
| | | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Limpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | L2,5 | L2,5 | L2,5 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8415 | 0,8415 | 0,8415 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -4 | -5 | -5 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 111 | 113 | 112 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |
| Teor de enxofre, %m/m | ASTM D5453 | 0,1879 | 0,1887 | 0,1883 |
| Teor de cinzas, %massa | ASTM D482 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 |
| Ponto de fulgor, °C | ASTM D93 | 65,0 | 65,0 | 65,0 |

Estufa 3 Semanas:

| Análises | | EXT0248/24 | | | EXT0249/24 | | | EXT0250/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | B10-1 | | | B20-1 | | | B30-1 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | L3,5 | L3,5 | L3,5 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,5 | L3,5 | L3,5 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8446 | 0,8446 | 0,8446 | 0,8484 | 0,8484 | 0,8484 | 0,8521 | 0,8521 | 0,8321 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -3 | -4 | -4 | -3 | -3 | -3 | -3 | -3 | -3 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 116 | 116 | 116 | 154 | 154 | 154 | 197 | 197 | 197 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,15 | 0,16 | 0,15 | 0,12 | 0,13 | 0,13 | 0,15 | 0,14 | 0,15 |

| Análises | | EXT0251/24 | | | EXT0252/24 | | | EXT0253/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | H10-1 | | | H20-1 | | | H30-1 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L2,5 | L2,5 | L2,5 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8357 | 0,8357 | 0,8357 | 0,8292 | 0,8292 | 0,8292 | 0,8230 | 0,8230 | 0,8230 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -4 | -4 | -4 | -5 | -5 | -5 | -6 | -5 | -6 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 47 | 47 | 47 | 65 | 67 | 66 | 47 | 47 | 47 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,10 | 0,08 | 0,09 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |

| Análises | | EXT0254/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|
| | | ODM-1 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Limpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8409 | 0,8409 | 0,8409 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -4 | -3 | -4 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 70 | 70 | 70 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,12 | 0,12 | 0,12 |

Estufa 6 Semanas:

| Análises | | EXT0270/24 | | | EXT0271/24 | | | EXT0272/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | B10-2 | | | B20-2 | | | B30-2 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Límpido e Isento de Impurezas | | | Límpido e Isento de Impurezas | | | Límpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | L3,5 | L3,5 | L3,5 | L3,5 | L3,5 | L3,5 | L3,5 | L3,5 | L3,5 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8449 | 0,8450 | 0,8450 | 0,8488 | 0,8488 | 0,8488 | 0,8524 | 0,8524 | 0,8524 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -3 | -3 | -3 | -3 | -3 | -3 | -5 | -5 | -5 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 97 | 97 | 97 | 105 | 104 | 105 | 186 | 186 | 186 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,15 | 0,14 | 0,15 | 0,14 | 0,15 | 0,15 | 0,13 | 0,13 | 0,13 |

| Análises | | EXT0273/24 | | | EXT0274/24 | | | EXT0275/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | H10-2 | | | H20-2 | | | H30-2 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Límpido e Isento de Impurezas | | | Límpido e Isento de Impurezas | | | Límpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8356 | 0,8356 | 0,8356 | 0,8293 | 0,8293 | 0,8293 | 0,8221 | 0,8221 | 0,8221 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -4 | -4 | -4 | -5 | -5 | -5 | -6 | -6 | -6 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 59 | 60 | 60 | 50 | 52 | 51 | 43 | 43 | 43 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,11 | 0,13 | 0,12 | 0,12 | 0,10 | 0,11 | 0,09 | 0,10 | 0,10 |

| Análises | | EXT0276/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|
| | | ODM-2 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Límpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8409 | 0,8409 | 0,8409 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -4 | -4 | -4 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 61 | 61 | 61 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,11 | 0,11 | 0,11 |

Estufa 9 Semanas:

| Análises | | EXT0314/24 | | | EXT0315/24 | | | EXT0316/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | B10-3 | | | B20-3 | | | B30-3 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Límpido e Isento de Impurezas | | | Límpido e Isento de Impurezas | | | Límpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8449 | 0,8449 | 0,8449 | 0,8490 | 0,8490 | 0,8490 | 0,8522 | 0,8522 | 0,8522 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -4 | -4 | -4 | -4 | -4 | -4 | -4 | -4 | -4 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 80 | 80 | 80 | 117 | 117 | 117 | 142 | 142 | 142 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,13 | 0,12 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,14 | 0,12 | 0,13 |

| Análises | | EXT0317/24 | | | EXT0318/24 | | | EXT0319/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | H10-3 | | | H20-3 | | | H30-3 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Límpido e Isento de Impurezas | | | Límpido e Isento de Impurezas | | | Límpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,0 | L3,5 | L3,5 | L3,5 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8380 | 0,8380 | 0,8380 | 0,8301 | 0,8301 | 0,8301 | 0,8232 | 0,8232 | 0,8232 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -5 | -5 | -5 | -5 | -5 | -5 | -7 | -7 | -7 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 49 | 48 | 49 | 48 | 48 | 48 | 37 | 37 | 37 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,09 | 0,11 | 0,10 | 0,08 | 0,10 | 0,09 | 0,08 | 0,10 | 0,09 |

| Análises | | EXT0320/24 | | |
|----------------------------|------------|-------------------------------|--------|--------|
| | | ODM-3 | | |
| | | 1ª | 2ª | Média |
| Aspecto | Visual | Límpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTM D1500 | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| Massa específica, g/cm³ | ASTM D4052 | 0,8389 | 0,8389 | 0,8389 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTM D6371 | -4 | -4 | -4 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTM D6304 | 45 | 45 | 45 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTM D524 | 0,12 | 0,10 | 0,11 |

Navio 12 Semanas:

| Análises | | EXT0307/24 | | | EXT0308/24 | | | EXT0309/24 | | |
|-------------------------------------|-----------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | B30-N-3M | | | H30-N-3M | | | ODM-N-3M | | |
| | | 1ª | 2ª | Media | 1ª | 2ª | Media | 1ª | 2ª | Media |
| Aspecto | Visual | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTMD1500 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Massa específica, g/cm ³ | ASTMD4052 | 0,8522 | 0,8522 | 0,8522 | 0,8225 | 0,8488 | 0,8488 | 0,8414 | 0,8414 | 0,8414 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTMD6371 | -5 | -4 | -5 | -6 | -6 | -6 | -5 | -5 | -5 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTMD6304 | 239 | 239 | 239 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 | 66 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTMD524 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,13 | 0,11 | 0,12 | 0,08 | 0,10 | 0,09 |

Navio 24 Semanas:

| Análises | | EXT0526/24 | | | EXT0527/24 | | | EXT0528/24 | | |
|-------------------------------------|-----------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|
| | | B30-N-6M | | | H30-N-6M | | | ODM-N-6M | | |
| | | 1ª | 2ª | Media | 1ª | 2ª | Media | 1ª | 2ª | Media |
| Aspecto | Visual | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | | Limpido e Isento de Impurezas | | |
| Cor ASTM | ASTMD1500 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Massa específica, g/cm ³ | ASTMD4052 | 0,8521 | 0,8523 | 0,8522 | 0,8225 | 0,8225 | 0,8225 | 0,8416 | 0,8416 | 0,8416 |
| Ponto de entupimento, °C | ASTMD6371 | -4 | -4 | -4 | -6 | -6 | -6 | -5 | -5 | -5 |
| Água por Karl Fischer, ppm | ASTMD6304 | 286 | 286 | 286 | 76 | 76 | 76 | 66 | 66 | 66 |
| Resíduo de carbono, %m/m | ASTMD524 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,14 | 0,13 | 0,14 |