CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
ANDERSON AMARAL BELO CANTARUTI JÚNIOR

ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICO E ESPECTROSCÓPICO DE MISTURAS COMBUSTÍVEIS

São Bernardo do Campo
2022

ANDERSON AMARAL BELO CANTARUTI JÚNIOR

ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICO E ESPECTROSCÓPICO DE MISTURAS COMBUSTÍVEIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres.

São Bernardo do Campo

2022

Cantaruti Junior, Anderson Amaral Belo.
Estudos físico-químico e espectroscópicos de misturas /
Anderson Amaral Belo Cantaruti Junior. São Bernardo do Campo, 2022.
86 p.: il.

Dissertação – Centro Universitário FEI
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres.

1. Biocombustíveis. 2. HVO. 3. Biodiesel. 4. Diesel. 5. Misturas Combustíveis. I. Torres, Dr. Ricardo Belchior, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Anderson Amaral Belo Cantaruti Júnior **Matrícula:** 420110-9

Título do Trabalho: Estudos físico-químico e espectroscópico de misturas combustíveis.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Data da realização da defesa: 24/03/2022

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres	Ass.: _____
Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi	Ass.: _____
Profª. Dra. Heloísa Emi Hoga	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres por todo o apoio, dedicação e orientação durante a execução deste trabalho.

Aos docentes, discentes e funcionários do programa de pós-graduação em Engenharia Química da FEI por todo o conhecimento, trabalho e dedicação.

Aos colegas do programa de pós-graduação em Engenharia Química pela parceria e suporte.

A Mercedes- Benz do Brasil.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e concretização do projeto de pesquisa e aquisição do título de mestre.

RESUMO

A pesquisa e o desenvolvimento de busca de novas fontes de energias se tornaram um dos principais desafios da humanidade. Além da preocupação pelas incertezas do mercado financeiro com variações de preços constante, torna-se imprescindível reduzir a emissão dos gases do efeito estufa os quais contribuem para as mudanças climáticas do Planeta. Novas proposições de misturas combustíveis envolvendo diesel fóssil e biocombustíveis estão cada vez mais sendo avaliadas como alternativas através do aumento da fração de biocombustíveis na composição da mistura combustível. A garantia da qualidade de biocombustíveis e misturas de combustíveis é determinada por requisitos e propriedades padronizadas. Os parâmetros e valores limite são baseados em resultados científicos, bem como em experiências de campo e observações. Neste trabalho foram avaliadas as propriedades físico-química e espectroscópicas de misturas binárias entre dois biocombustíveis (HVO – diesel verde e biodiesel (FAME)) e um combustível fóssil diesel (S10). Foram determinados os valores de densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, destilação e espectroscopia de infravermelho em função da composição das misturas binárias avaliando o comportamento das propriedades das misturas e a avaliação dos resultados perante as principais especificações utilizadas atualmente, EN 590/2009 utilizada no âmbito europeu e ANP 50/2013 utilizada no âmbito brasileiro. Foi possível, por meio dos resultados experimentais, determinar o comportamento das propriedades e propor correlações lineares e polinomiais de cada propriedade em relação as composições. Observou-se a diminuição dos valores da densidade com as adições de HVO nas misturas binárias e um aumento da densidade para os sistemas contendo biodiesel. A viscosidade e ponto de fulgor por sua vez, diminuíram com a adição de diesel e aumentaram com a adição de biodiesel nas misturas binárias. Todas as composições foram caracterizadas pelos seus respectivos espectros de infravermelho, por FTIR-ATR (Reflectância Total Atenuada) e em absorbância por 0,1 milímetro (ABS / 0.1mm). As misturas binárias contendo biodiesel apresentaram um estiramento C=O em 1744 cm^{-1} característicos de ésteres e com intensidade mais elevada para misturas com maior porcentagem de biodiesel presente na mistura. Em relação aos espectros de diesel e HVO, verificou-se uma similaridade entre os espectros obtidos, já que ambos os combustíveis são compostos parafínicos alifáticos. Entretanto, observou-se o aumento de intensidade de algumas bandas características de alifáticos nas misturas estudadas. A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível determinar quais composições apresentam resultados em conformidade com as especificações utilizadas atualmente em motores de ciclo diesel.

Palavras-chave: Biocombustíveis, HVO, Biodiesel, Diesel, Misturas de Diesel.

ABSTRACT

Research and development in new sources of energy has become one of humanity's main challenges. In addition to the concern for the uncertainties of the financial market with constant price variations, it is essential to reduce the formation of greenhouse gases which contribute to climate change on the Planet. As a result, blends involving fossil diesel and biofuels are increasingly being evaluated as alternatives by increasing the fraction of biofuels in the composition of the fuel mixture. The quality assurance of biofuels and fuel blends is determined by standardized requirements and properties. The parameters and limit values are based on scientific results, as well as experiments and observations. In this work, the physical-chemical and spectroscopic properties of binary blends between two biofuels (HVO – green diesel and biodiesel (FAME)) and a fossil fuel diesel (S10) were evaluated. The values of Density, Kinematic Viscosity, Flash Point, Distillation and Infrared Spectroscopy were determined according to the composition of the binary blends, evaluating the blends properties and the evaluation of the results in accordance with the main specifications EN 590/2009 European Standard and ANP 50/2013 Brazilian Standard. Experimental results show the behavior of the properties and it was possible develop a linear and polynomial correlations of each property in relation to the compositions. It was observed a decrease in the density value with the addition of HVO in binary blends and an increase in density by the addition of biodiesel in binary blends. The viscosity and flash point, in turn, decreased with the addition of diesel and increased with the addition of biodiesel (B100) in the binary mixtures. All compositions were characterized by their respective Infrared Spectra, by FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance) and absorbance by 0.1 millimeter (ABS / 0.1mm). Binary blends containing biodiesel are observed to stretch C = O in 1744 cm^{-1} characteristic of esters and intensity may be increased up to higher percentage of biodiesel in the blends. There is a similarity between the spectra obtained of blends with diesel and HVO, both fuels are aliphatic paraffinic fuels. However, there was an increase in the intensity of some characteristic bands of aliphatic in the studied mixtures. From the results obtained in this work it is possible to determine which compositions have results in accordance with the specifications currently used in diesel cycle.

Keywords: Biofuels, HVO, Biodiesel, Diesel, Diesel Blends.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Índice da temperatura global terra-oceano. 14
Figura 2 - Projeção de mudança na temperatura global conforme IPCC até 2100 em cinco cenários em função da emissão de CO_2. 15
Figura 3 –Emissões de CO2e (t) por atividades do setor de energia no Brasil. 15
Figura 4 - Porcentagem de geração de produtos a partir de um barril de petróleo. 17
Figura 5 - Evolução da porcentagem de biodiesel no diesel – Brasil. 18
Figura 6 – Percentual de não conformidades de Óleo diesel no Brasil em 2021. 18
Figura 7 - Produção total por ano de biocombustíveis em terawatt-hora (TWh) (bioetanol e biodiesel). 20
Figura 8 - Reação de transesterificação para a produção de biodiesel (FAME). 20
Figura 9 - Rotas de reações para produção de HVO. 23
Figura 10 - Densímetro Cannon D155. 33
Figura 11 - Viscosímetro Cinemático Cannon CAV 2200. 34
Figura 12 - Analisador de Ponto de Fulgor. 35
Figura 13 - Destilador Herzog HDA 628. 36
Figura 14 - Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada De Fourier Nicolet Is10 FT IR. 37
Figura 15 - Valores de densidade em função da composição da mistura diesel (a) e biodiesel (b). 39
Figura 16 - Valores de densidade em função da composição da mistura diesel (a) e HVO (b). 40
Figura 17 - Valores de densidade em função da composição da mistura biodiesel (a) e HVO (b). 40
Figura 18 - Resultados de densidades em relação a especificação ANP 50/2013 (BRASIL, 2013). 42
Figura 19 - Valores de viscosidade cinemática em função da composição da mistura diesel (a) e biodiesel (b). 43
Figura 20 - Valores de viscosidade cinemática em função da composição da mistura diesel (a) e HVO (b). 44
Figura 21 - Valores de viscosidade cinemática em função da composição da mistura biodiesel e HVO. 44
Figura 22 - Resultados de viscosidade cinemática versus especificações ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009). 46

Figura 23 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de diesel (a) e biodiesel (b).....48
Figura 24 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de diesel (a) e HVO (b). 49
Figura 25 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de biodiesel (a) e HVO (b). 49
Figura 26 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de diesel (a) e biodiesel (b) com a modificação do método ASTM D93. 52
Figura 27 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de diesel (a) e HVO (b) com a modificação do método ASTM D93. 52
Figura 28 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de biodiesel (a) e HVO (b) com a modificação do método ASTM D93. 53
Figura 29 - Resultados de ponto de fulgor em relação as especificações ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009) 54
Figura 30 - Curvas de destilação dos combustíveis puros. 58
Figura 31 - Curvas de destilação para as misturas de diesel e biodiesel. 59
Figura 32 - Curvas de destilação para as misturas de diesel e HVO. 59
Figura 33 - Curvas de destilação para as misturas de biodiesel e HVO. 60
Figura 34 - Resultados de temperaturas de destilação em função da composição para as misturas de diesel (a) e biodiesel (b). 61
Figura 35 - Resultados de temperaturas de destilação em função da composição para as misturas de diesel (a) e HVO (b). 61
Figura 36 - Resultados de temperaturas de destilação em função da composição para as misturas de biodiesel (a) e HVO (b). 62
Figura 37 - Resultados de destilação em relação as especificações ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009). 63
Figura 38 - Espectros de infravermelho dos combustíveis puros. 65
Figura 39 - Espectros de infravermelho para as misturas de diesel (a) e biodiesel (b). 66
Figura 40 - Espectros de infravermelho para as misturas de diesel (a) e HVO (b). 67
Figura 41 - Espectros de infravermelho para as misturas de biodiesel (a) e HVO (b). 68
Figura 42 - Valores de absorbância em função da composição para as misturas contendo diesel e biodiesel. 70
Figura 43 - Valores de absorbância em função da composição para as misturas contendo diesel e HVO. 70

Figura 44 - Valores de absorbância em função da composição para as misturas contendo diesel e HVO. 71
Figura 45 - Valores de absorbância em função da composição para as misturas contendo biodiesel e HVO. 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de valores de densidade e valores de combustão para combustíveis.....25
Tabela 2 - Informações sobre os combustíveis utilizados nas análises 28
Tabela 3 - Misturas Binárias de diesel e biodiesel (%v/v). 28
Tabela 4 - Misturas binárias diesel e HVO (%v/v). 29
Tabela 5 - Misturas binárias biodiesel e HVO (%v/v). 29
Tabela 6 - Caracterização Fisico-Química do diesel. 30
Tabela 7- Caracterização Fisico-Quimica do biodiesel (FAME). 31
Tabela 8 - Caracterização Fisico-Química do HVO. 32
Tabela 9 - Resultados de densidade e viscosidade cinemática das misturas de diesel e biodiesel. 37
Tabela 10 - Resultados de densidade e viscosidade cinemática das misturas de diesel e HVO. 38
Tabela 11 - Resultados de densidade e viscosidade cinemática das misturas de biodiesel e HVO. 38
Tabela 12 – Valores das constantes e coeficientes de regressão para (1).....41
Tabela 13 – Valores de constantes e coeficientes de regressão para Equação (2). 45
Tabela 14 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de diesel e Biodiesel. 47
Tabela 15 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de diesel e HVO. 47
Tabela 16 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de biodiesel e HVO. 48
Tabela 17 – Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de diesel e Biodiesel. 50
Tabela 18 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de diesel e HVO. 51
Tabela 19 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de biodiesel e HVO. 51
Tabela 20 - Resultados de Destilação do sistema de diesel e biodiesel. 55
Tabela 21 - Resultados de Destilação do sistema de diesel e HVO. 56
Tabela 22 - Resultados de Destilação do sistema de biodiesel e HVO. 57
Tabela 23 - Atribuições bandas dos espectros de infravermelho dos combustíveis. 65

Tabela 24 - Valores de constantes e coeficientes de regressão para Equação (3). 69
Tabela 25 - Indicação de atendimento dos parâmetros avaliados em relação as legislações ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009) *. 72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS 11
2 OBJETIVOS 13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14
3.1 AQUECIMENTO GLOBAL E COMBUSTÍVEIS 14
3.1 ÓLEO DIESEL 16
3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS 19
3.2.1 BIODIESEL 20
3.2.2 HVO 21
3.3 PROPRIEDADES DE COMBUSTÍVEIS 24
3.3.1 DENSIDADE/MASSA ESPECÍFICA 24
3.3.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA 25
3.3.3 PONTO DE FULGOR 26
3.3.4 DESTILAÇÃO 26
3.3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR) 26
4 METODOLOGIAS E MATERIAIS 27
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS 27
4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS 33
4.2.1 ANÁLISE DE DENSIDADE/MASSA ESPECÍFICA 33
4.2.2 ANÁLISE DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA 33
4.2.3 ANÁLISE DE PONTO DE FULGOR 34
4.2.4 ANÁLISE DE DESTILAÇÃO 35
4.2.5 ANÁLISE DE FT-INFRAVERMELHO 36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 37
5.1 RESULTADOS DE MASSA ESPECÍFICA/DENSIDADE E VISCOSIDADE 37
5.2 RESULTADOS DE PONTO DE FULGOR 46
5.3 RESULTADOS DE DESTILAÇÃO 54
5.4 RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS 64
6. CONCLUSÕES 74

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS / CONTINUAÇÃO DO TRABALHO 75
REFERÊNCIAS 76

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Estudos encontrados na literatura têm concentrados esforços na direção de se buscar alternativas para a diminuição dos efeitos causados pelo aquecimento global ao meio ambiente. Destacam-se as pesquisas para a obtenção de fontes de energias renováveis em substituição aos combustíveis fósseis com potenciais expressivos de redução de emissão durante o processo de combustão (CHEIKH et al., 2016; HOEKMAN et al., 2012; KIM et al., 2014; LEIBBRANDT et al., 2013; SINGH; SUBRAMANIAN; SINGAL, 2015)

Segundo U.S. Energy Information Administration (EIA) (EIA, 2017) o número de veículos de passeio e comerciais dobrará nos próximos vinte a vinte cinco anos. Em 2017 a energia utilizada no setor de transporte representou cerca 33% do consumo total de energia final globalmente. Em concomitância, o setor de transporte continua sendo o que utiliza a menor parcela de energia renovável: em 2017, 96,7% do transporte global consumiu energia provenientes do petróleo/produtos petrolíferos e pequenas parcelas foram atendidas por biocombustíveis (3,0%) e eletricidade renovável (0,3%).

Diante deste cenário, os governos mundiais definiram medidas que pretendem conter a ação climática de muitos países. Um deles é o chamado Acordo de Paris, assinado por 196 países, o qual tem como meta global limitar o aquecimento global em 2 °C, preferencialmente 1,5 °C, em comparação aos níveis pré-industriais. (HONE, 2017). Por outro lado, alguns países determinaram o desenvolvimento de seu próprio ambiente interno de política climática e energética para 2030. O Brasil é signatário do Acordo de Paris e se comprometeu em sua Contribuição de Redução de Emissões (NDC - *National Determinated Contribution*) reduzir as emissões em 37% de suas emissões em 2025, com indicativo de redução de 43% até 2030 (BRASIL, 2020a).

A utilização de biocombustíveis, seja em sua forma pura ou em misturas com combustíveis fósseis, vem alcançando atenção nas pesquisas científicas por estar diretamente ligada ao alcance das metas de utilização de fonte renováveis. Os estudos apresentam diversos processos de produção de biocombustíveis, obtidos por diferentes reações, utilizando vários tipos de gorduras e óleos como matérias primas em diferentes composições, com diferentes formas de reação e propriedades (KNOTHE, 2010).

Biocombustíveis são, comumente, obtidos por meio de processos utilizando como matéria-prima de origem animal ou vegetal. Alguns biocombustíveis de primeira geração são o etanol de cana-de-açúcar, etanol à base de amido, ácido metil éster (FAME), óleo vegetal simples (SVO) e óleo vegetal hidrotratado (HVO) produzido a partir de óleo de palma, colza

ou soja. O biocombustível mais comum em aplicações de motor ciclo diesel é o biodiesel ou éster metílico produzido a partir do óleo vegetal por transesterificação com metanol. A glicerina é obtida como um subproduto deste processo. Outro biocombustível que apresentam resultados satisfatórios são os óleos vegetais hidrotratados (HVO), produzidos por hidrogenação de óleos vegetais com hidrogênio, no qual o propano (bioLPG) também é produzido. O bioetanol é obtido a partir de matérias-primas contendo amido ou açúcar, como trigo, milho, beterraba sacarina ou cana-de-açúcar por meio de um processo de fermentação (UNGLERT et al., 2020).

Países da União Europeia e Ásia entraram no mercado de biocombustíveis nas últimas duas décadas e sua produção é baseada principalmente na produção de biodiesel, produzido a partir de óleo de soja, colza e palma (HUENTELER; LEE, 2015), enquanto nas Américas e na Ásia prevalece a produção de etanol a partir de cana-de-açúcar, milho, trigo e mandioca. A diversificação regional e de matéria-prima foi reconhecida por várias associações e agências alemãs como potencialmente propícia à formação de um mercado internacional de commodities de biocombustíveis. A produção global de biocombustíveis para o setor de transporte atingiu 165.8 bilhões de litros em 2019 (US EIA, 2020).

A diversidade de biocombustíveis para estudo e utilização em misturas de diesel é ampla e recentes trabalhos apontam as características limitantes dos biocombustíveis puros e a mitigação a partir da adição de outros biocombustíveis ao diesel. Como exemplo, observa-se que valores de lubricidade não são atendidos para o biocombustível HVO puro e atendem a especificação quando misturados com frações de biodiesel (FAME) que possui melhor lubricidade (FERNÁNDEZ et al., 2019) (LAPUERTA et al., 2013).

A utilização de biodiesel, por sua vez, tem evidenciado que o éster metílico de ácido graxo convencional (FAME), apesar de ser apresentado com a proposta de redução de emissões, têm apresentado resultados de menor estabilidade a oxidação, problemas com armazenamento, propriedades de comportamento a frio inferiores aos combustíveis de origem fóssil, além da maior probabilidade de formação de "borra" em peças do veículo. Incompatibilidades de vedação, efeito higroscópico, sensibilidade à água e maior biodegradabilidade em comparação com combustíveis crus de motores de ignição por compressão são problemas enfrentados com a utilização do biodiesel (FAME) (KNOTHE; RAZON, 2017; UNGLERT et al., 2020).

Ao invés de tentar melhorar as propriedades finais do biodiesel e do HVO, os estudos têm buscado melhores e diferentes composições de biocombustíveis e combustíveis de origem fóssil, partindo do pressuposto que a produção de biocombustíveis convencionais tem variado em diferentes partes do mundo e se faz necessária a consideração da disponibilidade de matéria-

prima e legislações locais (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008; LAPUERTA et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2010).

A garantia da qualidade de biocombustíveis e as misturas desses com combustíveis de origem fóssil é determinada por requisitos e propriedades padronizadas. Os parâmetros e valores limites são baseados em resultados científicos, bem como em experiências de campo e observações. A especificação internacional mais conhecida e utilizada para o combustível diesel é a EN 590 (2009) com a determinação dos métodos de ensaio e requisitos dos combustíveis a serem consumidos. A norma permite no máximo 7% (v/v) de biodiesel em diesel bem como a adição de outros hidrocarbonetos parafínicos, como HVO, em qualquer quantidade (CEN, 2009).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece regras por meio de portarias, instruções normativas e resoluções. Atualmente o ministério de Ministério de Minas e Energia estabelece o percentual mínimo obrigatório de 10% de biodiesel ao óleo diesel e não possui regulamentação definida para a utilização de outros hidrocarbonetos parafínicos como o HVO (BRASIL, 2021b).

2 OBJETIVOS

Alguns fatores limitantes das misturas de combustíveis devem ser considerados no processo de mistura para o alcance dos parâmetros de especificação e eficiência. A escolha correta das proporções utilizadas pode prevenir falhas no veículo e auxiliar diretamente nas emissões do sistema.

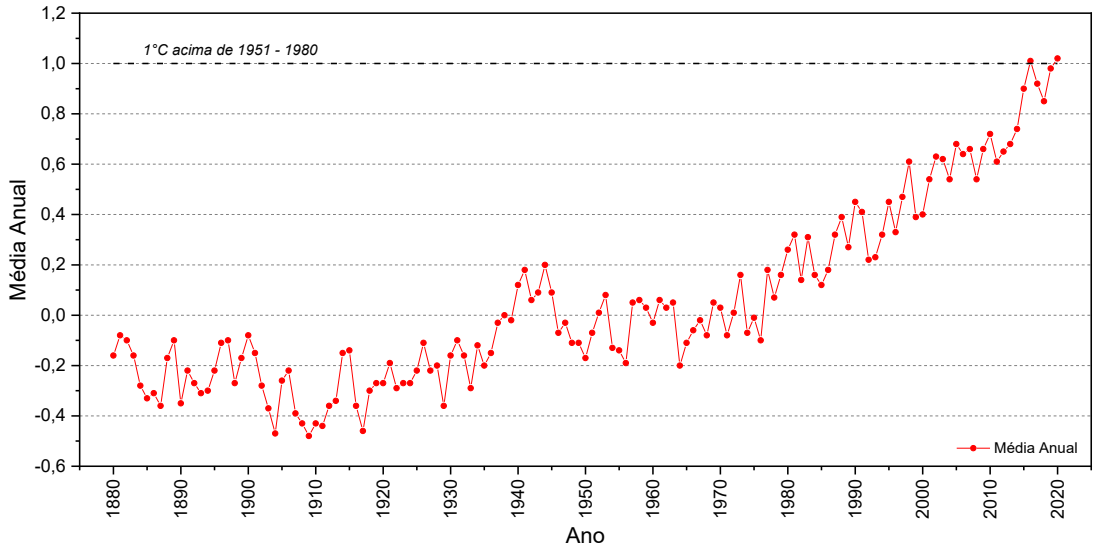
Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo estudar propriedades físico-químicas e espectroscópicas de misturas binárias de diesel e os biocombustíveis biodiesel e HVO com a finalidade de construir correlações entre as propriedades analisadas e a fração volumétrica do componente utilizado. Além disso, com os resultados obtidos, objetiva-se verificar em quais composições as propriedades estudadas atenderiam os requisitos e padrões estabelecidos nacional e internacionalmente como diesel comercial para utilização em veículos automotores de ciclo diesel.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AQUECIMENTO GLOBAL E COMBUSTÍVEIS

Estima-se que as atividades humanas nos últimos 100 anos, principalmente a queima de combustível fóssil, aumentaram a temperatura média global da Terra em cerca de 1 °C, um número esse atualmente está aumentando em 0,2 °C, por década (Figura 1). A maior parte da tendência atual de aquecimento é possivelmente decorrente da atividade humana desde 1950 e observa-se uma taxa sem precedentes ao longo de décadas a milênios.

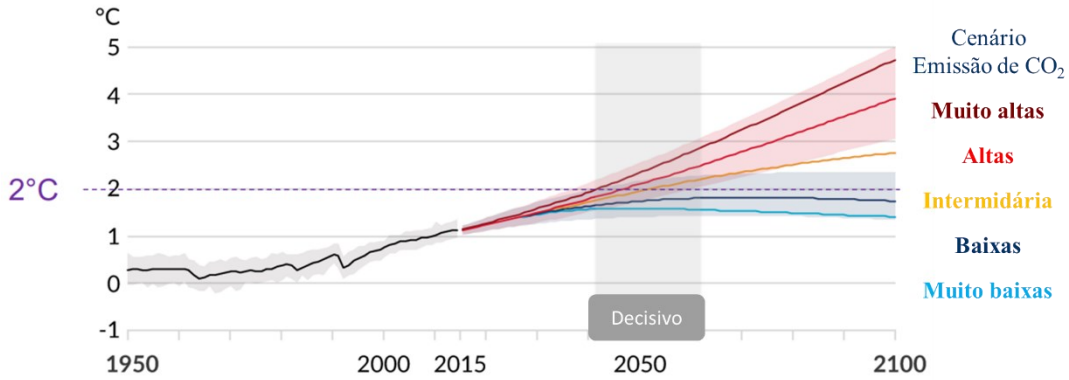
Figura 1 – Índice da temperatura global terra-oceano.



Fonte: Adaptado (SHAFTEL et al., 2020).

Em seu relatório de 2021, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climática - IPCC apresenta as mudanças climáticas do passado e explora possíveis futuros. Cinco cenários são apresentados com possíveis evoluções do clima ao longo do século XXI em função das emissões de gases de efeito estufa da evolução das sociedades humanas (Figura 2). Em todos os cenários o aquecimento atinge ou ultrapassa a marca de 1,5ºC já nos próximos 20 anos. O contrário só é possível caso ocorra uma ação imediata e contundente da espécie no sentido de mudar essa trajetória (MASSON-DELMOTTE et al., 2021).

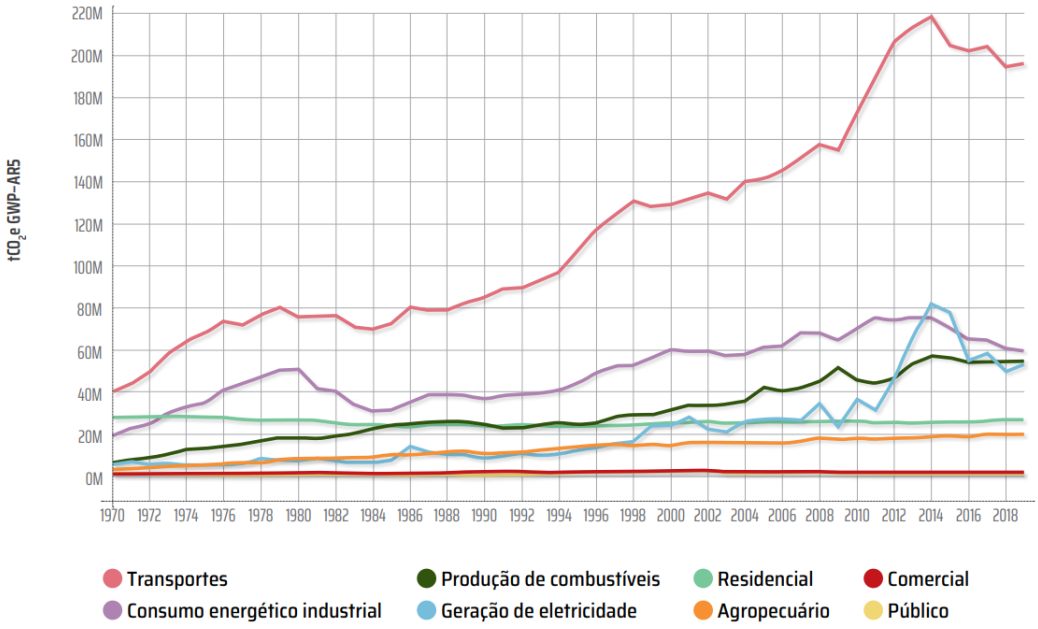
Figura 2 - Projeção de mudança na temperatura global conforme IPCC até 2100 em cinco cenários em função da emissão de CO_2.



Fonte: Adaptado (MASSON-DELMOTTE et al., 2021).

Conforme Relatório Síntese de 2020 do SEEG (SISTEMA DE ESTIMATIVA DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA) (GCEC et al., 2020), o setor de energia pela produção ou do uso de combustíveis, em 2019, gerou um valor de 413,7 MtCO2 de gases de efeito estufa (Figura *3*). Historicamente, energia é um dos setores com maior aumento de emissões no país: de 1990 até o ano de 2019, o crescimento foi de 114%. Desde 1970, as emissões do setor quadruplicaram. Verificando os subsetores, o maior contribuinte é o transporte, com 47% de toda emissão por energia.

Figura 3 –Emissões de CO2e (t) por atividades do setor de energia no Brasil.



Fonte:(GCEC et al., 2020).

Combustíveis são substâncias que são queimadas para produzir energia. Os combustíveis podem ser usados, principalmente, de pelo menos três maneiras diferentes: queimados diretamente para liberar energia térmica; transformado quimicamente em formas de combustível mais limpo ou convertidos em produtos químicos/ materiais não combustíveis. Todas as utilizações descritas têm em comum a formação e a quebra de ligações químicas e a transformação de estruturas moleculares. As maneiras como são usados os combustíveis e seu comportamento durante os processos de conversão ou utilização, necessariamente dependem de sua composição química e estrutura molecular (SCHOBERT, 2010).

Segundo (SCHOBERT, 2010), o mundo está agora em um estado de transição entre uma economia de energia que, na maioria das nações, tem uma dependência do petróleo, gás natural e carvão, para uma nova economia de energia que será fortemente baseada em fontes alternativas e renováveis de energia, incluindo combustíveis derivados de biomassa.

A busca por outras fontes de energia foi impulsionada devido à crescente industrialização iniciada no século 19, devido ao desenvolvimento de máquinas que convertem a energia armazenada em uma variedade de recursos. Como exemplos é possível citar o motor de combustão interna, em suas duas variações principais, os motores de ignição por centelha e de ignição por compressão (diesel). Enquanto os combustíveis obtidos de fontes fósseis foram investigados desde o início desses motores, os materiais renováveis também encontraram algum interesse, principalmente etanol para ser utilizado em motores de ignição por centelha e óleos vegetais no caso da ignição por compressão. Devido a uma variedade de fatores, o petróleo se tornou a principal fonte de combustíveis para ambos os motores, embora as pesquisas, testes e algum uso dos combustíveis renováveis "alternativos" continuassem por muitos anos durante aproximadamente a Segunda Guerra Mundial e então retomavam com intensidade cada vez maior no final da década de 1970 e início da década de 1980 como resultado das crises de energia da década de 1970 (KNOTHE; RAZON, 2017; KOVARIK, 1998).

3.1 ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é definido como “destilado médio” e possui um ponto de ebulição mais alto do que a gasolina e ponto de ebulição mais baixo que gasóleo. Para o denominado diesel mais volátil, a temperatura de 95% destilado é acima 288 °C, enquanto para o diesel menos volátil a temperatura é 355 ºC. Sua composição é de hidrocarbonetos saturados (75%, sendo principalmente hidrocarbonetos parafínicos) e hidrocarbonetos aromáticos (25%v/v, incluindo alquilbenzenos e derivados do naftaleno). Possuem predominantemente misturas com cadeias

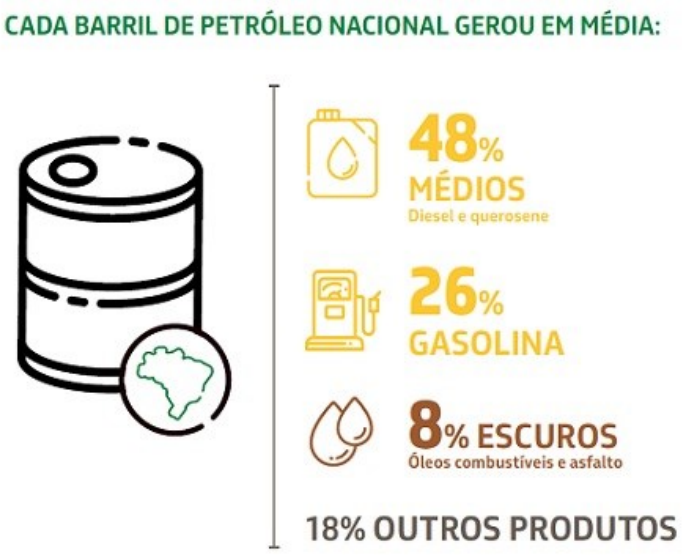
de estruturas químicas de C10 a C19 (SPEIGHT, 2011). Comercialmente, o diesel está misturado com outras substâncias como querosene, gasóleos, nafta pesada, entre outros. Essas adições tem como objetivo melhorar o desempenho do diesel, além de minimizar o desgaste nos motores e nos componentes do sistema de injeção.

Conforme dados da BR Petrobras (

Figura 4) a partir de um barril de petróleo 48% dos produtos gerados são de frações médias como diesel e Querosene, 26% da geração de Gasolina e 8% da geração de óleo combustíveis e asfalto.

A qualidade do diesel comercializado no Brasil é determinada pela ANP por diferentes parâmetros físico-químicos descritos na Resolução 50 de 2013 e através do Programa de Monitoramento de Qualidade dos Combustíveis (PMQC) (BRASIL, 2013).

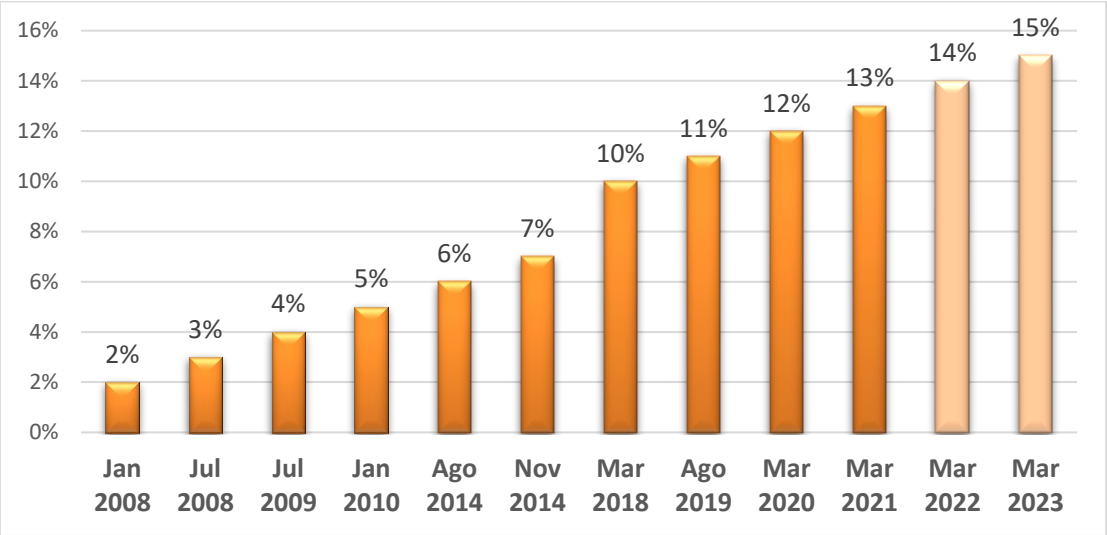
Figura 4 - Porcentagem de geração de produtos a partir de um barril de petróleo.



Fonte: (PETROBRAS, 2018).

Objetivando o atendimento aos desafios globais de mitigação das mudanças climáticas, o Brasil ampliou a obrigatoriedade do uso do biodiesel (FAME) nas frotas de veículos pesados do tipo diesel. A Figura 5 apresenta os valores de porcentagem de biodiesel que foram aumentando gradativamente na matriz energética do país desde 2003. Atualmente o percentual está em 10% sendo o objetivo a implementação de 15% até meados de 2023. Na Europa, por sua vez, o percentual máximo para misturas com biodiesel (FAME) é de 7% (BRASIL, 2018a).

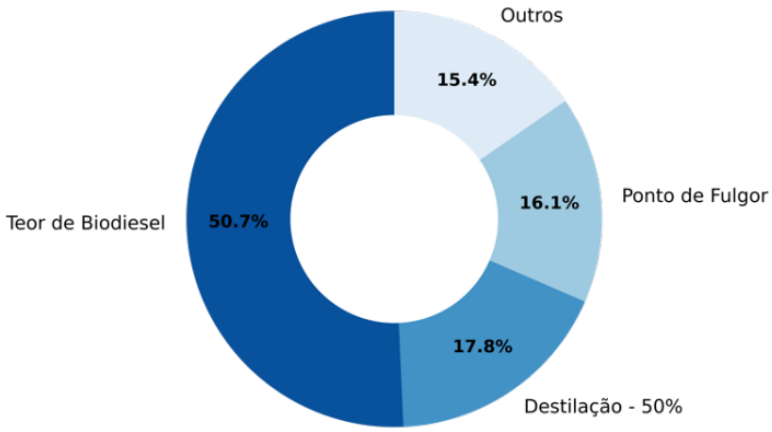
Figura 5 - Evolução da porcentagem de biodiesel no diesel – Brasil.



Fonte: Autor.

Segundo o relatório do ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS 2021 da Agência Nacional de Petróleo – ANP (ANP, 2020a) em seu programa de monitoramento de qualidade de combustíveis o que diz respeito ao óleo diesel, foram constatas 675 não conformidades, sendo que 50,7% relativas ao teor de biodiesel (verificação do cumprimento ao dispositivo legal que determina a adição de biodiesel ao óleo diesel); 17,8% a Destilação a 50%, 16,1% Ponto de Fulgor; 15,4% outros (Aspecto, Teor de Água, Teor de Enxofre, Cor, Contaminação Total, Destilação a 85%, Destilação a 95%, Destilação a 10% e Massa Específica a 20ºC) (Figura 6).

Figura 6 – Percentual de não conformidades de Óleo diesel no Brasil em 2021.



Fonte: (ANP, 2020a).

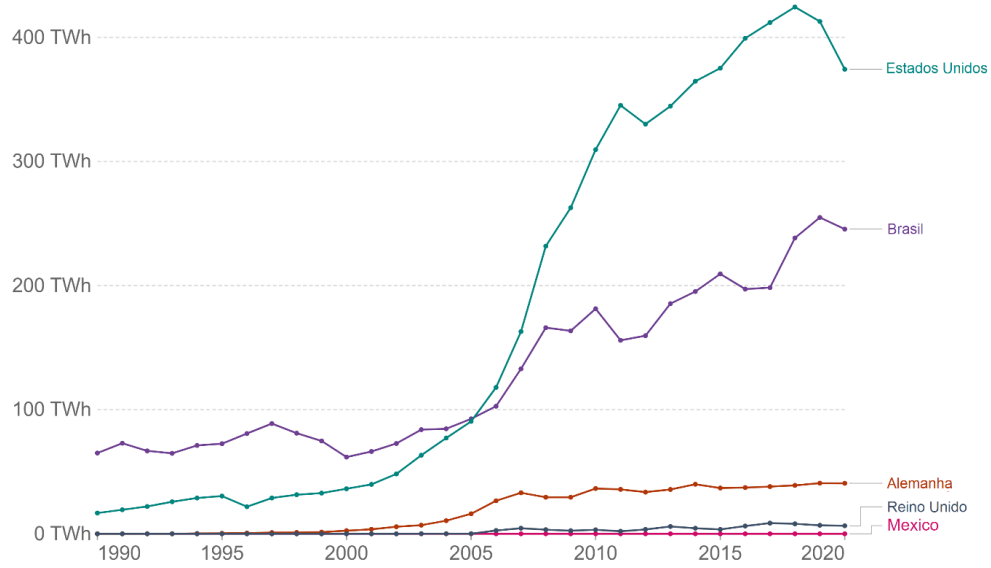
3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

Uma das primeiras previsões de Rudolf Diesel, quando ele projetou o seu motor, era que os óleos derivados de plantas se tornariam combustíveis para o seu motor. Além de utilizar diversos óleos vegetais, diversos testes foram realizados com possíveis combustíveis através de carvão pulverizado e alcatrão de carvão (SCHOBERT, 2010). Hoje devido ao avanço da tecnologia busca-se combustíveis sob medida, que também devem se harmonizar com o tratamento de gases de escape e atender aos critérios de sustentabilidade. O foco atualmente de biocombustíveis está no etanol, biodiesel e HVO entre os combustíveis derivados de plantas.

O Brasil representa um dos maiores produtores e consumidores de biocombustíveis do mundo (Figura 7) e com isso implementa políticas de incentivo para a produção e utilização de biocombustíveis. O Programa Nacional de Produção e Uso do biodiesel (PNPB), o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), na década de 1970, e, mais recentemente, o RenovaBio (BRASIL, 2020b) são exemplos de programas estruturados pelo governo brasileiro. Destaca-se ainda o programa Rota 2030 - Mobilidade e Logística (BRASIL, 2018b), lançado em 2018, que estabelece uma série de obrigações de eficiência energética, segurança e sustentabilidade para o setor automotivo, tendo como contrapartida benefícios tributários para as empresas que aderirem ao programa.

No setor de transporte, devido à implementação da Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), espera-se um aumento expressivo na produção e consumo de biocombustíveis pela política, obrigatória para as distribuidoras, do mercado de créditos de carbono (CBIO), gerando mais competitividade e contribuição com a regularidade do abastecimento (BRASIL, 2020b).

Figura 7 - Produção total por ano de biocombustíveis em terawatt-hora (TWh) (bioetanol e biodiesel).



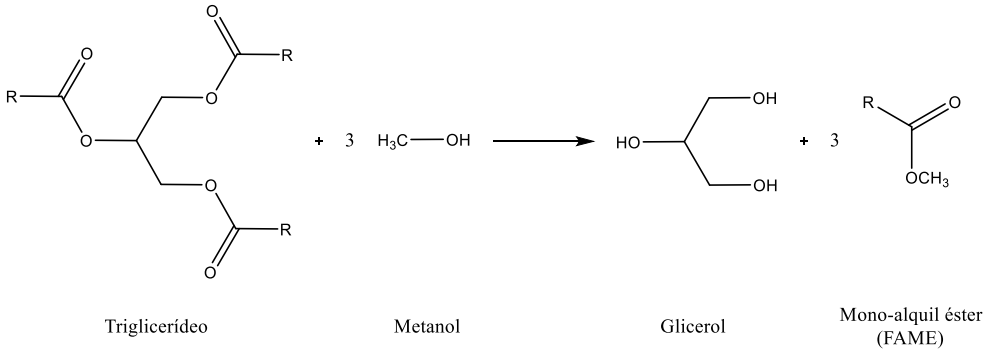
Fonte: (DATA, 2020).

3.2.1 BIODIESEL

Considerado o biocombustível mais estudado e mais comum, o biodiesel (FAME – Fatty Acid Methyl Ester) é definido como um mono-alqui éster de óleo vegetal ou gordura animal, obtido por transesterificação do respectivo óleo ou gordura com álcool. O biodiesel puro é comumente denominado como B100 (100% de FAME) e misturas de biodiesel com diesel fóssil são denominadas como BXX (Ex.: B5 é constituído de 5% e B95 de 95% de biodiesel).

Em resumo, a transesterificação é a produção de um éster a partir de outro éster (Figura 8). No processo de produção do biodiesel, o óleo vegetal ou gordura animal (consiste principalmente em triglicerídeos) reage com um álcool de baixa massa molar. (KNOTHE; RAZON, 2017).

Figura 8 - Reação de transesterificação para a produção de biodiesel (FAME).



Fonte: Autor.

O processo mais comum da reação de transesterificação é a utilização de um reator de batelada sob constante agitação e a 60 °C da temperatura de reação. Posteriormente, o glicerol é separado por decantação, junto com o excesso de metanol que será recuperado por destilação (CALERO et al., 2015).

O biodiesel é biodegradável, não tóxico, renovável, possui alto índice de cetano, alto ponto de fulgor, conteúdo de oxigênio embutido que permite maior combustão, com baixo teor de enxofre, componentes aromáticos e outras emissões de poluentes.

Entretanto, devido à sua estrutura química, o biodiesel é mais propenso à degradação pelo processo de oxidação (KUMAR, 2017). Apesar da similaridade em cadeias de carbono em relação ao diesel fóssil, o biodiesel possui insaturações e um grupo polar oxigenado, um grupo carboxila (DO AMARAL; DE REZENDE; PASA, 2020). Sendo assim, o biodiesel possui maior possibilidade de degradação por processos oxidativos em relação ao diesel fóssil. Além disso é mais higroscópico, o que promove a retenção de água na mistura, potencializando a degradação hidrolítica. A partir do momento que a solubilidade da água no biodiesel é ultrapassada, a presença de água livre no fundo dos tanques é observada e ocorre contaminação microbiana e formação de fungos por diferentes mecanismos (FREGOLENTE; FREGOLENTE; WOLF MACIEL, 2012; SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016).

Hasan e Rahman (2017) apontam que a adição de biodiesel ao diesel fóssil, em baixas proporções, pode ser usada em motores a combustão sem o comprometimento ao motor e a necessidade de grandes modificações. Com isso, o nível de emissão é mais baixo ou com quase o mesmo desempenho que a obtida com o uso de diesel

Por outro lado, devido as regulamentações de alguns países, após a obrigatoriedade de adição de biodiesel ao diesel em proporções superiores a 10%, os problemas de formação de depósitos, acúmulo de água em tanques, filtros e sistema de injeção em motores se intensificaram. Estudos evidenciam que tais problemas são comuns ao usar níveis mais elevados de biodiesel em misturas, como 20%, e que dependendo da temperatura e pressão de operação os danos podem ser piores devido à oxidação do biodiesel misturado ao diesel fóssil (BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009) (HASAN; RAHMAN, 2017).

3.2.2 HVO

HVO *"hydrotreated vegetable oil (HVO)"* (DIMITRIADIS et al., 2018) tem sido tema recente de estudos científicos com alternativa na utilização de biocombustíveis na cadeia de transportes (terrestre, marinho e aviação). O combustível renovável pode ser encontrado na

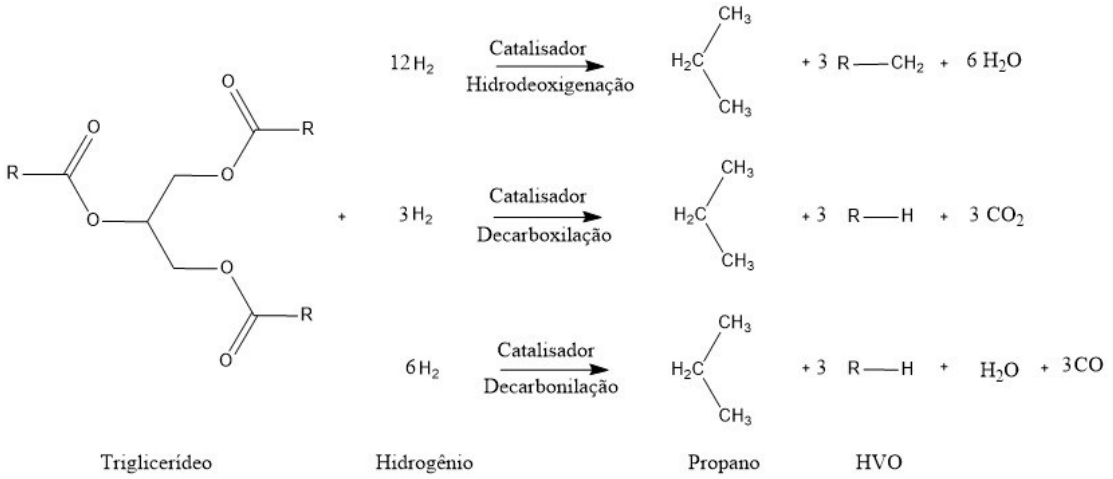
literatura com diversas denominações também pelos termos *"hydrotreated vegetable oil (HVO)"* (DIMITRIADIS et al., 2018), *"hydroprocessed Renewable Diesel (HRD)"* (SINGH; SUBRAMANIAN; SINGAL, 2015) (LIU; CHEN; WANG, 2020) (LABECKAS; SLAVINSKAS; KANAPKIENE, 2019), *"renewable diesel (fuel)"* (CHEN, 2012), *"paraffinic diesel fuel"* (ZAHOS-SIAGOS; KARATHANASSIS; KARONIS, 2018), *"paraffinic renewable diesel"* (LAKANEN et al., 2021), *"hydroprocessed vegetable oil"* (VRTIŠKA; ŠIMÁČEK, 2016), *"green diesel"* (HILBERS et al., 2015) (KAMARUZAMAN; TAUFIQ-YAP; DERAWI, 2020), *"bio-hydrogenated diesel (BHD)"* (VRTIŠKA; ŠIMÁČEK, 2016) (SRIFA et al., 2014).

Segundo (NO, 2014), é importante constatar que o termo *"parrafinic diesel"* inclui o diesel produzido a partir do gás de síntese de gás natural, carvão ou biomassa (GTL, CTL ou BTL respectivamente), bem como o HVO. Ao mesmo tempo, Knothe (2010) enfatizou que diesel renovável seria o termo mais apropriado para combustíveis semelhantes ao petrodiesel derivados de fontes biológicas. Observa-se que o bioquerosene e todas as misturas de alcanos / olefinas derivados de biomassa por meio de várias tecnologias de fermentação também são classificados como diesel renovável. (WESTFALL; GARDNER, 2011).

Considerado um combustível renovável composto de hidrocarbonetos semelhantes aos de combustíveis fósseis, o HVO é produzido em um processo baseado na conversão de gorduras e óleos para obtenção de combustíveis muito semelhantes ao diesel fóssil. Uma das melhores soluções encontradas é o hidrotratamento de óleos vegetais realizado em instalações de refinaria (KNOTHE, 2010). Objetiva-se principalmente diminuir a concentração de heteroátomos e metais. Tal procedimento utiliza óleos com alto teor de ácidos graxos livres, sendo um dos primeiros trabalhos realizado na China na década de 1930. O craqueamento de diversos óleos vegetais foi realizado, com a obtenção de combustíveis capazes de substituir os combustíveis convencionais derivados do petróleo durante a Segunda Guerra Mundial (CHANG; WAN, 1947).

A produção de HVO, hidroprocessamento de óleos vegetais, consiste inicialmente na hidrogenação das ligações duplas dos triglicerídeos e conversão para ácidos graxos livres, monoglicerídeos e diglicerídeos. Estes por sua vez são convertidos, em temperaturas entre 300-360 ° C e pressão de 3 MPa, em alcanos por três diferentes rotas sintéticas: descarboxilação, decarbolinação (ambos removendo o átomo de carbono dos produtos intermediários) e hidrodesoxigenação (sem a remoção do átomo de carbono). Como subprodutos, são obtidos propano, água, monóxido de carbono e dióxido de carbono (MIKULEC et al., 2010). A Figura 9 mostra as diferentes rotas sintéticas para produção de HVO:

Figura 9 - Rotas de reações para produção de HVO.



Fonte: Autor.

HVO possui número de cetano alto em relação ao diesel. O número de cetano é considerado um indicador de qualidade dos combustíveis diesel. A grande diferença entre os números de cetano do HVO e do combustível diesel convencional exigiria alguns ajustes no controle do motor para compensar a ignição do combustível no início do ciclo. Por outro lado, a baixa lubricidade do HVO em relação ao petrodiesel, devido à ausência de compostos de enxofre (e oxigênio) no combustível, torna-se necessário o uso de aditivos lubrificantes (como no diesel convencional) para proteger o sistema de injeção (NESTE CORPORATION, 2015). Já em relação às propriedades a frio, como ponto de nuvem (CP) e ponto de entupimento do filtro frio (CFPP), o biocombustível HVO pode ser variado de sendo superior ao petrodiesel e atendimento aos requisitos locais.

Segundo Suarez-Bertoa et al., (2019), HVO pode ser misturado com o diesel fóssil convencional sem a necessidade de adaptações nos motores do veículo. Os estudos demonstram que o HVO não está sujeito as limitações de mistura comparáveis às misturas baseadas em biodiesel. Além disso, foi demonstrado que HVO possui um maior conteúdo de energia, estabilidade térmica e de armazenamento superiores ao biodiesel (FAME) e álcoois.

No Brasil, a ANP segundo NOTA TÉCNICA Nº 4/2020/SBQ-CRP/SBQ/ANP-RJ, especifica-se diesel verde como *"o diesel verde produzido a partir de hidrotratamento de óleo vegetal e animal ou a partir de gás de síntese proveniente de biomassa, conhecido como HVO."* (ANP, 2020b)

Sabe-se que os custos de implantação e operação de produção de HVO são altos e necessitam de um investimento inicial significativo, porém existem possibilidades de adaptação de plantas que já produzem biocombustíveis e refinarias para a produção do HVO.

3.3 PROPRIEDADES DE COMBUSTÍVEIS

A garantia da qualidade de biocombustíveis e misturas de combustíveis é determinada por requisitos e propriedades padronizadas. Os parâmetros e valores limites são baseados em resultados científicos, bem como em experiências de campo e observações. A especificação atualmente mais conhecida e utilizada para o diesel é a EN 590/2009 (CEN, 2009) com a determinação dos métodos de ensaio e requisitos dos combustíveis a serem consumidos. A norma permite no máximo 7% (v/v) de biodiesel no diesel bem como a adição de outros hidrocarbonetos parafínicos como HVO em qualquer quantidade. Alguns fatores limitantes da adição de hidrocarbonetos parafínicos devem ser considerados no processo de mistura com diesel fóssil para o alcance dos parâmetros da especificação. A escolha correta das proporções utilizadas pode prevenir falhas no veículo e auxiliar diretamente nas emissões do sistema. No Brasil, conforme já citado, as especificações são definidas pela Agência Nacional do Petróleo – ANP na Resolução nº 50 de 2013 (BRASIL, 2013) por diferentes parâmetros físico-químicos.

As principais propriedades determinantes relacionadas a qualidade do combustível são:

- Infravermelho
- Densidade/Massa específica
- Ponto de Fulgor
- Viscosidade a 40 °C
- Destilação

3.3.1 DENSIDADE/MASSA ESPECÍFICA

Conforme as normas ASTM D 1298 (ASTM, 2017) ou ASTM D 4052 (ASTM, 2013) define-se densidade como a massa de um líquido por unidade de volume a uma dada temperatura de referência. Se tratando de um parâmetro de combustível, a densidade relaciona a quantidade de massa por unidade volume que estará presente no processo de injeção no motor. A bomba injetora possui volumes padronizados e constantes para cada determinada condição de operação. A densidade do combustível tem sido tradicionalmente um fator importante, pois afeta a potência máxima de injeção e consumo volumétrico de combustível dos motores.

Segundo (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2010), um valor alto de densidade de um combustível resultará em um baixo conteúdo energético por unidade de massa de um combustível. Partindo do pressuposto que a bomba injetora dosa volumes fixos, um baixo

conteúdo energético (por unidade de volume) causará redução na potência produzida pelo motor (

Tabela 1).

Tabela 1 - Tabela de valores de densidade e valores de combustão para combustíveis.

	Unidade	**Diesel (Padrão EN 590)**	**Biodiesel (FAME)**	**HVO (Diesel verde)**
Densidade	Kg/m3	≈ 835	≈ 880	≈ 780
Valor de combustão	MJ/Kg	43,1	37,2	44,1

Fonte: (NESTE CORPORATION, 2015).

3.3.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Segundo ASTM D 455 (ASTM, 2019), viscosidade cinemática é a razão entre transporte de momento e armazenamento de momento. Tais razões são chamadas de difusividades com dimensões de comprimento ao quadrado dividido pelo tempo e a unidade SI é metro quadrado dividido por segundo (m^2/s). Entre as propriedades de transporte de calor, massa e transferência de momento, a viscosidade cinemática é o momento difusividade. Anteriormente, a viscosidade cinemática era definida especificamente para viscosímetros cobertos por este método de teste como a resistência ao fluxo sob a gravidade. Entretanto, é a relação entre o transporte do momento e o armazenamento do momento. Um combustível com maior viscosidade demanda uma pressão maior no sistema de injeção no motor. Viscosidades muito altas resultam em perdas por bombeamento e pulverização deficiente afetando assim o processo de combustão (GUIBET; FAURE-BIRCHEM, 1999).

Knothe, Krahl e Van Gerpen (2010) afirmam que em sistemas de injeção diesel mais comuns, o combustível é injetado no cilindro e pistão por uma bomba de elementos em cilindros (sistema Bosch). Objetivando uma maior pressão, existe uma folga, de milésimos de milímetro, entre os cilindros e o pistão. Em casos de um combustível com viscosidade muito baixa ocorre um escapamento significativo do combustível e redução de potência. Em contrapartida, viscosidades elevadas não possibilitam a injeção de combustível suficiente para a câmara de bombeamento.

3.3.3 PONTO DE FULGOR

O ponto de fulgor é definido conforme norma ASTM D 93 (ASTM, 2020) como a temperatura mais baixa na qual o produto gera quantidade de vapor para ignição em condições controladas. A propriedade em questão dos combustíveis está associada à inflamabilidade e evidencia as medidas de precaução a serem tomadas durante o manuseio, transporte, armazenamento e utilização. Tal ensaio é comumente utilizado para detecção de contaminação de amostras de combustíveis com materiais não voláteis ou inflamáveis. O ensaio de Ponto de Fulgor consiste na amostra de combustível, em um copo fechado, controlado por aquecimento e submetida a uma chama até que o vapor gerado queime e seja detectado por um "flash rápido".

3.3.4 DESTILAÇÃO

Destilação é um ensaio físico-químico utilizado para medição da complexidade das misturas líquidas relacionadas a volatilidade dos componentes das amostras. Baseando-se na norma ASTM D 86, é possível verificar no combustível as frações leves e pesadas de sua composição (ASTM, 2007).

O ensaio de destilação determina a porcentagem de combustível recuperada com o aumento da temperatura, sendo no final do teste obtida uma curva de temperatura em função da porcentagem recuperada. Na interpretação dos resultados deve ser considerada a temperatura na qual a destilação termina, uma vez que se esta for muito alta a combustão dos componentes menos voláteis será incompleta. Sendo assim, gotículas de combustível podem atingir as paredes do cilindro e a diluição com o óleo lubrificante pode ocorrer, aumentando assim o desgaste e produzindo depósitos de coque na câmara de combustão e segmentos de resíduos.

Devem ser observados também os pontos finais do fracionamento dos componentes. Conforme EN 590/2009 (CEN, 2009) 65% V / V não deve ter destilado antes de 250 °C; 85% V / V deve ser destilado antes de 350 °C e 95% V / V antes de 360 °C (FERNÁNDEZ-FEAL, 2017).

3.3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia de infravermelho (IR) é uma técnica analítica não destrutiva que possibilita a determinação, direta e rápida de diversas propriedades, sem pré-tratamento da amostra. A espectroscopia de infravermelho vem sendo utilizada como ferramenta analítica

quantitativa, sendo necessária a construção de um modelo para correlacionar os espectros de infravermelho com os valores correspondentes da propriedade de interesse (previamente determinados por uma referência método) (LIRA et al., 2010). Métodos utilizando IR têm sido amplamente estudados para prever propriedades físicas e químicas e certificar a autenticidade dos combustíveis (PEÑA et al., 2014; PETRUCCI et al., 2017; SHINDE; BEWOOR, 2020).

A Associação Nacional de Padrões do Brasil (ABNT) publicou o método NBR 15568 (2008) para determinar o teor de ésteres em misturas de biodiesel/diesel fóssil usando espectroscopia de infravermelho e regressão. Desde então, tal técnica é utilizada em laboratórios que monitoram a qualidade do biodiesel. (LIRA et al., 2010)

(ALVES; POPPI, 2016) desenvolveram a quantificação de HVO em misturas binárias entre diesel, HVO e biodiesel usando espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Já (VRTIŠKA; ŠIMÁČEK, 2016) desenvolveram modelos quimiométricos, como regressão de quadrados parciais (PLS) e regressão de componentes principais (PCR), para a determinação da quantidade de HVO em blendas HVO / diesel.

4 METODOLOGIAS E MATERIAIS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Durante este trabalho foram analisados três tipos de combustíveis: um de combustível fóssil (diesel S10 B0, denominado neste trabalho como diesel) e dois biocombustíveis (biodiesel B100 (FAME) denominado neste trabalho como biodiesel e HVO/diesel verde denominado neste trabalho de HVO).

A Tabela 2 apresenta a descrição de procedência de cada combustível puro utilizado e a simbologia utilizada para a preparação das misturas.

Partindo-se das amostras puras, foram preparadas 27 misturas binárias em uma base volumétrica em diferentes composições de cada combustível variando de 10% v/v em 10% v/v entre as composições, constituídas de diesel e biodiesel (Tabela 3), diesel e HVO (Tabela 4) e biodiesel e HVO (Tabela 5).

Tabela 2 - Informações sobre os combustíveis utilizados nas análises

Combustível	Procedência	Símbolo Associado Mistura[1)]	Denominação Puro[2)]
Diesel	Adquirido pela Mercedes Benz do Brasil e fornecido pela empresa Nova Petrene e produzido pela Total France Lote: PDFPCF040241G	D	100D
Biodiesel	Adquirido pela Mercedes Benz do Brasil e fornecido pela empresa BSBIOS Lote: 297266	B	100B
HVO	Adquirido pela Mercedes Benz do Brasil e fornecido pela empresa Nova Petrene e produzido pela Total France Lote: PDF020226U	H	100H

Fonte: Autor.

1)Símbolo associado para a composição das misturas binárias.

2)Denominação para descrever os combustíveis estudados em sua forma pura.

Tabela 3 - Misturas Binárias de diesel e biodiesel (%v/v).

Diesel (%)	Biodiesel (%)	Denominação
90	10	90D 10B
80	20	80D 20B
70	30	70D 30B
60	40	60D 40B
50	50	50D 50B
40	60	40D 60B
30	70	30D 70B
20	80	20D 80B
10	90	10D 90B

Fonte: Autor

Tabela 4 - Misturas binárias diesel e HVO (%v/v).

Diesel (%)	HVO (%)	Denominação
90	10	90D 10H
80	20	80D 20H
70	30	70D 30H
60	40	60D 40H
50	50	50D 50H
40	60	40D 60H
30	70	30D 70H
20	80	20D 80H
10	90	10D 90H

Fonte: Autor.

Tabela 5 - Misturas binárias biodiesel e HVO (%v/v).

Biodiesel (%)	HVO (%)	Símbolo Associado
90	10	90B 10H
80	20	80B 20H
70	30	70B 30H
60	40	60B 40H
50	50	50B 50H
40	60	40B 60H
30	70	30B 70H
20	80	20B 80H
10	90	10B 90H

Fonte: Autor.

O diesel S10 foi caracterizado conforme a Resolução ANP Nº 40/2008 (BRASIL, 2008) e as especificações estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização Fisico-Química do diesel.

Característica	Unidade	Especificação	Resultado	Método
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	ASTM D 4176
Cor ASTM	-	máx. 3,0	< 0,5	ASTM D 1500
Enxofre total	Mg/Kg	máx.10	3,0	ASTM D 5453
Destilação				
50% vol. recuperados	°C	mín. 245,0	270,20	
95% vol. recuperados	°C	345,0-350,0	348,30	ASTM D 86
PFE (Ponto Final de Ebulição)	°C	máx. 370,0	360,70	
Densidade / Massa Específica a 20 °C	kg/m^3	829,0-834,0	835,0	ASTM D 4052
Ponto de Fulgor	°C	mín. 55,0	74,0	EN ISO 2719
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm^2/s	2,3-3,3	2,661	ASTM D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	máx. -5	-24	ASTM D 6371
Número de cetano	-	52-54	52,4	EN ISO 5165
Resíduo de carbono Ramsbot-tom no resíduo dos 10% finais da destilação	% massa	0,20-0,23	< 0,20	EN ISO 10370
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	% massa	3,0-6,0	4,3	EN 12916
Cinzas	% massa	máx. 0,01	< 0,010	EN ISO 6245
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC	-	máx. 1	1b	EN ISO 2160
Água	mg/kg	máx. 200	< 0,003	EN ISO 12937
Índice de Acidez	mgKOH/g	máx. 0,02	0,012	ASTM D 974
Estabilidade à oxidação	mg/100mL	máx. 2,5	1	EN ISO 12205
Lubricidade	µm	máx. 400	312	EN ISO 12156

Fonte: Adaptado Certificado de Análise da Total France Lote: PDFPCF040241G.

O biodiesel foi caracterizado conforme a Resolução ANP nº 45, de 25/2014 (BRASIL, 2014) e as especificações estão apresentadas na

Tabela 7.

Tabela 7- Caracterização Fisico-Quimica do biodiesel (FAME).

Característica	Unidade	Especificação	Resultado	Método
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	ASTM D 4176
Densidade / Massa Específica a 20 °C	kg/m3	850-900	885	ASTM D 4052
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm2/s	3,0-6,0	4,2080	ASTM D 445
Teor de água	mg/kg	máx. 200	167	
Contaminação total	mg/kg	máx.; 24	15,7	EN 12662
Ponto de fulgor	°C	min. 100	153,0	EN ISO 2719
Teor de éster	% massa	mín. 96,5	96,9	EN 14103
Cinzas sulfatadas	% massa	máx. 0,02		
Enxofre total	mg/kg	máx. 10	4,6	NBR 15867
Sódio + Potássio	mg/kg	máx. 5	< 1,0	NBR 15553
Cálcio + Magnésio	mg/kg	máx. 5	< 1,0	NBR 15553
Fósforo	mg/kg	máx. 10	< 1,0	NBR 15553
Índice de acidez	mg KOH/g	máx. 0,50	0,47	EN ISO 14104
Glicerol livre	% massa	máx. 0,02	> 0,019	ASTM D 6584
Glicerol total	% massa	máx. 0,25	0,210	ASTM D 6584
Monoacilglicerol	% massa	máx. 0,7	0,594	ASTM D 6584
Diacilglicerol	% massa	máx. 0,20	0,170	ASTM D 6584
Triacilglicerol	% massa	máx. 0,2	0,113	ASTM D 6584
Índice de Iodo	g/100g	anotar	105	EN ISO 14111
Estabilidade à oxidação a 110 ºC	hora	min. 12	15,1	EN ISO 14112

Fonte: Adaptado Certificado de Análise da BSBIOS Lote: 297266.

O HVO foi caracterizado conforme a Resolução ANP nº 842/2021 (BRASIL, 2021a) e as especificações estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização Fisico-Química do HVO.

Característica	**Unidade**	**Especificação**	**Resultado**	**Método**
Número Cetano	-	mín. 51	>74,9	EN ISO 5165
Densidade / Massa Específica a 20 °C	kg/m3	761,2-806,5	779	EN ISO 12185
Ponto de fulgor	°C	min. 38	90	EN ISO 2719
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm2/s	2,00-4,50	2,957	EN ISO 3104
Destilação				
10% vol. recuperados	°C	mín. 180,0	261,5	EN ISO 3405
50% vol. recuperados	°C	245,0-295,0	278,20	
95% vol. recuperados	°C	máx. 370,0	294,0	
Lubricidade a 60 °C	µm	máx. 460	330	EN ISO 12156-1
Total de aromáticos	%(m/m)	máx. 1.1	0,1	EN 12916
Teor de enxofre	mg/Kg	máx. 10	< 3,0	EN ISO 20846
Teor de cinzas	%(m/m)	máx. 0,01	< 0,010	EN ISO 6245
Teor de água	mg/Kg	máx. 200	16	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/Kg	máx. 24	< 12,0	EN 12662
Corrosividade ao cobre (3 h a 50 °C)	-	1	1b	EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação	g/m3	máx. 25	2	EN ISO 12205
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	máx.	-41	EN ISO 116

Fonte: Adaptado Certificado de Análise Total France Lote: PDF020226U.

4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

4.2.1 ANÁLISE DE DENSIDADE/MASSA ESPECÍFICA

As análises de densidade foram realizadas em um densímetro D155 da marca Cannon (Figura 10). O equipamento permite realizar medidas em uma faixa de temperatura entre 15 °C e 25 °C, em uma faixa de densidade/massa específica entre 0 e 2 g/cm3. Os ensaios foram realizados utilizando o método ASTM D 1298 (ASTM, 2017) na temperatura de 20 °C.

Figura 10 - Densímetro Cannon D155.



Fonte: Autor.

4.2.2 ANÁLISE DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA

As análises de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro CAV 2200 da marca Cannon (Figura 11). O equipamento permite realizar medidas em uma faixa de temperatura entre 20 °C e 100 °C, em uma faixa de viscosidade entre 0,5 mm2/s a 5000 mm2/s. Os ensaios foram realizados utilizando o método ASTM D 445 (ASTM, 2019).

Figura 11 - Viscosímetro Cinemático Cannon CAV 2200.



Fonte: Autor.

4.2.3 ANÁLISE DE PONTO DE FULGOR

As determinações de ponto de fulgor foram realizadas no equipamento HFP 360 da Herzog (Figura 12), de acordo com a norma ASTM D 93 (ASTM, 2020). Nessa norma, 70 mL da amostra foram transferidos para um copo de teste equipado com um sensor termopar, aquecido e então agitado em intervalos de 5–6 °C/min e 90-120 rpm, respectivamente. Uma fonte de ignição foi aplicada ao copo de teste em intervalos regulares de 1 ° C iniciando de 23 a 28 °C abaixo do ponto de inflamação previsto. A agitação no sistema só foi interrompida depois da detecção do ponto de fulgor. O ponto de fulgor foi relatado como a temperatura corrigida (em °C) mais baixa na pressão barométrica de 101,3 kPa.

Figura 12 - Analisador de Ponto de Fulgor.



Fonte: Autor.

4.2.4 ANÁLISE DE DESTILAÇÃO

As análises de destilação foram realizadas em um destilador HDA 628 da marca Herzog (Figura 13). Conforme norma ASTM D 86 (ASTM, 2007), 100 mL das amostras foram transferidas para um frasco de destilação específico equipado com um sensor termopar e aquecido para manter a razão de destilação entre 4 e 5 mL/min. O vapor da amostra foi condensado e coletado, o volume recuperado foi medido com um sensor de volume digital. As curvas de destilação (temperatura de destilação em função do volume recuperado) foram obtidas após correção das leituras de temperatura para pressão atmosférica de 101,3 kPa e perda de volume após medição do volume de resíduo, conforme ASTM D 86 (ASTM, 2007).

Figura 13 - Destilador Herzog HDA 628.



Fonte: Autor.

4.2.5 ANÁLISE DE FT-INFRAVERMELHO

As amostras foram analisadas com um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier Nicolet iS10 FT IR fabricado pela Thermo Scientifc Company. Foram realizadas análises através do sensor de Reflectância Total Atenuada (ATR) com ponta de diamante e com célula de 0,1 mm de seleneto de zinco. Todos os espectros foram obtidos a 25 ± 1 °C e 64 varreduras com resolução espectral de 4 cm^{-1} por amostra. A região de análise variou de 551 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}.

Figura 14 - Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada De Fourier Nicolet Is10 FT IR.



Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADOS DE MASSA ESPECÍFICA/DENSIDADE E VISCOSIDADE

As Tabelas Tabela 9 -

Tabela 11 apresentam os resultados de densidade a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C para a três composições estudadas.

Tabela 9 - Resultados de densidade e viscosidade cinemática das misturas de diesel e biodiesel.

Denominação	% v/v (1)	% v/v (2)	ρ (g/cm³)	υ (mm²/s)
100D 0B	100,00	0,00	0,8350	2,661
90D 10B	89,86	10,14	0,8410	2,776
80D 20B	79,84	20,16	0,8460	2,891
70D 30B	69,86	30,14	0,8510	3,022
60D 40B	59,86	40,14	0,8560	3,165
50D 50B	50,06	49,94	0,8610	3,310
40D 60B	39,95	60,05	0,8665	3,473
30D 70B	31,85	68,15	0,8705	3,609
20D 80B	22,30	77,70	0,8755	3,780
10D 90B	10,19	89,81	0,8815	4,023
0D 100B	0,00	100,00	0,8875	4,208

Fonte: Autor.

Tabela 10 - Resultados de densidade e viscosidade cinemática das misturas de diesel e HVO.

Denominação	% v/v (1)	% v/v (2)	ρ (g/cm³)	υ (mm²/s)
100D 0H	100,00	0,00	0,8350	2,661
90D 10H	89,95	10,05	0,8305	2,685
80D 20H	80,53	19,47	0,8255	2,707
70D 30H	69,77	30,23	0,8195	2,735
60D 40H	59,82	40,18	0,8140	2,760
50D 50H	49,94	50,06	0,8085	2,789
40D 60H	40,42	59,58	0,8035	2,817
30D 70H	30,42	69,58	0,7980	2,850
20D 80H	19,97	80,03	0,7920	2,893
10D 90H	9,87	90,13	0,7862	2,920
0D 100H	0,00	100,00	0,7810	2,957

Fonte: Autor.

Tabela 11 - Resultados de densidade e viscosidade cinemática das misturas de biodiesel e HVO.

Denominação	% v/v (1)	% v/v (2)	ρ (g/cm³)	υ (mm²/s)
100B 0H	100,00	0,00	0,8875	4,208
90B 10H	89,17	10,83	0,8785	4,024
80B 20H	79,86	20,14	0,8685	3,861
70B 30H	69,80	30,20	0,8575	3,709
60B 40H	59,82	40,18	0,8470	3,577
50B 50H	50,01	49,99	0,8365	3,433
40B 60H	39,80	60,20	0,8255	3,303
30B 70H	30,10	69,90	0,8155	3,199
20B 80H	19,98	80,02	0,8050	3,099
10B 90H	10,22	89,78	0,7945	3,020
0B 100H	0,00	100,00	0,7810	2,957

Fonte: Autor.

As Figura 15 –

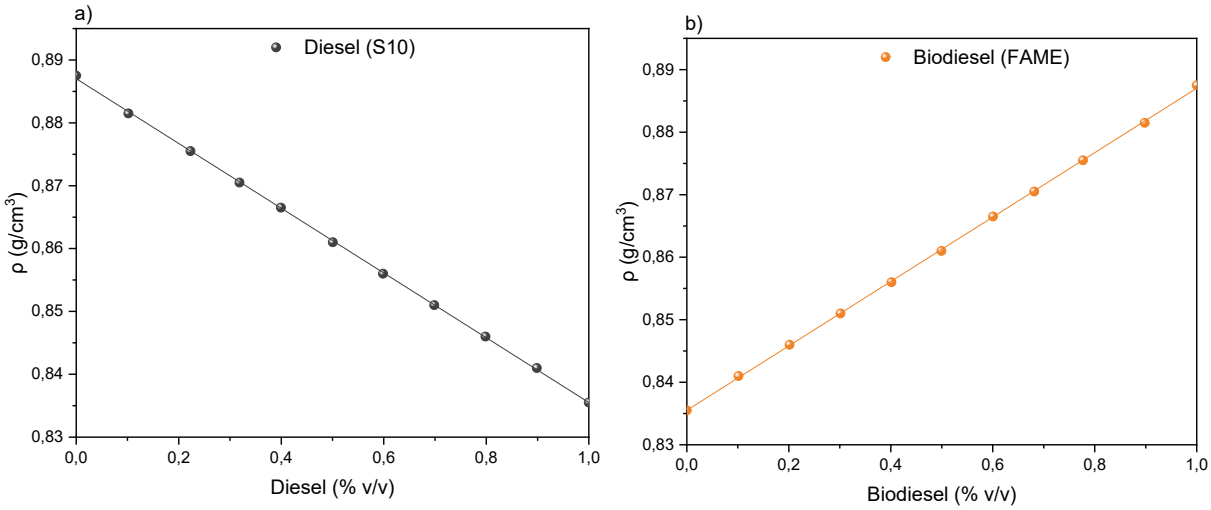
Figura 17 apresentam os valores das densidades dos sistemas estudados, em função da composição a composição. Os resultados foram correlacionados com a obtenção de um modelo linear entre a densidade e a fração volumétrica do componente utilizando a Equação (1) empírica:

$$\rho = ax + b \qquad (1)$$

na qual ρ representa a densidade, a e b são os coeficientes da equação (1) e x representa a fração volumétrica do componente. As constantes a e b e os coeficientes de regressão, R^2, são apresentados na

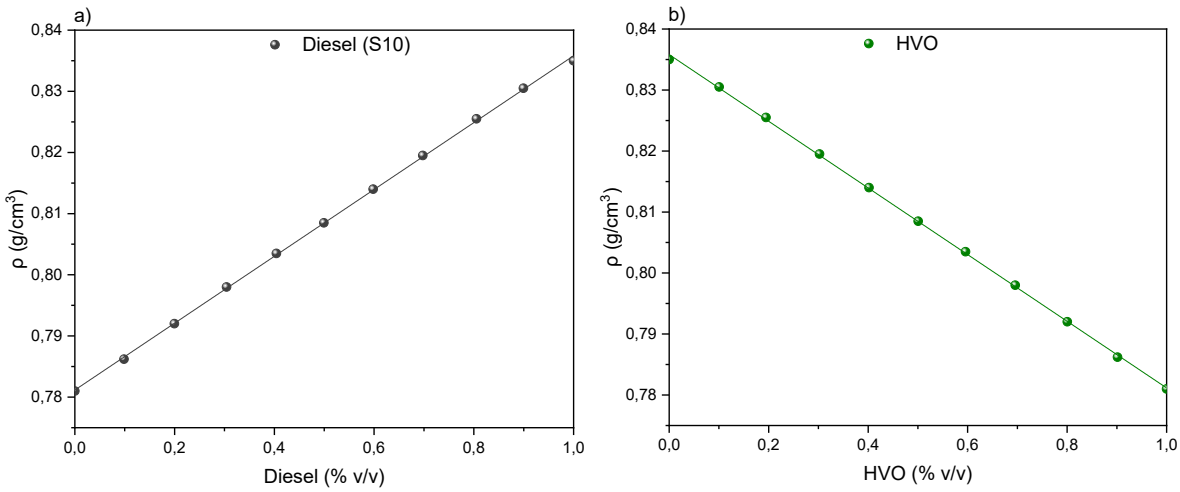
Tabela *12*.

Figura 15 - Valores de densidade em função da composição da mistura diesel (a) e biodiesel (b).



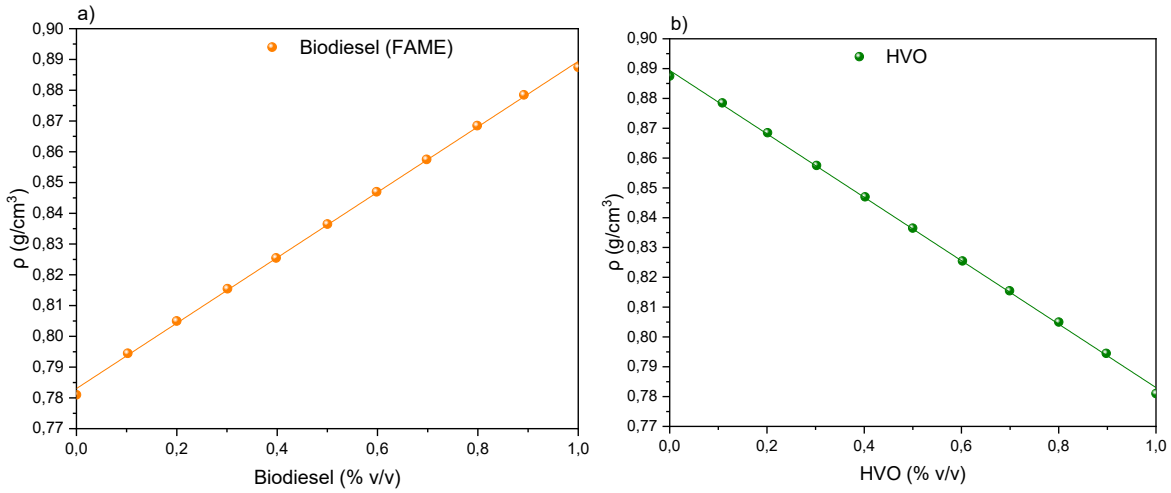
Fonte: Autor.

Figura 16 - Valores de densidade em função da composição da mistura diesel (a) e HVO (b).



Fonte: Autor.

Figura 17 - Valores de densidade em função da composição da mistura biodiesel (a) e HVO (b).



Fonte: Autor.

Tabela 12 – Valores das constantes e coeficientes de regressão para (1).

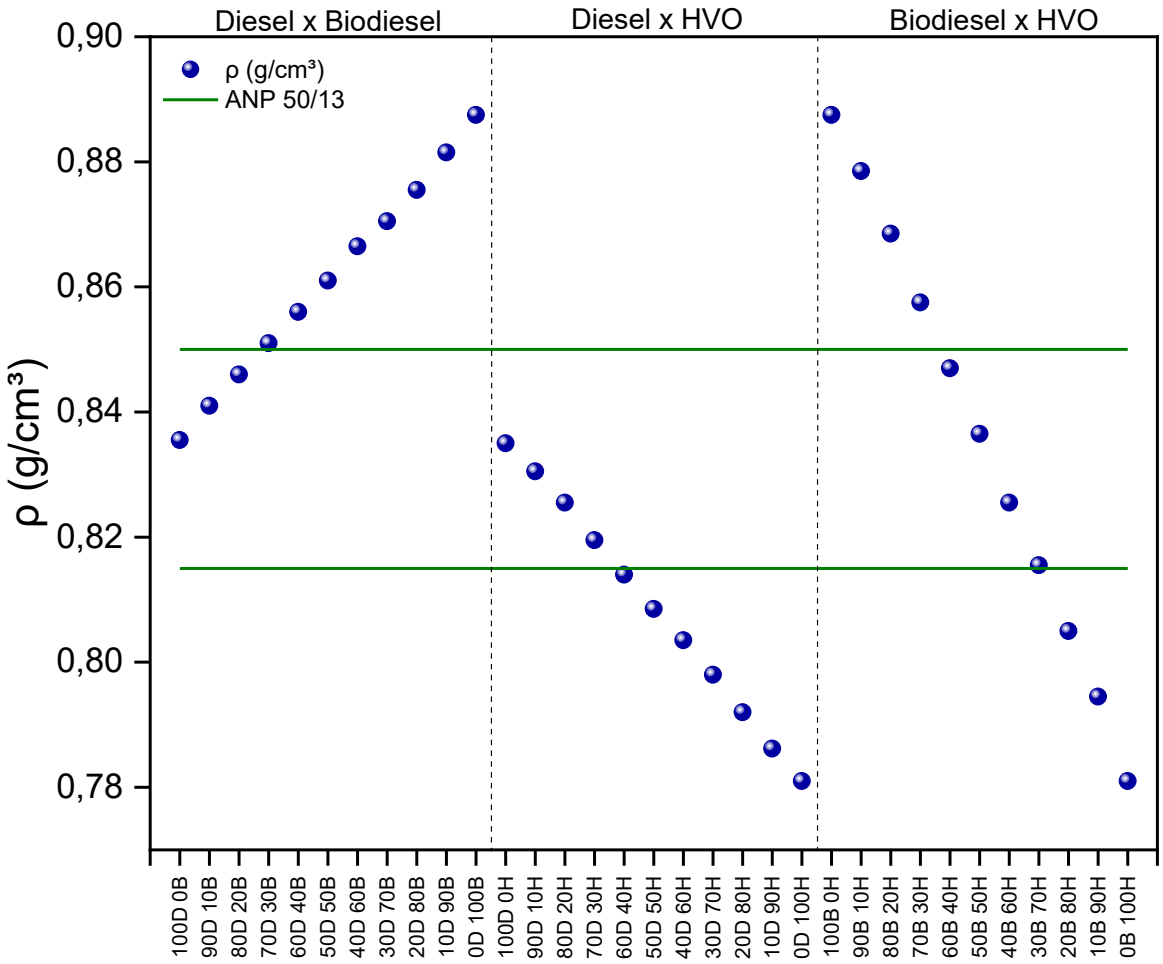
% do Componente	a	b	R²
	Mistura Diesel e Biodiesel		
Diesel	0,88702	0,00013	0,99981
Biodiesel	0,83551	0,00013	0,99981
	Mistura Diesel e HVO		
Diesel	0,78116	0,00020	0,99962
HVO	0,83581	0,00019	0,099962
	Mistura Diesel e Biodiesel		
Biodiesel	0,78303	0,00058	0,99912
HVO	0,88939	0,00058	0,99912

Fonte: Autor.

Um alto valor de densidade do combustível pode produzir mais potência, mas maiores emissões de fuligem dos motores a diesel. Considerando um motor diesel com configurações não modificadas, com o sistema de injeção de combustível deslocando quantidades de combustível fixa, o uso de misturas com densidade maiores irá enriquecer a mistura combustível / ar. Como resultado, o aumento do consumo de combustível e as emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarboneto (HC) podem ser esperados.

A densidade do biodiesel puro é mais alta do que os valores encontrados para o diesel Fóssil que por sua vez é maior do que o encontrado para o HVO. Os valores de densidades das composições variaram entre ≈ 0,78 g/cm^3 e ≈ 0,89 g/cm^3. É possível observar que a densidade do biodiesel apresenta valor igual a 0,8875 g/cm^3 e para as composições com este biocombustível ocorre o aumento linear da densidade devido ao aumento do biodiesel. A maior densidade do biodiesel em comparação com o diesel de petróleo se deve à maior densidade dos ésteres metílicos em comparação com os hidrocarbonetos puros com o mesmo número de carbono. Por outro lado, o biocombustível HVO apresenta valor de densidade igual 0,7810 g/cm^3, menor entre os três combustíveis testados nas misturas. Com isso, o aumento da porcentagem de HVO nas misturas diminui a densidade das soluções.

Figura 18 - Resultados de densidades em relação a especificação ANP 50/2013 (BRASIL, 2013).



Fonte: Autor.

Ao se comparar os resultados obtidos de todas as misturas binárias com as especificações brasileira ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) (Figura 18), é possível observar que teores elevados de biodiesel e HVO nas misturas provocam resultados fora das especificações definidas pela legislação vigentes. Com um número de 30 amostras, 10 (dez) amostras se encontram dentro dos valores especificados em relação a especificação da ANP 50/2013 (BRASIL, 2013).

As Figura 19 –

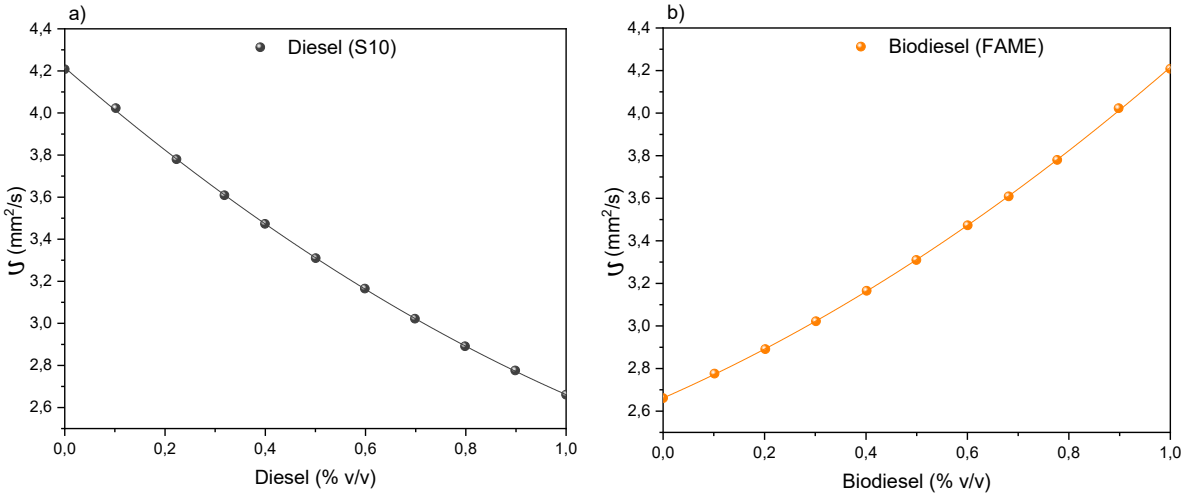
Figura 21 apresentam os valores de viscosidade cinemática, dos sistemas estudados, em função da composição. Os resultados foram correlacionados com a obtenção de um modelo polinomial entre a viscosidade e a fração volumétrica do componente utilizando a Equação (2) empírica:

$$v = ax^2 + bx + c \quad (2)$$

onde υ representa a viscosidade cinemática a 40 °C, a e b são os coeficientes da equação (2) e x representa a fração volumétrica do componente. As constantes a, b e c e os coeficientes de regressão, R^2, são apresentados na

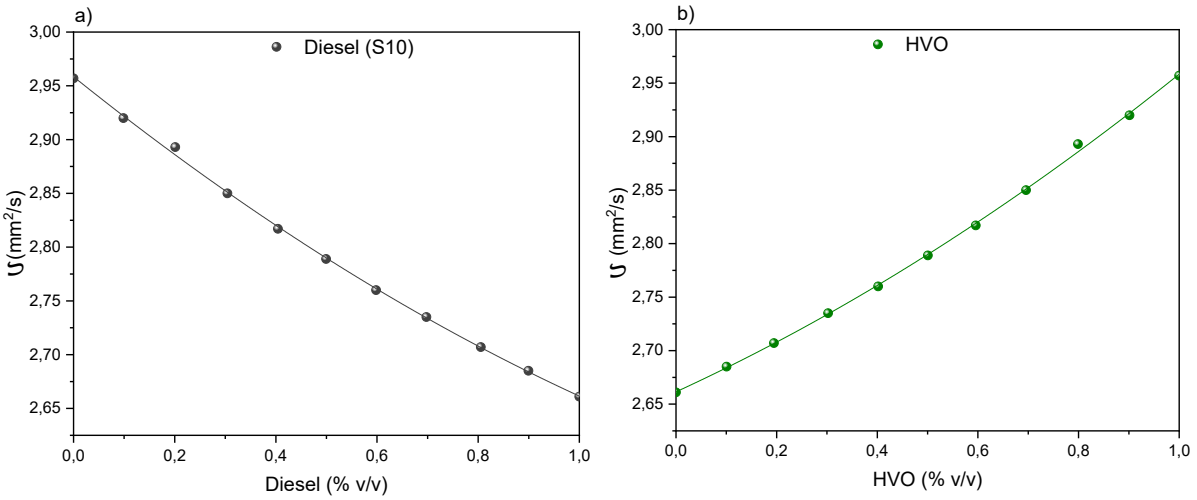
Tabela *13*.

Figura 19 - Valores de viscosidade cinemática em função da composição da mistura diesel (a) e biodiesel (b).



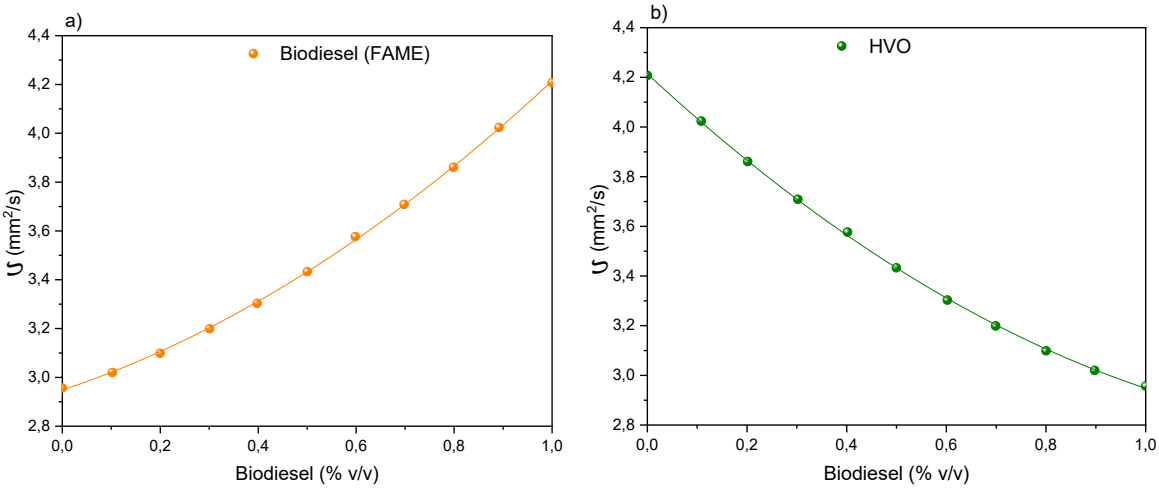
Fonte: Autor.

Figura 20 - Valores de viscosidade cinemática em função da composição da mistura diesel (a) e HVO (b).



Fonte: Autor.

Figura 21 - Valores de viscosidade cinemática em função da composição da mistura biodiesel e HVO.



Fonte: Autor.

Tabela 13 – Valores de constantes e coeficientes de regressão para Equação (2).

% do Componente	a	b	c	R²
		Mistura Diesel e Biodiesel		
Diesel	0,50558	0,01809	2,66137	0,99989
Biodiesel	0,50558	-2,05979	4,21558	0,99989
		Mistura Diesel e Biodiesel		
Diesel	0,08058	-0,37754	2,95843	0,99913
HVO	0,08058	0,21637	2,66147	0,99913
		Mistura Diesel e Biodiesel		
Biodiesel	0,59416	-1,86054	4,21431	0,99966
HVO	0,59416	0,67223	2,94792	0,99966

Fonte: Autor.

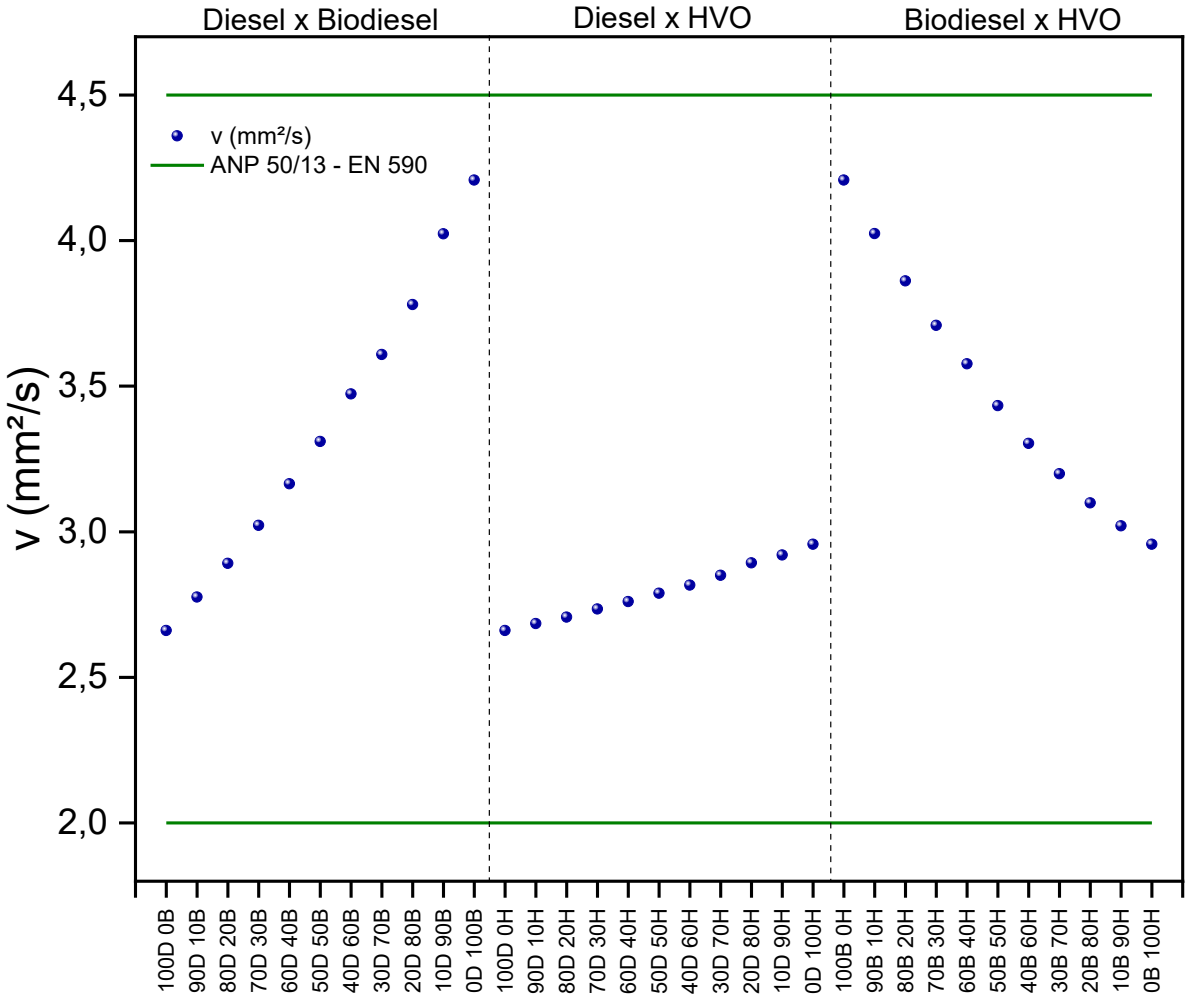
A viscosidade cinemática do biodiesel puro apresenta maior valor em relação ao valor encontrado para o HVO que por sua vez é maior do que o valor do diesel. Os valores de viscosidade cinemática das composições variaram entre ≈ 2,66 mm^2/s e ≈ 4,20 mm^2/s. Observa-se que a viscosidade do biodiesel apresenta valor igual a 4,208 mm2/s, e há um aumento da viscosidade com o aumento da concentração do biodiesel nas misturas. Em contrapartida, o valor de viscosidade para o diesel apresenta valor igual 2,661 mm^2/s, menor entre os três combustíveis testados nas misturas. Com isso, a viscosidade para as composições com diesel diminui com aumento da sua concentração nas misturas.

A viscosidade dos combustíveis afeta o início da injeção, a pressão de injeção e as características de pulverização do combustível, de forma que influenciam no desempenho do motor, na combustão e nas emissões. Valores elevados da viscosidade requerem mais energia para bombear o combustível e provável desgaste dos elementos da bomba de combustível e injetores comprometem a atomização do combustível durante a pulverização e aumentam os depósitos do motor.

Comparando os resultados de viscosidade cinemática obtidos de todas as misturas binárias com as especificações brasileira ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e europeia EN 590/2009 (CEN, 2009) (

Figura 22), observa-se que todos os valores atendem a especificações nos limites estabelecidos.

Figura 22 - Resultados de viscosidade cinemática versus especificações ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009).



Fonte: Autor.

5.2 RESULTADOS DE PONTO DE FULGOR

As Tabela 14 - Tabela 16 apresentam os resultados de ponto de fulgor para a três composições estudadas.

Tabela 14 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de diesel e Biodiesel.

Denominação	% v/v (1)	% v/v (2)	Ponto de Fulgor (°C)
100D 0B	100,00%	0,00%	74,00
90D 10B	89,83%	10,17%	74,00
80D 20B	79,89%	20,11%	76,00
70D 30B	70,17%	29,83%	79,00
60D 40B	60,06%	39,94%	80,00
50D 50B	49,59%	50,41%	81,00
40D 60B	42,55%	57,45%	86,00
30D 70B	29,17%	70,83%	92,00
20D 80B	20,16%	79,84%	99,00
10D 90B	9,92%	90,08%	115,00
0D 100B	0,00%	100,00%	153,00

Fonte: Autor.

Tabela 15 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de diesel e HVO.

Denominação	% v/v (1)	% v/v (2)	Ponto de Fulgor (°C)
100D 0H	100,00%	0,00%	74,00
90D 10H	89,93%	10,07%	75,00
80D 20H	79,74%	20,26%	75,00
70D 30H	69,84%	30,16%	77,00
60D 40H	59,79%	40,21%	77,00
50D 50H	49,91%	50,09%	79,00
40D 60H	39,77%	60,23%	79,00
30D 70H	29,85%	70,15%	83,00
20D 80H	20,02%	79,98%	85,00
10D 90H	9,93%	90,07%	89,00
0D 100H	0,00%	100,00%	90,00

Fonte: Autor.

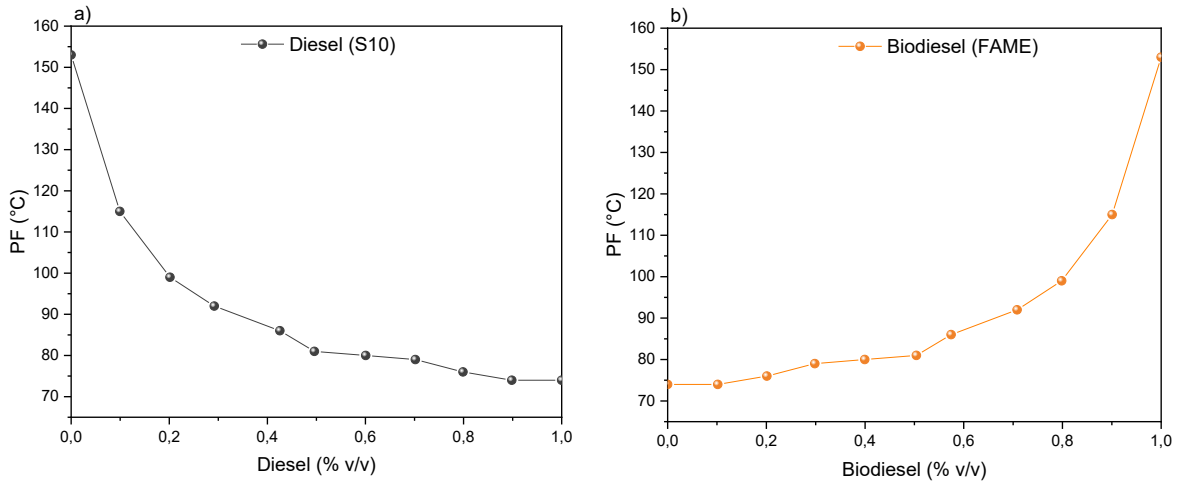
Tabela 16 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de biodiesel e HVO.

Denominação	% v/v (1)	% v/v (2)	Ponto de Fulgor (°C)
100B 0H	100,00%	0,00%	153,00
90B 10H	89,55%	10,45%	118,00
80B 20H	79,83%	20,17%	115,00
70B 30H	69,83%	30,17%	108,00
60B 40H	60,04%	39,96%	102,00
50B 50H	49,83%	50,17%	96,00
40B 60H	38,97%	61,03%	95,00
30B 70H	29,88%	70,12%	94,00
20B 80H	19,66%	80,34%	91,00
10B 90H	10,42%	89,58%	90,00
0B 100H	0,00%	100,00%	90,00

Fonte: Autor.

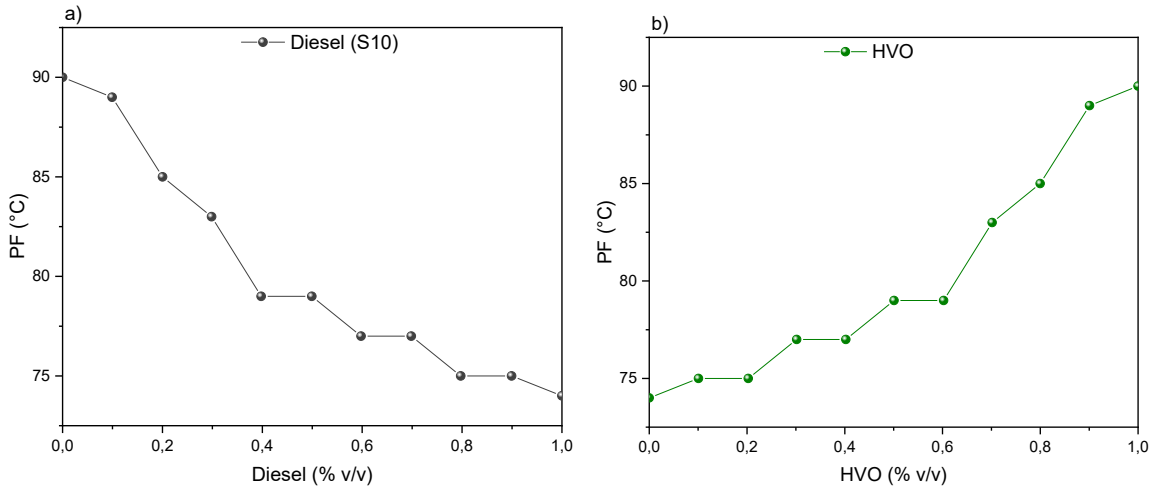
As Figura 23 - Figura 25 apresentam os valores de ponto de fulgor, dos sistemas estudados, em função da composição.

Figura 23 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de diesel (a) e biodiesel (b).



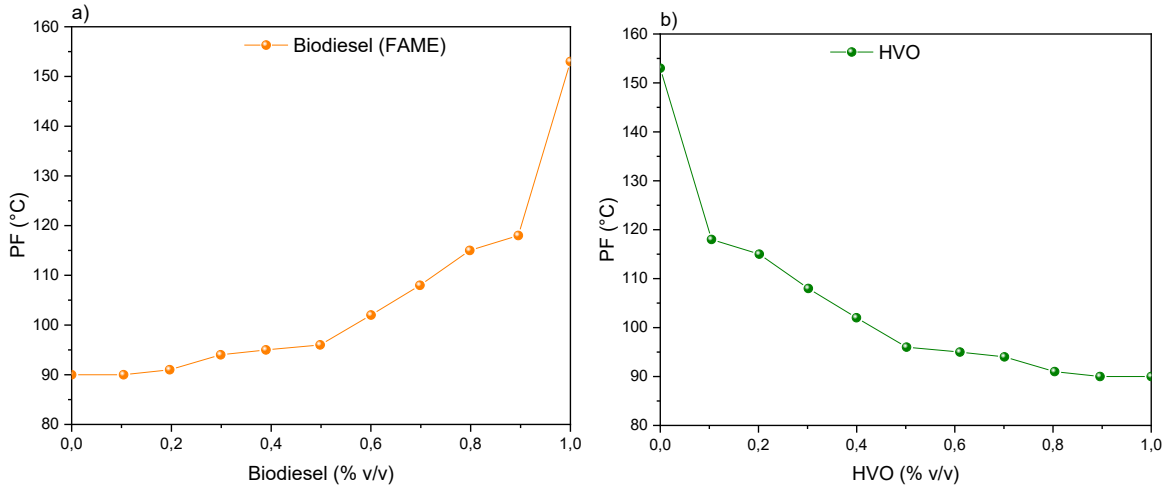
Fonte: Autor.

Figura 24 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de diesel (a) e HVO (b).



Fonte: Autor.

Figura 25 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de biodiesel (a) e HVO (b).



Fonte: Autor.

Conforme a ASTM D 93 (ASTM, 2020), para valores do ponto de fulgor abaixo de 110 °C, a fonte de ignição deve ser aplicada a uma leitura de temperatura que é um múltiplo de 1 °C. Para valores acima de 120 °C deve ser aplicada a ignição a cada aumento de temperatura de 2 °C. Diante deste fato, não foi possível determinar um modelo de correlação entre as composições e o ponto de fulgor. As medições foram baseadas na execução do método oficial, e com isso a limitação de resultados em valores inteiros, sem a precisão de valores decimais. Tal fato, impossibilitou a determinação de um modelo com valores estatísticos e desvios aceitáveis.

Objetivando a construção das correlações entre o ponto de fulgor e a fração volumétrica do componente utilizado, modificou-se o método ASTM D93 (ASTM, 2020) para um aumento da temperatura de 0,5 em 0,5 °C na tentativa de precisão de valores decimais. As Tabela 17 – Tabela 19 apresentam os resultados de ponto de fulgor para a três composições estudadas.

Tabela 17 – Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de diesel e Biodiesel.

Denominação	% v/v (1)	% v/v (2)	Ponto de Fulgor (°C)
100D 0B	100,00%	0,00%	76,00
90D 10B	89,97%	10,03%	78,50
80D 20B	79,85%	20,15%	80,50
70D 30B	69,74%	30,26%	83,50
60D 40B	60,01%	39,99%	84,50
50D 50B	49,95%	50,05%	87,50
40D 60B	44,03%	55,97%	90,00
30D 70B	30,03%	69,97%	97,50
20D 80B	20,05%	79,95%	103,50
10D 90B	10,09%	89,91%	122,00
0D 100B	0,00%	100,00%	167,50

Fonte: Autor.

As

Figura 26 - Figura 28 apresentam os valores de ponto de fulgor, dos sistemas estudados, em função da composição a partir da modificação do método. Observa-se que mesmo com a modificação do método ASTM D93 (ASTM, 2020) não foi possível a determinação de correlações com valores estatísticos e desvios aceitáveis.

Tabela 18 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de diesel e HVO.

Denominação	% v/v (1)	% v/v (2)	Ponto de Fulgor (°C)
100D 0H	100,00%	0,00%	76,00
90D 10H	88,65%	11,35%	78,00
80D 20H	79,83%	20,17%	79,00
70D 30H	69,80%	30,20%	80,00
60D 40H	59,96%	40,04%	81,00
50D 50H	49,69%	50,31%	82,00
40D 60H	40,32%	59,68%	84,00
30D 70H	29,87%	70,13%	85,50
20D 80H	20,06%	79,94%	88,50
10D 90H	12,28%	87,72%	89,50
0D 100H	0,00%	100,00%	92,50

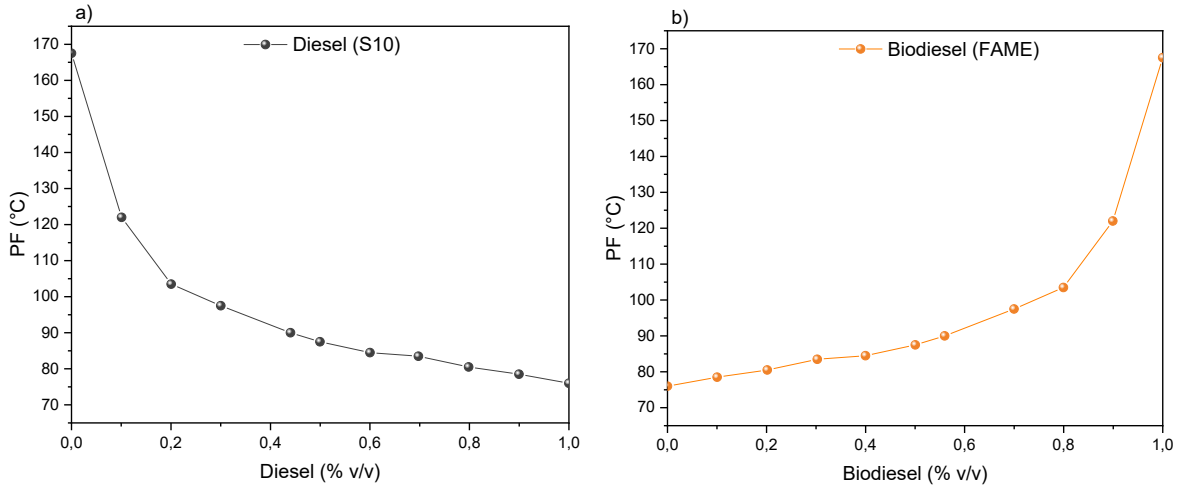
Fonte: Autor

Tabela 19 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição do sistema de biodiesel e HVO.

Denominação	% v/v (1)	% v/v (2)	Ponto de Fulgor (°C)
100B 0H	100,00%	0,00%	167,50
90B 10H	89,49%	10,51%	142,50
80B 20H	78,57%	21,43%	129,50
70B 30H	68,29%	31,71%	118,50
60B 40H	58,26%	41,74%	108,00
50B 50H	49,76%	50,24%	104,50
40B 60H	39,57%	60,43%	101,00
30B 70H	29,86%	70,14%	97,00
20B 80H	20,19%	79,81%	95,00
10B 90H	9,97%	90,03%	94,50
0B 100H	0,00%	100,00%	92,50

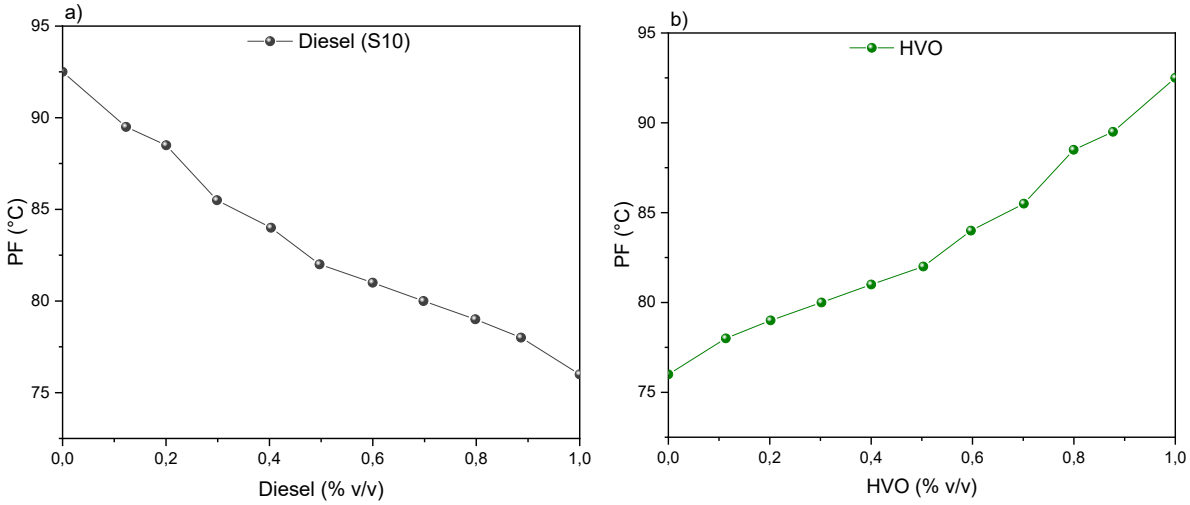
Fonte: Autor.

Figura 26 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de diesel (a) e biodiesel (b) com a modificação do método ASTM D93.



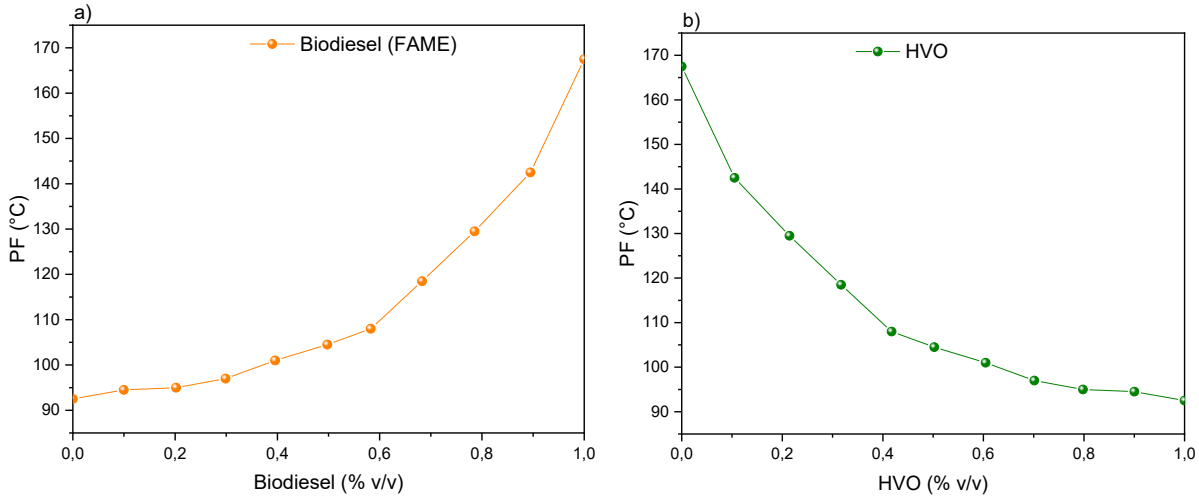
Fonte: Autor.

Figura 27 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de diesel (a) e HVO (b) com a modificação do método ASTM D93.



Fonte: Autor

Figura 28 - Resultados de Ponto de Fulgor em função da composição para as misturas de biodiesel (a) e HVO (b) com a modificação do método ASTM D93.

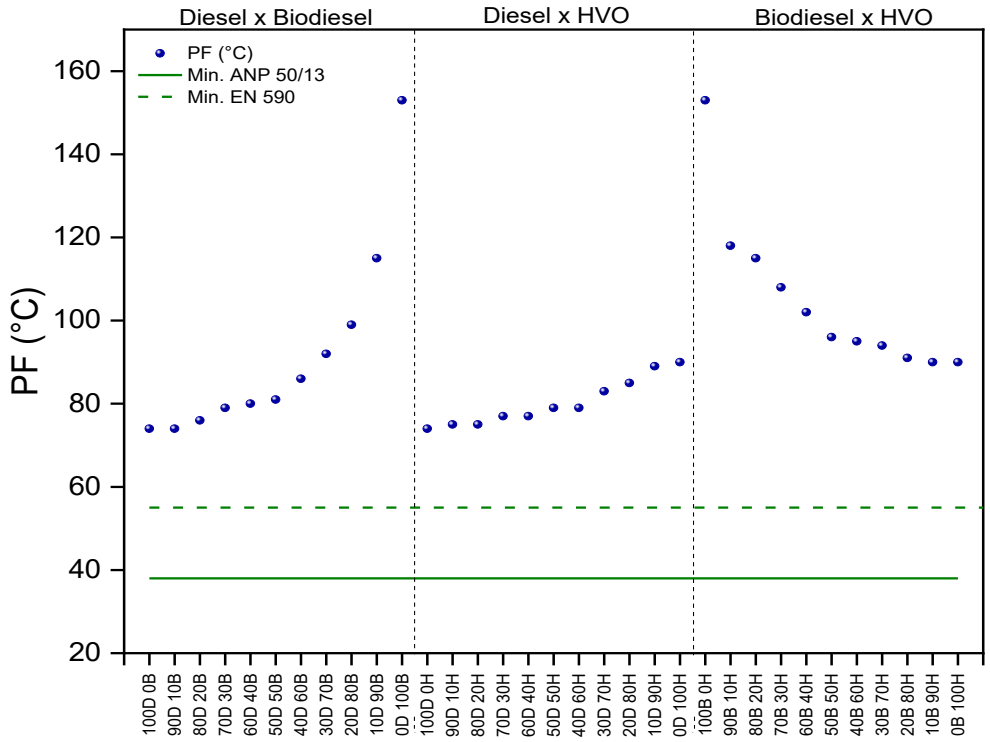


Fonte: Autor.

O valor de ponto de fulgor expressa a temperatura na qual os vapores desse líquido irão inflamar quando expostos a uma chama aberta. Este parâmetro fornece uma indicação de segurança no armazenamento e manuseio do combustível; quanto mais alto o ponto de fulgor, menor é a probabilidade de os vapores se inflamarem precipitadamente.

Ao se comparar os valores obtidos para todas as misturas em relação as especificações brasileira e europeia, observa-se que todas apresentaram valores dentro do especificado (Figura 29).

Figura 29 - Resultados de ponto de fulgor em relação as especificações ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009)



Fonte: Autor.

5.3 RESULTADOS DE DESTILAÇÃO

As Tabelas

Tabela 20 - Tabela 22 apresentam os resultados da destilação para a três composições estudadas.

Tabela 20 - Resultados de Destilação do sistema de diesel e biodiesel.

% Vol. Rec.	5%	10%	15%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	85%	90%	95%
Denominação	**Temperatura (°C)**												
100D 0B	197,9	206,7	215,0	224,8	239,7	255,9	271,9	286,0	296,8	309,5	317,5	330,2	349,9
90D 10B	202,7	212,7	222,9	231,8	249,1	266,7	281,8	295,4	306,3	318,7	326,0	334,9	350,1
80D 20B	205,8	216,4	228,0	238,2	256,6	275,8	290,7	303,2	313,7	324,4	330,1	336,7	348,1
70D 30B	206,3	219,0	232,4	244,2	266,7	288,2	301,5	312,6	321,7	329,6	333,9	338,6	348,7
60D 40B	213,7	227,5	241,1	253,7	278,9	297,5	309,7	319,5	326,6	333,1	336,2	340,4	351,7
50D 50B	216,0	235,3	251,2	266,4	291,4	306,8	317,4	324,8	330,1	334,7	337,5	341,3	353,4
40D 60B	227,4	242,1	266,1	282,2	303,9	316,9	324,1	329,1	332,9	336,5	338,8	343,3	354,1
30D 70B	234,4	269,0	286,8	299,1	314,0	322,9	328,1	331,6	334,3	337,4	339,4	343,8	356,4
20D 80B	261,5	292,3	306,4	314,8	324,0	328,4	331,5	333,7	335,7	338,5	341,4	347,6	352,2
10D 90B	299,8	315,0	321,5	325,1	329,5	331,9	333,6	335,2	336,9	340,1	342,9	347,2	349,0
0D 100B	325,0	329,3	332,2	332,9	330,4	332,4	333,8	334,9	336,3	338,3	341,1	348,2	350,8

Fonte: Autor.

Tabela 21 - Resultados de Destilação do sistema de diesel e HVO.

% Vol. Rec.	**5%**	**10%**	**15%**	**20%**	**30%**	**40%**	**50%**	**60%**	**70%**	**80%**	**85%**	**90%**	**95%**
Denominação	**Temperatura (°C)**												
100D 0H	197,9	206,7	215,0	224,8	239,7	255,9	271,9	286,0	296,8	309,5	317,5	330,2	349,9
90D 10H	206,9	217,6	227,0	234,1	250,6	265,8	277,8	287,2	296,7	307,2	314,7	325,9	347,9
80D 20H	210,8	220,4	232,1	240,1	253,9	267,0	276,7	285,3	292,9	302,1	308,2	317,7	334,0
70D 30H	213,4	224,2	235,0	242,7	256,8	268,1	277,0	284,6	291,4	300,0	306,0	315,7	336,0
60D 40H	216,3	227,8	240,2	248,1	261,2	270,6	277,8	284,1	289,9	297,4	302,8	311,9	332,7
50D 50H	219,6	232,7	243,5	251,0	263,5	272,1	277,9	282,9	288,3	295,1	300,3	308,5	329,8
40D 60H	225,3	238,4	248,1	255,7	265,8	272,9	277,9	282,3	287,0	292,6	296,6	302,8	320,9
30D 70H	228,4	243,3	252,2	259,7	268,2	273,8	278,0	281,6	285,4	290,4	293,8	299,0	312,6
20D 80H	239,6	251,7	258,7	264,0	270,4	274,8	278,1	281,1	284,4	288,7	291,4	295,5	305,4
10D 90H	242,5	254,3	262,8	267,0	272,2	275,6	278,3	280,5	283,2	286,8	288,9	292,1	298,3
0D 100H	250,9	261,5	266,7	270,0	273,5	276,2	278,2	280,2	282,5	285,3	287,3	289,7	294,0

Fonte: Autor.

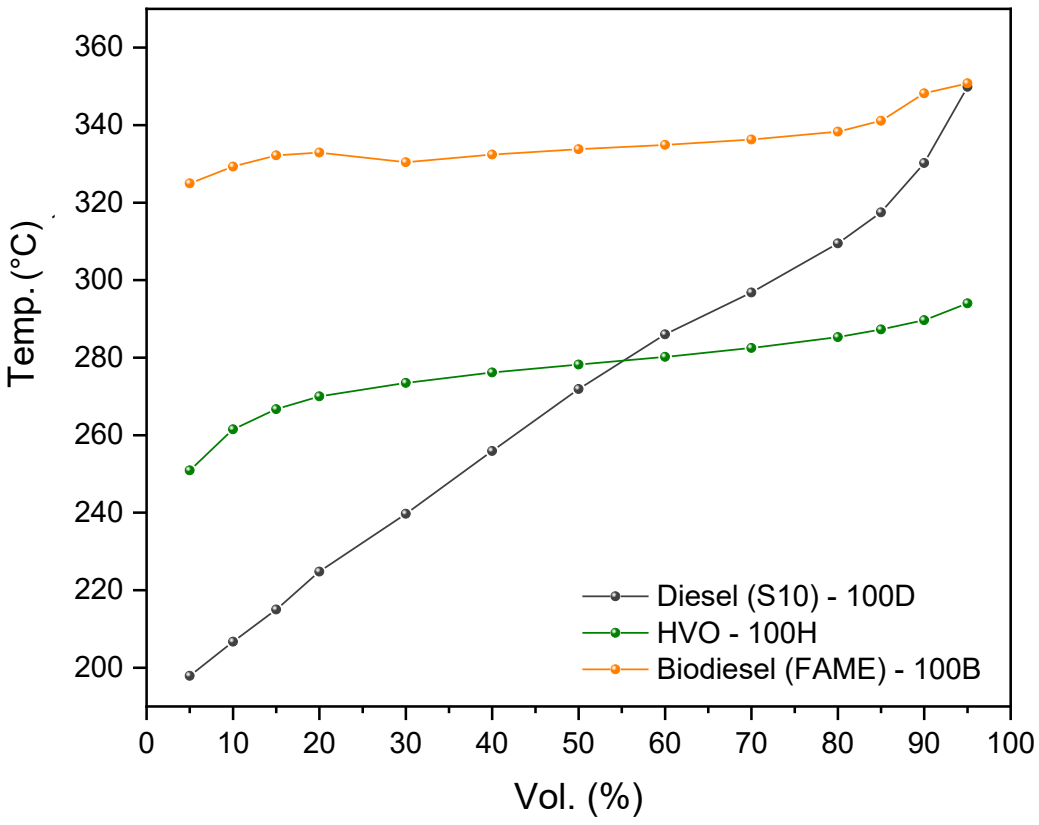
Tabela 22 - Resultados de Destilação do sistema de biodiesel e HVO.

% Vol. Rec.	5%	10%	15%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	85%	90%	95%
Denominação	**Temperatura (°C)**												
100B 0H	325,0	329,3	332,2	332,9	330,4	332,4	333,8	334,9	336,3	338,3	341,1	348,2	350,8
90B 10H	307,4	315,5	319,3	322,4	327,1	330,4	332,8	334,3	336,0	339,0	342,1	345,4	348,1
80B 20H	291,0	300,6	307,6	311,4	318,1	323,8	328,5	332,0	334,9	337,5	340,0	343,8	349,4
70B 30H	281,1	294,4	299,3	302,4	309,4	316,5	323,2	328,3	332,8	336,6	339,6	343,6	349,0
60B 40H	273,3	284,0	289,4	293,5	300,4	307,1	314,8	322,4	329,1	334,2	337,2	341,3	349,2
50B 50H	268,8	278,2	283,0	287,3	292,7	299,0	306,0	314,0	323,0	330,6	334,2	338,4	347,6
40B 60H	264,8	276,4	280,5	282,5	287,1	292,4	298,1	305,9	313,6	324,4	329,6	335,2	346,0
30B 70H	261,0	271,6	276,6	279,1	282,9	286,9	291,3	296,9	303,9	314,5	321,7	329,2	339,6
20B 80H	256,7	267,8	272,2	275,3	278,7	282,3	285,9	289,8	295,1	302,8	308,4	316,5	329,9
10B 90H	256,8	265,8	270,3	273,0	276,3	279,2	282,0	285,0	288,5	293,7	297,3	302,8	315,0
0B 100H	250,9	261,5	266,7	270,0	273,5	276,2	278,2	280,2	282,5	285,3	287,3	289,7	294,0

Fonte: Autor.

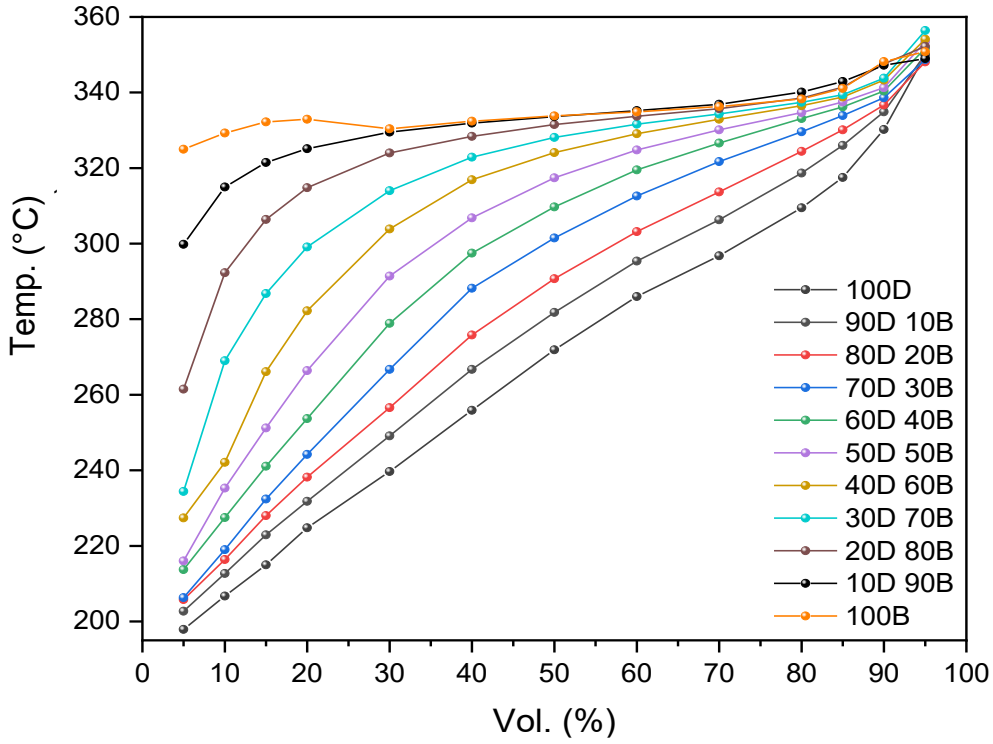
O biodiesel é um combustível mais pesado e menos volátil que o diesel e o HVO. Já o HVO possui massa molar mais alta do que o óleo diesel, sendo que na faixa de menores que 55% v/v as temperaturas de destilação do óleo diesel são mais baixas do que as temperaturas de destilação do HVO. Por sua vez, no intervalo de destilação acima de 55%v/v as temperaturas de destilação do diesel fóssil são maiores. Conforme Lapuerta et al., (2013), pontos de ebulição mais baixos são favoráveis para uma evaporação completa na câmara de combustão com cargas e condições de temperaturas mais baixas no motor. Combustíveis mais pesados apresentam condições mais propensas para formação de depósitos e partículas de fuligem as quais são de difícil remoção se encontrados em contrações muito altas.

Figura 30 - Curvas de destilação dos combustíveis puros.



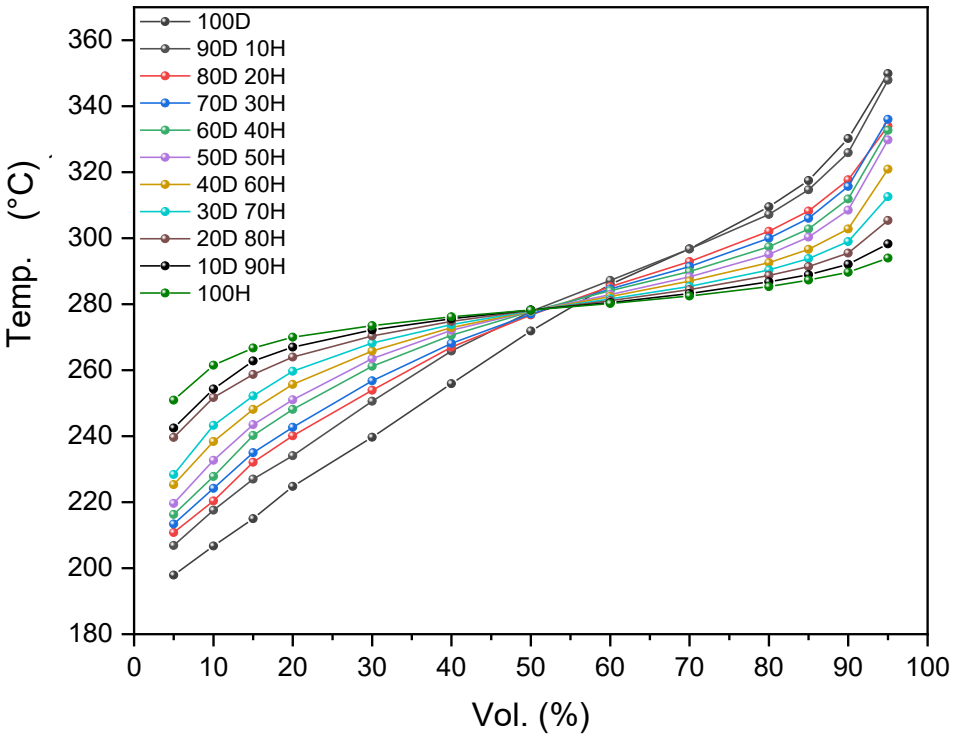
Fonte: Autor.

Figura 31 - Curvas de destilação para as misturas de diesel e biodiesel.



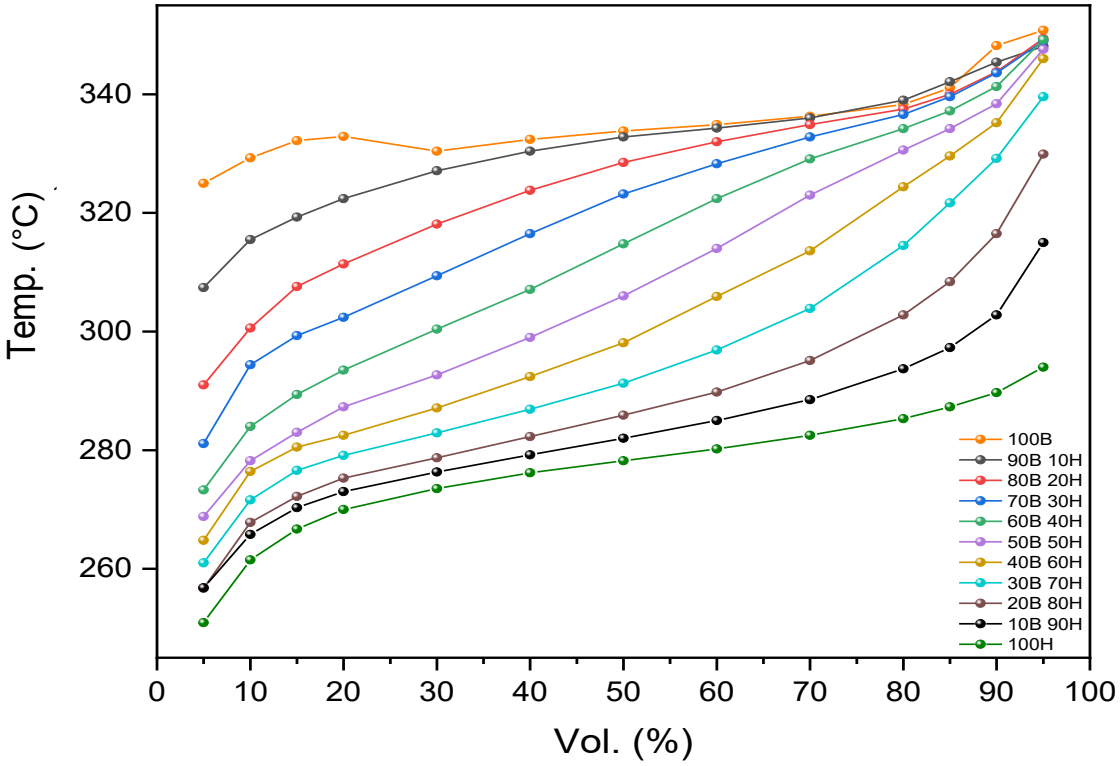
Fonte: Autor.

Figura 32 - Curvas de destilação para as misturas de diesel e HVO.



Fonte: Autor.

Figura 33 - Curvas de destilação para as misturas de biodiesel e HVO.

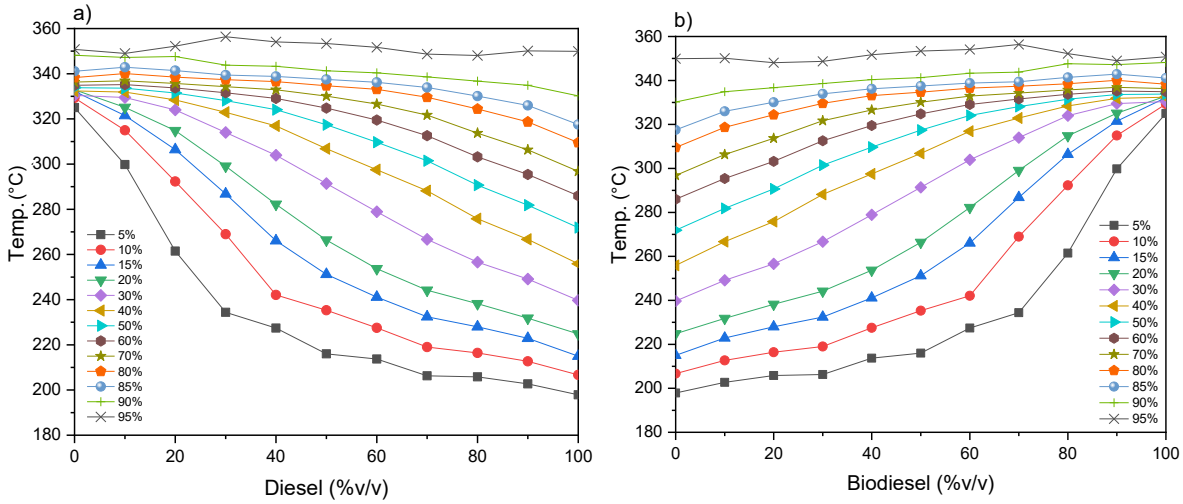


Fonte: Autor.

Dentre os combustíveis estudados, o biodiesel apresenta as frações mais pesadas para volatilização, com temperatura de T5 em 325 °C e T95 em 350 °C, enquanto o HVO apresentou, respectivamente, os valores de 250,9 °C para T5 e 294,0 °C para T95. Por outro lado, o diesel possui uma faixa de temperatura mais ampla dentre todos os combustíveis estudados, com 197,9 °C para T5 e 349,9 °C para T95.

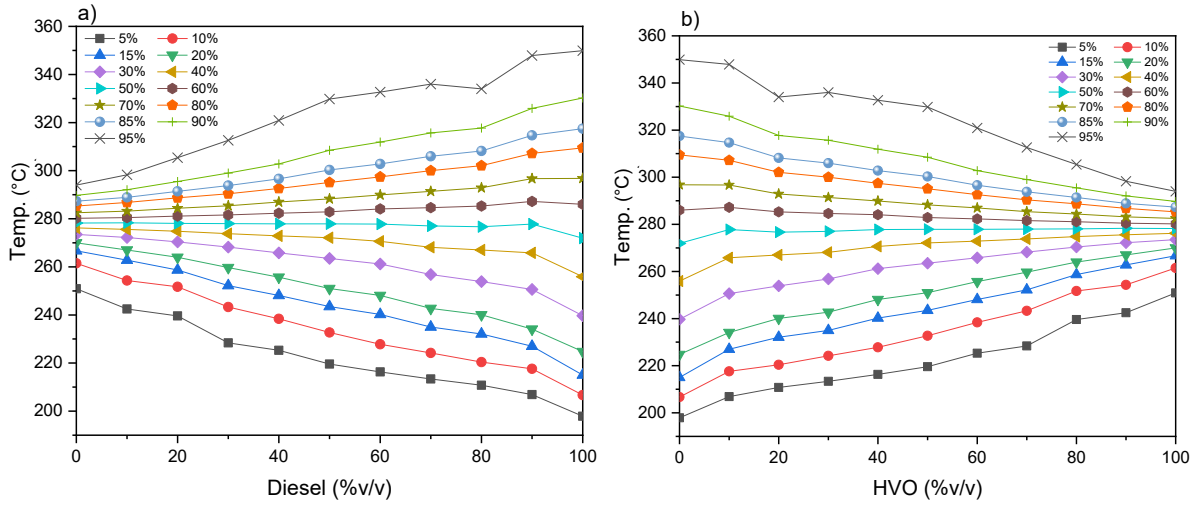
As Figura 34 - Figura 36 apresentam os valores de destilação, dos sistemas estudados, em função da composição. Através dos resultados obtidos, buscou-se construir uma correlação entre as temperaturas obtidas para cada volume destilado e respectiva fração volumétrica do componente utilizado. Entretanto, nenhuma mistura binária em nenhum volume destilado apresentou coeficiente de correlação satisfatório para determinação neste trabalho.

Figura 34 - Resultados de temperaturas de destilação em função da composição para as misturas de diesel (a) e biodiesel (b).



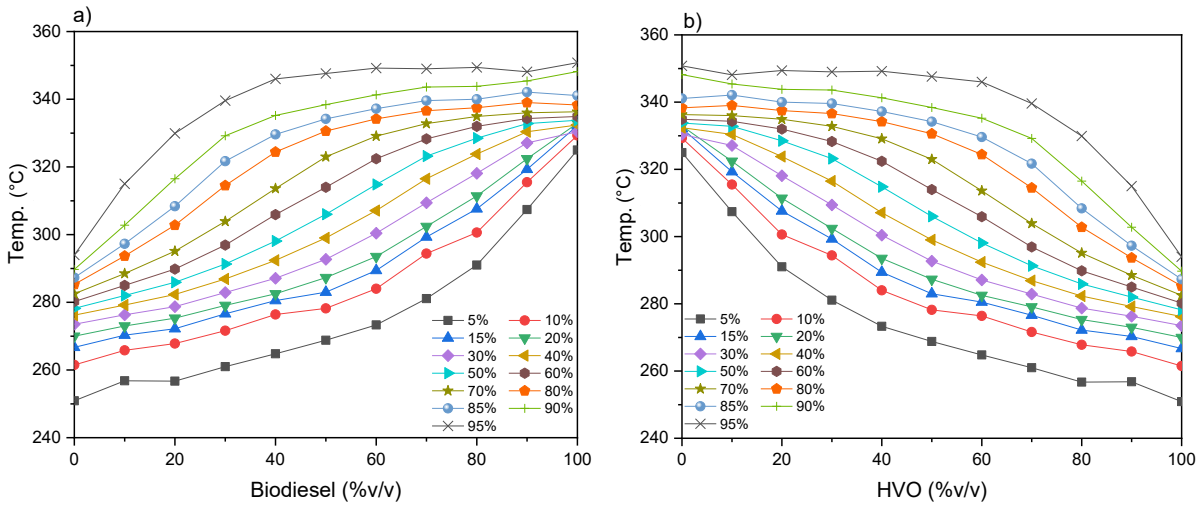
Fonte: Autor.

Figura 35 - Resultados de temperaturas de destilação em função da composição para as misturas de diesel (a) e HVO (b).



Fonte: Autor.

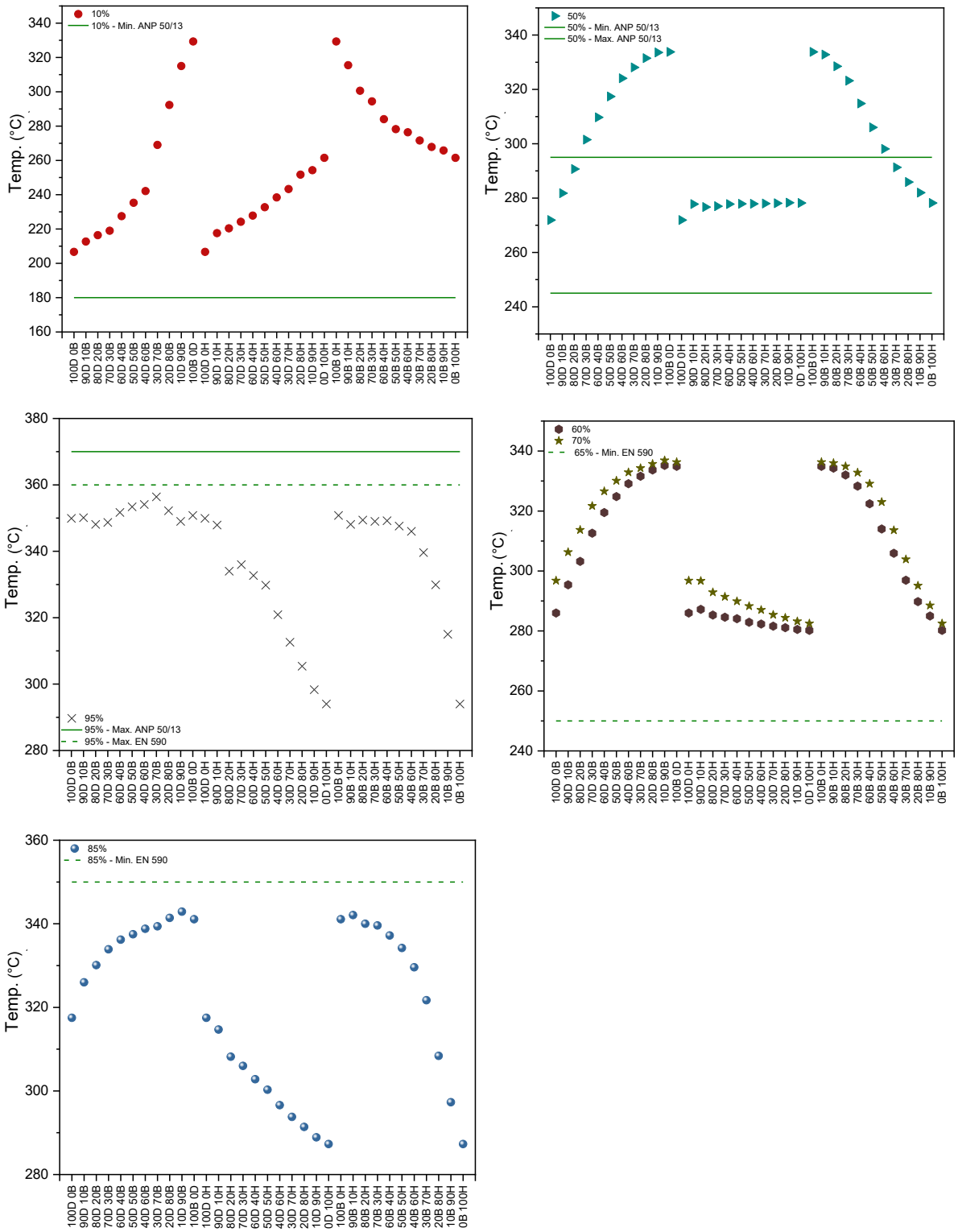
Figura 36 - Resultados de temperaturas de destilação em função da composição para as misturas de biodiesel (a) e HVO (b).



Fonte: Autor.

Em relação as especificações brasileira e europeia, o valor de T50 de volume destilado apresenta resultados fora do especificado, limites de mínimo de 245,0 °C e máximo de 295,0 °C segundo legislação brasileira ANP 50/2013 (BRASIL, 2013). As misturas com a concentração de biodiesel acima de 30% v/v se encontram fora do especificado. Demais especificações e misturas apresentaram resultados dentro do especificado conforme Figura 37.

Figura 37 - Resultados de destilação em relação as especificações ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009).



Fonte: Autor.

5.4 RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS

Os espectros de FTIR foram medidos inicialmente por utilização da técnica de ATR (Refletância Total Atenuada), medidos na faixa de número de onda entre 4000 - 500 cm^{-1}. Entretanto, devido à forte absorbância de vibração na região entre 3000 - 2800 cm^{-1} e na região 1480 - 1370 cm^{-1}, foram determinados espectros com o uso de célula de 0,1 mm. Objetivou-se a definição de informações relevantes nas regiões espectrais mais estreitas entre 1800 – 600 cm^{-1} que apresentaram valores de absorbância em valores aceitáveis. Todos os espectros são apresentados nas Figuras Figura 38 - Figura 41. Espectros via ATR foram identificados com a letra "a" e espectros com célula de 0,1 mm identificados com a letra "b".

Os espectros de infravermelho foram analisados quanto as bandas características de cada combustível. Em todos os espectros observa-se a presença do estiramento C-H entre 2850 – 300 cm^{-1} e a deformação angular dos grupamentos CH_2 e CH_3 em aproximadamente 1465 cm-1 e 1375 cm^{-1}, respectivamente, o que é característico dos grupamentos de alcanos. Em aproximadamente 720 cm^{-1} é observada para todos os espectros em intensidades diferentes uma banda associada ao movimento *rocking* em relação a quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta, denominada cadeia longa (MAHESH et al., 2015).

Observa-se nos espectros com biodiesel a presença do estiramento C = O na faixa de 1730–1750 cm^{-1} de ésteres alifáticos e o estiramento C-O que aparece em duas bandas uma na faixa de 1300 – 1100 cm^{-1} (SONTHALIA; KUMAR, 2021) .

Os espectros de diesel e HVO apresentam grande similaridade entre si, principalmente os espectros realizados por ATR. Entretanto, quando são observados os espectros via célula de 0,1 mm, o diesel apresenta bandas que não estão presentes nos espectros de HVO. Uma banda nos espectros de diesel em 1607 cm^{-1} pode ser atribuída aos grupos -C=C- e C=C-H que ocorrem na estrutura do anel de aromáticos (VRTIŠKA; ŠIMÁČEK, 2016), o mesmo não ocorre nos espectros de HVO e biodiesel.

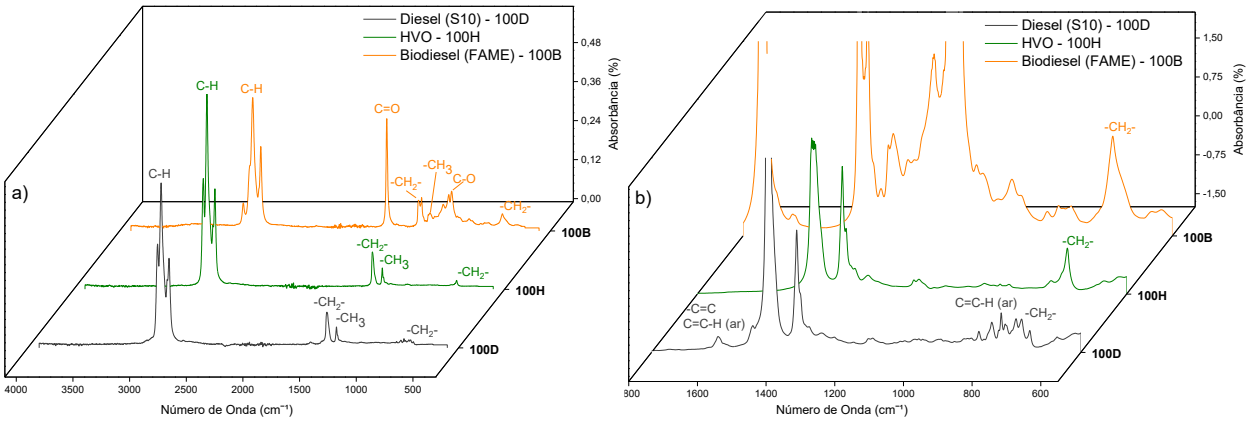
Os aromáticos são componentes comuns dos combustíveis diesel, mas não estão presentes no HVO, sendo assim bandas agudas presentes na região de 900-690 cm^{-1} também podem ser atribuídas às vibrações de deformação fora do plano de C=C-H da estrutura do anel de aromáticos alquilados.

Tabela 23 - Atribuições bandas dos espectros de infravermelho dos combustíveis.

Diesel	Biodiesel	HVO	Atribuição	
2955 2924 2855	3009 2928 2856	2958 2923 2855	C-H	Estiramento simétrico
-	1744	-	C=O	Estiramento ésteres alifáticos
1462	1466	1467	$-CH_2-$	Deformação angular
1378	1365	1380	CH_3	Deformação angular
-	1250 1174	-	C-O	Estiramento ésteres alifáticos
723	721	721	$-CH_2-$	Movimento "*roking*" (banda de cadeia longa
1607	-	-	-C=C- e C=C-H	Estiramento do anel aromático
847 809 781	-	-	C=C-H	Deformação fora do plano de aromáticos

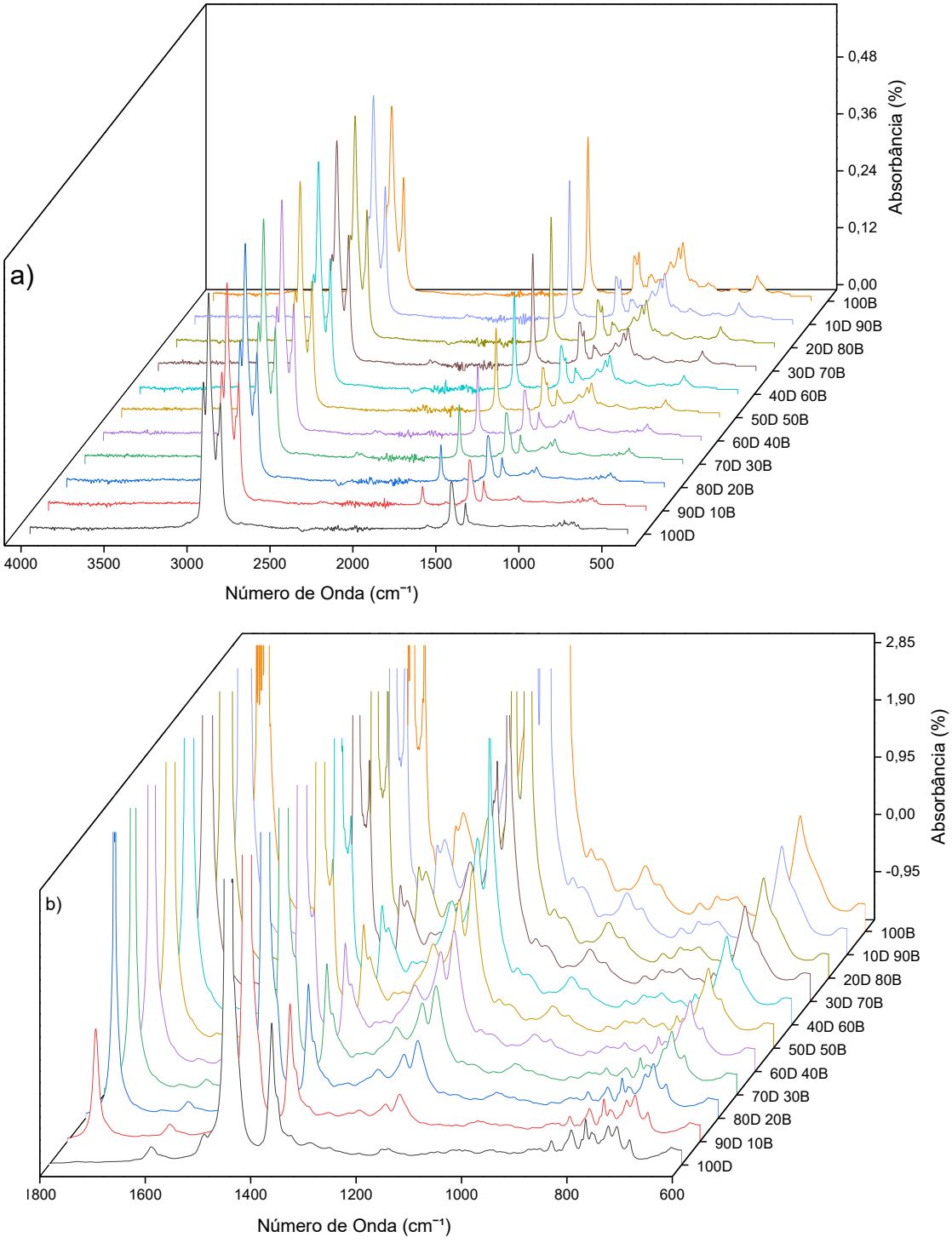
Fonte: Autor.

Figura 38 - Espectros de infravermelho dos combustíveis puros.



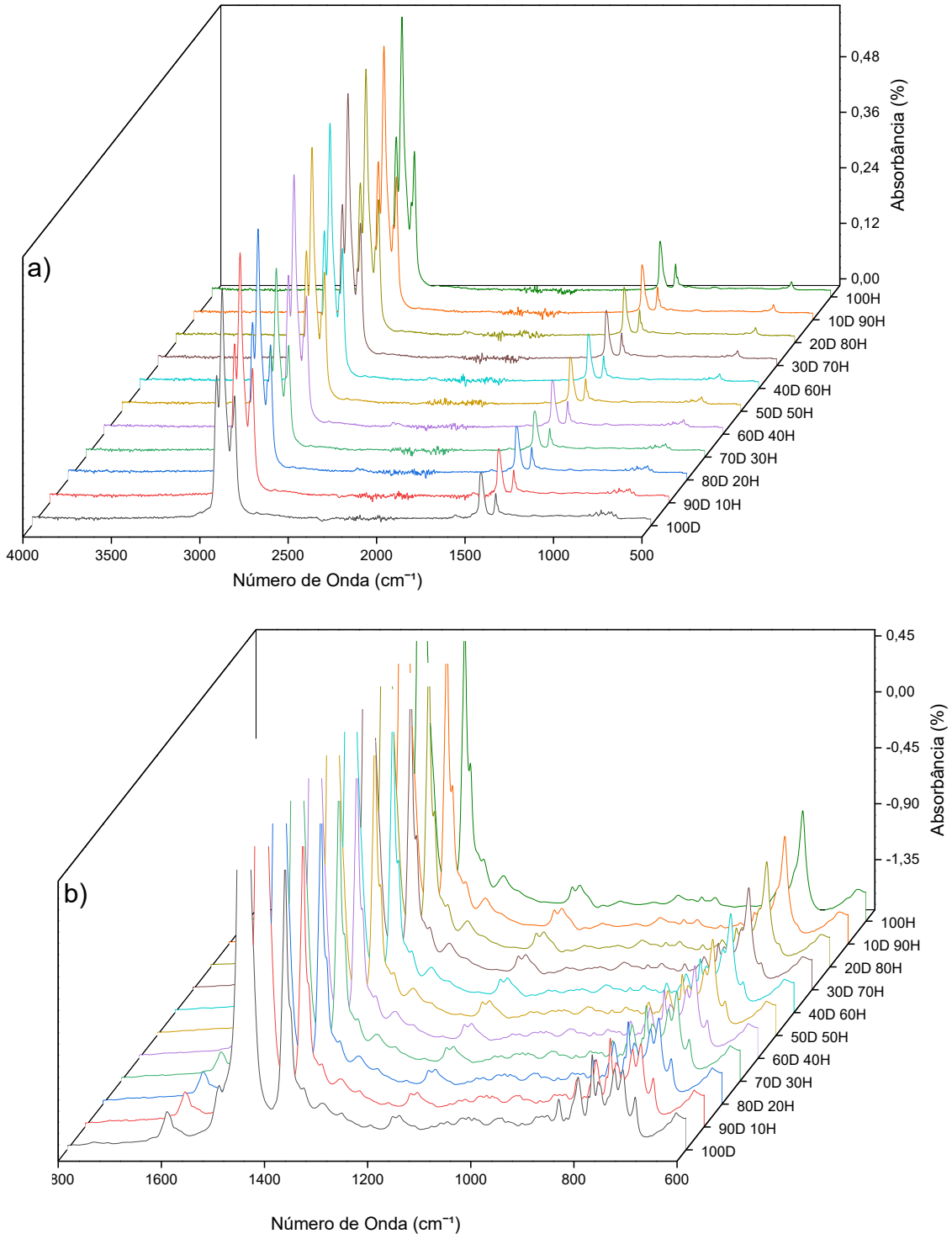
Fonte: Autor.

Figura 39 - Espectros de infravermelho para as misturas de diesel (a) e biodiesel (b).



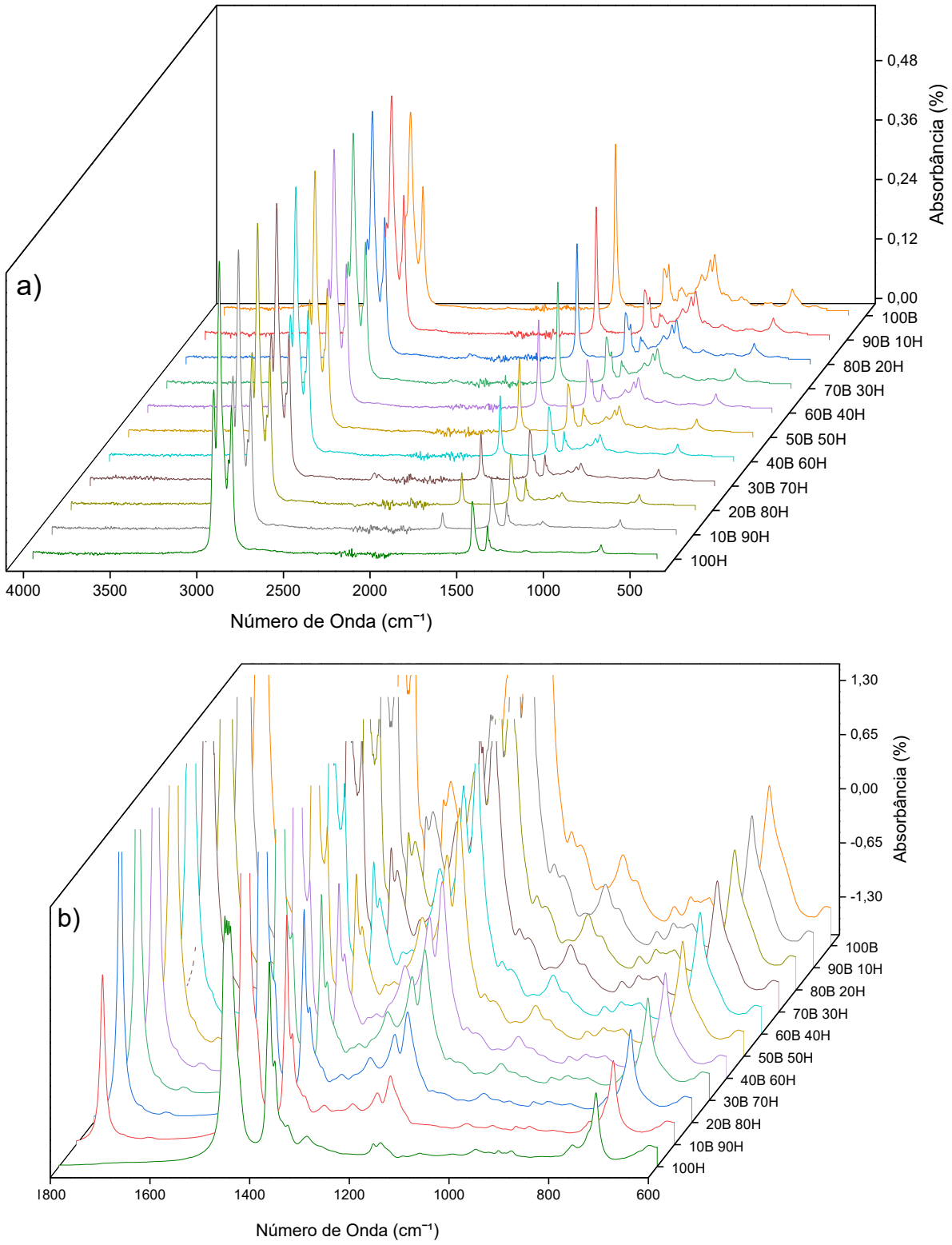
Fonte: Autor.

Figura 40 - Espectros de infravermelho para as misturas de diesel (a) e HVO (b).



Fonte: Autor.

Figura 41 - Espectros de infravermelho para as misturas de biodiesel (a) e HVO (b).



Fonte: Autor.

A partir dos espectros das misturas binárias, foram selecionados os números de onda característicos de cada combustível puro para construção das correlações nas misturas entre absorbância e fração volumétrica de combustível.

Para as misturas de diesel/biodiesel e biodiesel/HVO, foram selecionados os valores de absorbância em 1744 cm^{-1}. O número de onda está associado ao estiramento C=O do éster do biodiesel. Se tratando das composições de diesel/HVO foram selecionados para correlação de diesel os números de onda 1607, 847, 809 e 781 cm^{-1} característicos do anel aromático e para correlação de HVO foi selecionado o número de onda 721 cm^{-1}.

Os valores de absorbância foram utilizados para a obtenção de um modelo linear entre a absorbância e a fração volumétrica do componente utilizando a Equação (2) empírica:

$$A = ax + b \tag{3}$$

onde a representa A absorbância, a e b são os coeficientes da Equação (3) e x representa a fração volumétrica do componente. As constantes a e b e os coeficientes de regressão, R^2, são apresentados na

Tabela *13*. Os gráficos das regressões criadas a partir da Equação (3) são apresentados nas Figura 42 - Figura 45.

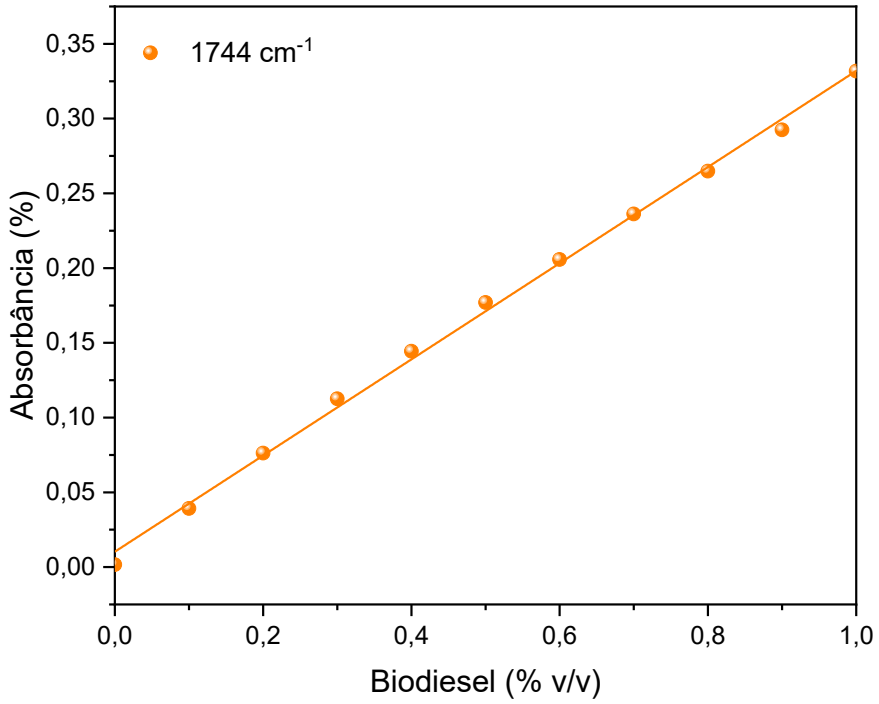
Tabela 24 - Valores de constantes e coeficientes de regressão para Equação (3).

% do Componente	**Número de onda (cm^{-1})**	**a**	**b**	**R^2**
Misturas de Diesel e Biodiesel				
Biodiesel	1744	0,32166	0,0102	0,99753
Misturas de Diesel e HVO				
Diesel	1607	0,24404	-1,69090	0,99966
Diesel	847	0,28953	-1,63190	0,99933
Diesel	809	0,46543	-1,62783	0,99952
Diesel	781	0,58140	-1,55910	0,99897
HVO	721	0,24163	-1,12590	0,99895
Misturas de Biodiesel e HVO				

Biodiesel	1744	0,28915	-0,00030	0,99986

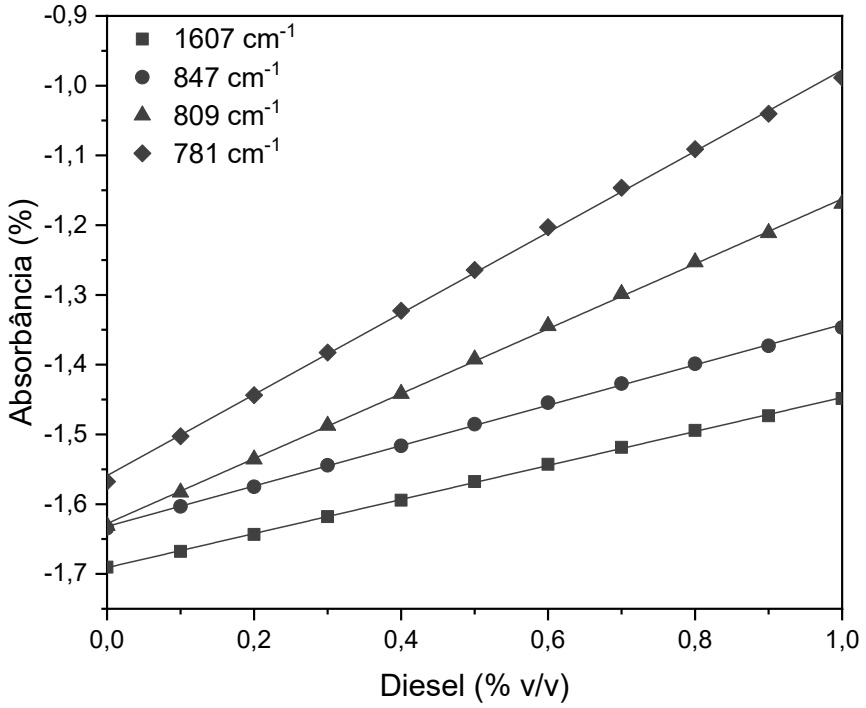
Fonte: Autor.

Figura 42 - Valores de absorbância em função da composição para as misturas contendo diesel e biodiesel.



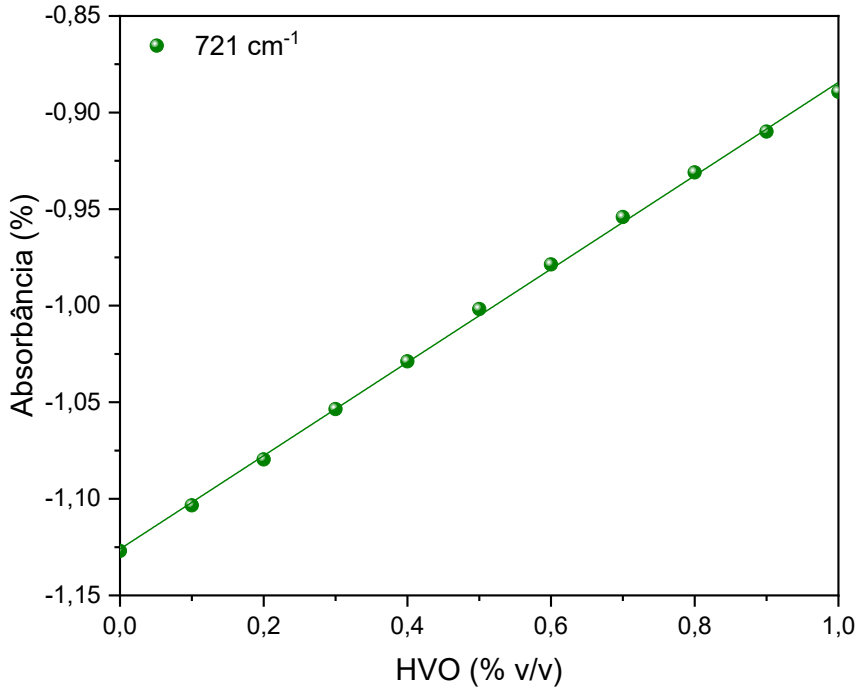
Fonte: Autor.

Figura 43 - Valores de absorbância em função da composição para as misturas contendo diesel e HVO.



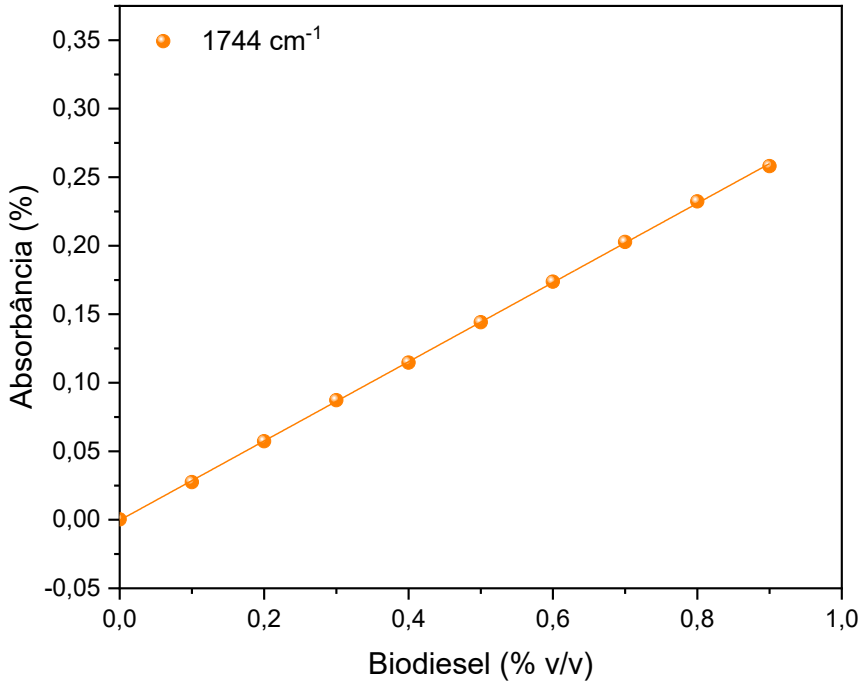
Fonte: Autor.

Figura 44 - Valores de absorbância em função da composição para as misturas contendo diesel e HVO.



Fonte: Autor.

Figura 45 - Valores de absorbância em função da composição para as misturas contendo biodiesel e HVO.



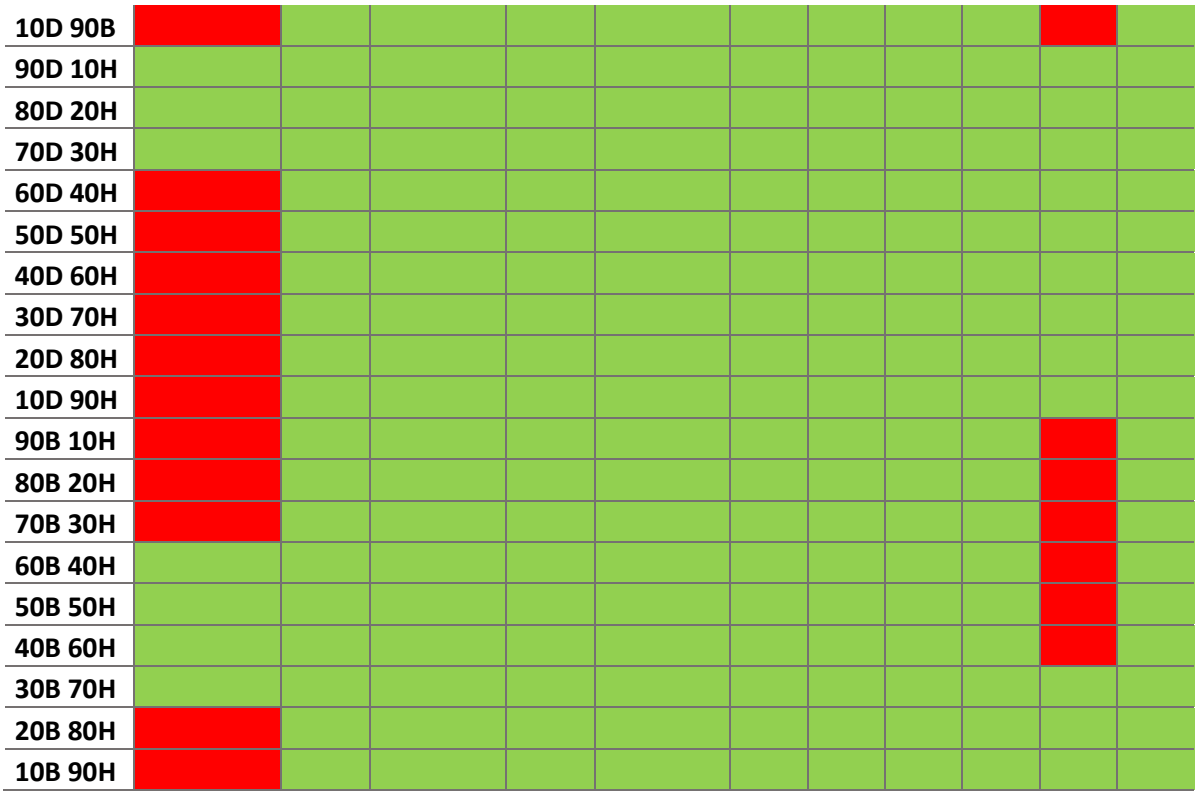
Fonte: Autor.

A

Tabela *25* apresenta a indicação dos parâmetros avaliados conforme as composições binárias em relação as legislações brasileira e europeia.

Tabela 25 - Indicação de atendimento dos parâmetros avaliados em relação as legislações ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009) *.

Compos.	Densidade	Viscosidade		Ponto de Fulgor		Destilação					
	ANP 50/13	EN 590	ANP 50/13	EN 590	ANP 50/13	EN 590			ANP 50/13		
						T65	T85	T95	T10	T50	T95
100D											
100B											
100H											
90D 10B											
80D 20B											
70D 30B											
60D 40B											
50D 50B											
40D 60B											
30D 70B											
20D 80B											



Fonte: Autor.

* Atende ao especificado
Não atende ao especificado

Conforme (KARGBO; HARRIS; PHAN, 2021) define-se combustível *"drop-in"* como substituto e totalmente intercambiável para os hidrocarbonetos convencionais derivados do petróleo (gasolina, combustível de aviação e diesel), o que significa que não requer adaptação do motor, sistema de combustível ou rede de distribuição de combustível. Tal combustível pode ser usado *"como está"* nos motores desenvolvidos e disponíveis em forma pura e / ou misturas.

Partindo do pressuposto de implementação de biocombustíveis como *"drop-in"*, os resultados experimentais obtidos demonstraram que misturas com teores acima de 30% de biodiesel poderiam comprometer o sistema dos motores. Os valores de destilação de T50 apresentaram valores fora do especificado e as mesmas composições apresentaram valores fora do especificado para os resultados de densidade.

Já para as composições contendo o biocombustível HVO, os valores de densidade para composições com diesel e altos teores de HVO se apresentaram fora do especificado. As composições com biodiesel os valores com concentração acima de 70% em ambos os biocombustíveis (HVO e biodiesel) se apresentaram fora do especificado.

Conforme Bahadur; Boocock e Konar (1995) alta densidade pode causar emissão excessiva de partículas já que o equipamento de injeção diesel realiza a injeção por volume e

as mudanças na densidade podem influenciar a potência do motor devido a uma massa diferente de combustível injetado.

Em relação as análises de espectroscopia de infravermelho, foi possível determinar a correlação entre as bandas dos espectros e a composição dos combustíveis. Tal fato é de grande vantagem para quantificação de combustíveis por ser uma técnica não destrutiva, confiável e permite a determinação direta e rápida sem pré-tratamento da amostra.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo determinar dados experimentais de densidade, viscosidade, ponto de fulgor, destilação e espectroscopia de infravermelho de misturas binárias de diesel, biodiesel e HVO em função da composição.

A partir dos resultados de densidade, viscosidade e espectroscopia de infravermelho foi possível determinar uma correlação com a fração volumétrica do combustível utilizado.

Foi possível concluir que os resultados de viscosidade cinemática e de ponto de fulgor encontraram-se dentro dos limites estabelecidos pela norma brasileira ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e pela norma europeia EN 590/2009 (CEN, 2009).

Em relação aos parâmetros dos sistemas binários fora do especificado, os resultados de densidade e destilação apresentaram valores fora do especificado conforme ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009). Os resultados de densidade apresentaram valores fora do especificado para 20 misturas binárias, destaque para amostras que apresentam em sua composição uma maior porcentagem de biodiesel ou HVO. Tal fato ocorre por possuírem o maior e o menor valor de densidade entre os três combustíveis utilizados. Para destilação, as misturas com a concentração de biodiesel acima de 30% se encontram fora do especificado para

os limites de T50 conforme legislação brasileira ANP 50/2013 (BRASIL, 2013), sendo um valor total de 14 amostras.

As análises de espectroscopia de infravermelho desmontaram as diferenças da estrutura química dos compostos estudados e a atribuição das bandas de cada combustível/mistura comum melhor entendimento sobre as diferenças entre cada combustível estudado.

Avaliando todos os resultados obtidos das misturas em relação a adição de biocombustíveis em misturas binárias ao diesel, observa-se amostras com maior porcentagem de HVO e resultados dentro do especificado conforme especificado conforme ANP 50/2013 (BRASIL, 2013) e EN 590/2009 (CEN, 2009) em relação as amostras com maior porcentagem de biodiesel. Tal fato, baseado apenas nos parâmetros analisados, evidencia que a adição "drop-in" de HVO em maiores porcentagens pode se tornar mais vantajosa em relação ao biodiesel sem que ocorra adaptação do motor, sistema de combustível ou rede de distribuição de combustível.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS / CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

Como continuidade do presente estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudar outras propriedades dos sistemas aqui estudados, tais como: lubricidade, ponto de entupimento, ponto de congelamento, número de cetano;
- Estudar o efeito do biodiesel provenientes de diversas fontes: origem vegetal (base de óleo de soja) e biodiesel produzido por gordura animal;
- Realizar testes dinanométricos das misturas estudadas com o objetivo de relacionar potência de motor com emissões.
- Estudar o efeito da concentração dos combustíveis em misturas ternárias para as propriedades estudadas no presente trabalho;

REFERÊNCIAS

ALPTEKIN, Ertan; CANAKCI, Mustafa. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. **Renewable Energy**, *[S. l.]*, v. 33, n. 12, p. 2623–2630, 2008. DOI: 10.1016/j.renene.2008.02.020.

ALVES, Julio Cesar Laurentino; POPPI, Ronei Jesus. Quantification of conventional and advanced biofuels contents in diesel fuel blends using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 165, p. 379–388, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.079.

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2020**. Brasil. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 27 fev. 2021a.

ANP. **NOTA TÉCNICA Nº 4/2020/SBQ-CRP/SBQ/ANP-RJ**. 2020b. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/consultas-e-audiencias-publicas/consulta-audiencia-publica/2020/cp-03-20/cp3-2020-nota-tecnica.pdf. Acesso em: 21 fev. 2021.

ASTM. ASTM D 86 : Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. **ASTM (American Society for Testing and Materials) International**, *[S. l.]*, v. 5, p. 1–23, 2007. DOI: 10.1520/D0086-12. Disponível em: https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D86-12.htm. Acesso em: 16 ago.

2021.

ASTM. ASTM D 4052 : Standard Test Method for Density , Relative Density , and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. **ASTM**, *[S. l.]*, p. 1–8, 2013. DOI: 10.1520/D4052-18A. Disponível em: https://www.astm.org/Standards/D4052. Acesso em: 16 ago. 2021.

ASTM. ASTM D 1298 : Método de ensaio padrão para Densidade, densidade relativa ou gravidade de API de petróleo bruto e produtos de petrolíferos líquidos pelo método de hidrômetro. *[S. l.]*, 2017. DOI: 10.1520/D1298-12BR17. Disponível em: https://www.astm.org/Standards/D1298-POR.htm. Acesso em: 16 ago. 2021.

ASTM. ASTM D 445 : Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). **ASTM**, *[S. l.]*, p. 1–18, 2019. DOI: 10.1520/D0445-21. Disponível em: https://www.astm.org/Standards/D445. Acesso em: 16 ago. 2021.

ASTM. ASTM D 93: Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester 1. **Astm**, *[S. l.]*, v. 552, n. August 2013, p. 18, 2020. DOI: 10.1520/D0093-20. Disponível em: https://www.astm.org/Standards/D93. Acesso em: 16 ago. 2021.

BAHADUR, Nisheeth P.; BOOCOCK, David G. B.; KONAR, Samir K. Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties. **Energy and Fuels**, *[S. l.]*, v. 9, n. 2, p. 248–256, 1995. DOI: 10.1021/ef00050a007. Disponível em: https://pubs.acs.org/sharingguidelines. Acesso em: 15 ago. 2021.

BASHA, Syed Ameer; GOPAL, K. Raja; JEBARAJ, S. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performanceRenewable and Sustainable Energy Reviews**Pergamon, , 2009. DOI: 10.1016/j.rser.2008.09.031.

BRASIL. **Resolução 40 2008 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BR**. 2008. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-40-2008-?origin=instituicao. Acesso em: 27 jan. 2022.

BRASIL. RESOLUÇÃO ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO) Nº 50, DE 23.12.2013, DOU 24 DE DEZEMBRO DE 2013. *[S. l.]*, p. 1–52, 2013. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-50-2013?origin=instituicao&q=50/2013. Acesso em: 20 fev. 2021.

BRASIL. **Resolução 45 2014 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BR**. 2014. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-45-2014?origin=instituicao&q=45/2014. Acesso em: 27 jan. 2022.

BRASIL. **RESOLUÇÃO Nº 16, DE 29 DE OUTUBRO DE 2018**. 2018a. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/56125885. Acesso em: 7 mar. 2021.

BRASIL. **LEI Nº 13.755, DE 10 DE DEZEMBRO DE 2018**. 2018b. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2018/Lei/L13755.htm. Acesso em: 28 fev. 2021.

BRASIL. **Apresentação da Contribuição Nacionalmente Determinada do Brasil perante o Acordo de Paris — Português (Brasil)**. 2020a. Disponível em: https://www.gov.br/mre/pt-br/canais_atendimento/imprensa/notas-a-imprensa/2020/apresentacao-da-contribuicao-nacionalmente-determinada-do-brasil-perante-o-acordo-de-paris. Acesso em: 16 ago. 2021.

BRASIL. **RenovaBio — Português (Brasil)**. 2020b. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/renovabio. Acesso em: 28 fev. 2021.

BRASIL. **RESOLUÇÃO ANP Nº 842, DE 14 DE MAIO DE 2021 - RESOLUÇÃO ANP Nº 842, DE 14 DE MAIO DE 2021 - DOU - Imprensa Nacional**. 2021a. Disponível em: https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-842-de-14-de-maio-de-2021-320059616. Acesso em: 27 jan. 2022.

BRASIL. **CNPE reduz de 13% para 10% a adição de biodiesel ao óleo diesel — Português (Brasil)**. 2021b. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/cnpe-reduz-de-13-para-10-a-adicao-de-biodiesel-ao-oleo-diesel-1. Acesso em: 29 jan. 2022.

CALERO, Juan; LUNA, Diego; SANCHO, Enrique D.; LUNA, Carlos; BAUTISTA, Felipa M.; ROMERO, Antonio A.; POSADILLO, Alejandro; BERBEL, Julio; VERDUGO-ESCAMILLA, Cristóbal. **An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel enginesRenewable and Sustainable Energy Reviews**Elsevier Ltd, , 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.11.007.

CEN. EN590 - Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods. **ICS 75.160.20**, *[S. l.]*, p. 1–12, 2009. Disponível em: www.saiglobal.com acessado em julho de 2019.

CHANG, Chia Chu; WAN, Shen Wu. China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial and Engineering Chemistry**, *[S. l.]*, v. 39, n. 12, p. 1543–1548, 1947. DOI: 10.1021/ie50456a011. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50456a011. Acesso em: 15 fev. 2021.

CHEIKH, Kezrane; SARY, Awad; KHALED, Loubar; ABDELKRIM, Liazid; MOHAND, Tazerout. Experimental assessment of performance and emissions maps for biodiesel fueled compression ignition engine. **Applied Energy**, *[S. l.]*, v. 161, p. 320–329, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.10.042.

CHEN, Song. Green Oil Production by Hydroprocessing. **International Journal of Clean Coal and Energy**, *[S. l.]*, v. 01, n. 04, p. 43–55, 2012. DOI: 10.4236/ijcce.2012.14005.

DATA, Our World in. **Biofuel energy production**. 2020. Disponível em: https://ourworldindata.org/grapher/biofuel-production?tab=chart&time=1990..latest. Acesso em: 28 fev. 2021.

DIMITRIADIS, Athanasios; NATSIOS, Ioannis; DIMARATOS, Athanasios; KATSAOUNIS, Dimitrios; SAMARAS, Zissis; BEZERGIANNI, Stella; LEHTO, Kalle. Evaluation of a Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) and Effects on Emissions of a Passenger Car Diesel Engine. **Frontiers in Mechanical Engineering**, *[S. l.]*, v. 4, p. 7, 2018. DOI: 10.3389/fmech.2018.00007. Disponível em: https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmech.2018.00007/full. Acesso em: 15 fev. 2021.

DO AMARAL, Bruna Elói; DE REZENDE, Daniel Bastos; PASA, Vânya Márcia Duarte. Aging and stability evaluation of diesel/ biodiesel blends stored in amber polyethylene bottles under different humidity conditions. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 279, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118289. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118289. Acesso em: 7 mar. 2021.

EIA, U. S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2017 with projections to 2050. **Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical**, *[S. l.]*, v. 44, n. 8, p. 1–64, 2017. DOI: 10.1088/1751-8113/44/8/085201. Disponível em: www.eia.gov/aeo. Acesso em: 22 out. 2020.

FERNÁNDEZ-FEAL, Ma Mercedes del Coro. Distillation: Basic Test in Quality Control of Automotive Fuels. *In*: MENDES, Luis R. Sánchez-Fernández and Blanca Sánchez-Fernández ED1-Marisa Fernandes (org.). Rijeka: IntechOpen, 2017. p. Ch. 4. DOI: 10.5772/67140. Disponível em: https://doi.org/10.5772/67140.

FERNÁNDEZ, José; HERNÁNDEZ, Juan José; CALLE-ASENSIO, Alejandro; RAMOS, Ángel; BARBA, Javier. Selection of blends of diesel fuel and advanced biofuels based on their physical and thermochemical properties. **Energies**, *[S. l.]*, v. 12, n. 11, p. 2034, 2019. DOI: 10.3390/en12112034. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/12/11/2034. Acesso em: 20 out. 2020.

FREGOLENTE, Patricia Bogalhos Lucente; FREGOLENTE, Leonardo Vasconcelos; WOLF MACIEL, Maria Regina. Water content in biodiesel, diesel, and biodiesel-diesel blends. **Journal of Chemical and Engineering Data**, *[S. l.]*, v. 57, n. 6, p. 1817–1821, 2012. DOI: 10.1021/je300279c. Disponível em: https://pubs.acs.org/sharingguidelines. Acesso em: 7 mar. 2021.

GCEC et al. **Seeg 8 - Análise Das Emissões Brasileiras De Gases De Efeito Estufa E Suas Implicações Para As Metas De Clima Do Brasil 1970-2019**. Brasil. Disponível em: https://seeg-br.s3.amazonaws.com/Documentos Analiticos/SEEG_8/SEEG8_DOC_ANALITICO_SINTESE_1990-2019.pdf. Acesso em: 12 ago. 2021.

GUIBET, J. C.; FAURE-BIRCHEM, E. **Fuels and Engines: Technology, Energy, Environment**. Michigan: Atlasbooks Dist Serv, 1999. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=bW8nAQAAMAAJ.

HASAN, M. M.; RAHMAN, Md Mustafizur. **Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production:**

A reviewRenewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier Ltd, , 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.045.

HILBERS, Tim J.; SPRAKEL, Lisette M. J.; VAN DEN ENK, Leon B. J.; ZAALBERG, Bart; VAN DEN BERG, Henk; VAN DER HAM, Louis G. J. Green Diesel from Hydrotreated Vegetable Oil Process Design Study. **Chemical Engineering and Technology**, *[S. l.]*, v. 38, n. 4, p. 651–657, 2015. DOI: 10.1002/ceat.201400648.

HOEKMAN, S. Kent; BROCH, Amber; ROBBINS, Curtis; CENICEROS, Eric; NATARAJAN, Mani. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211100390X.

HONE, David. The Paris Agreement. *In*: **Putting the Genie Back**. USA. p. 121–159. DOI: 10.1108/978-1-78714-447-720171010. Disponível em: https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement. Acesso em: 27 fev. 2021.

HUENTELER, Joern; LEE, Henry. **The Future of Low-Carbon Road Transport What Role for Second-Generation Biofuels? Rapporteur's Report Energy Technology Innovation Policy**. Cambridge, MA. Disponível em: http://belfercenter.org. Acesso em: 15 fev. 2021.

KAMARUZAMAN, Muhammad Fadhli; TAUFIQ-YAP, Yun Hin; DERAWI, Darfizzi. Green diesel production from palm fatty acid distillate over SBA-15-supported nickel, cobalt, and nickel/cobalt catalysts. **Biomass and Bioenergy**, *[S. l.]*, v. 134, p. 105476, 2020. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105476.

KARGBO, Hannah; HARRIS, Jonathan Stuart; PHAN, Anh N. "Drop-in" fuel production from biomass: Critical review on techno-economic feasibility and sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *[S. l.]*, v. 135, p. 110168, 2021. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110168.

KIM, Duckhan; KIM, Seonghwan; OH, Sehun; NO, Soo Young. Engine performance and emission characteristics of hydrotreated vegetable oil in light duty diesel engines. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 125, p. 36–43, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.089.

KNOTHE, Gerhard. **Biodiesel and renewable diesel: A comparisonProgress in Energy and Combustion Science**Pergamon, , 2010. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.11.004.

KNOTHE, Gerhard; KRAHL, Jürgen; VAN GERPEN, Jon. **The Biodiesel Handbook: Second Edition**. USA: Elsevier Inc., 2010. DOI: 10.1016/C2015-0-02453-4.

KNOTHE, Gerhard; RAZON, Luis F. **Biodiesel fuelsProgress in Energy and Combustion Science**Elsevier Ltd, , 2017. DOI: 10.1016/j.pecs.2016.08.001.

KOVARIK, Bill. Henry Ford, Charles Kettering and the Fuel of the Future. **Automotive History Review**, *[S. l.]*, v. Spring 199, n. 32, p. 7–27, 1998. Disponível em: http://www.environmentalhistory.org/billkovarik/about-bk/research/henry-ford-charles-kettering-andthe-fuel-of-the-future/. Acesso em: 5 jun. 2021.

KUMAR, Niraj. **Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and preventionFuel**Elsevier Ltd, , 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.11.001.

LABECKAS, Gvidonas; SLAVINSKAS, Stasys; KANAPKIENE, Irena. Study of the effects of biofuel-oxygen of various origins on a CRDI diesel engine combustion and emissions. **Energies**, *[S. l.]*, v. 12, n. 7, 2019. DOI: 10.3390/en12071241.

LAKANEN, Laura; GRÖNMAN, Kaisa; VÄISÄNEN, Sanni; KASURINEN, Heli; SOININEN, Asta; SOUKKA, Risto. Applying the handprint approach to assess the air pollutant reduction potential of paraffinic renewable diesel fuel in the car fleet of the city of Helsinki. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 290, p. 125786, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.125786.

LAPUERTA, Magín; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, José; AGUDELO, John R.; BOEHMAN, André L. Blending scenarios for soybean oil derived biofuels with conventional diesel. **Biomass and Bioenergy**, *[S. l.]*, v. 49, p. 74–85, 2013. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953412005004.

LAPUERTA, Magín; VILLAJOS, Monserrat; AGUDELO, John R.; BOEHMAN, André L. **Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel enginesFuel Processing Technology**, 2011. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.09.003.

LEIBBRANDT, Nadia H.; ABOYADE, Akinwale O.; KNOETZE, Johannes H.; GÖRGENS, Johann F. Process efficiency of biofuel production via gasification and Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 109, p. 484–492, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.03.013.

LIRA, Liliana de Fátima Bezerra De; DE VASCONCELOS, Fernanda Vera Cruz; PEREIRA, Claudete Fernandes; PAIM, Ana Paula Silveira; STRAGEVITCH, Luiz; PIMENTEL, Maria Fernanda. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 89, n. 2, p. 405–409, 2010. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.05.028. Disponível em: https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0016236109002579?token=B341E269C9C621E41227F099C3638966758C0D03DDF7FE7FA94CDF0DFE2BCD68D490B23A22175B356E87FA965B05F3B2&originRegion=us-east-1&originCreation=20210418224529. Acesso em: 18 abr. 2021.

LIU, Hao Jan; CHEN, Rong Hong; WANG, Wei Cheng. The non-regulated emissions from a turbo-charged diesel engine under steady-state operation with hydro-processed renewable diesel (HRD). **Fuel**, *[S. l.]*, v. 263, p. 116762, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116762.

MASSON-DELMOTTE, Valérie et al. Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Edited by. *[S. l.]*, 2021. Disponível em: www.ipcc.ch. Acesso em: 12 fev. 2022.

MIKULEC, Jozef; CVENGROŠ, Ján; JORÍKOVÁ, Ľudmila; BANIČ, Marek; KLEINOVÁ, Andrea. Second generation diesel fuel from renewable sources. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 18, n. 9, p. 917–926, 2010. DOI: 10.1016/j.jclepro.2010.01.018.

NESTE CORPORATION. **Neste Renewable Diesel Handbook**. 2015. Disponível em: https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf. Acesso em: 15 fev. 2021.

NO, Soo Young. **Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines - A reviewFuel**, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.001.

PEÑA, Armando Guerrero; FRANSESCHI, Francisco Anguebes; ESTRADA, Mepivoseth Castelán; RAMOS, Victorino Morales; ZARRACINO, Reyes García; LORÍA, José C. Zaval.; QUIROZ, Atl V. Córdov. Fourier transform infrared-attenuated total reflectance (ftir-atr) spectroscopy and chemometric techniques for the determination of adulteration in petrodiesel/biodiesel blends. **Quimica Nova**, *[S. l.]*, v. 37, n. 3, p. 392–397, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140071. Disponível em: http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140071. Acesso em: 27 maio. 2021.

PETROBRAS. **Petrobras - Fatos e Dados - Entenda como é definida a quantidade de petróleo processada em nossas refinarias**. 2018. Disponível em: https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/entenda-como-e-definida-a-quantidade-de-petroleo-processada-em-nossas-refinarias.htm. Acesso em: 6 mar. 2021.

PETRUCCI, Thiago et al. Vibrational Spectroscopy and Thermophysical Properties of Ultralow Sulfur Diesel - Alternative Fuel Binary Blends. **Energy and Fuels**, *[S. l.]*, v. 31, n. 12, p. 13775–13784, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02847.

SALUJA, Rajesh Kumar; KUMAR, Vineet; SHAM, Radhey. **Stability of biodiesel – A reviewRenewable and Sustainable Energy Reviews**Elsevier Ltd, , 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.05.001.

SCHOBERT, Harold. **Chemistry of fossil fuels and biofuels**. New York: Cambridge University Press, 2010. v. 9780521114 DOI: 10.1017/CBO9780511844188. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=Sgphv2ydAHwC. Acesso em: 5 jun. 2021.

SHAFTEL, Holly; JACKSON, Randal; CALLERY, Susan; BAILEY, Daniel. **Global Warming vs. Climate Change | Resources – Climate Change: Vital Signs of the Planet**. 2020. Disponível em: https://climate.nasa.gov/resources/global-warming-vs-climate-change/. Acesso em: 10 ago. 2021.

SHINDE, H. M.; BEWOOR, A. K. Evaluating petrol engine oil deterioration through oxidation

and nitration parameters by low-cost IR sensor. **Applied Petrochemical Research**, *[S. l.]*, v. 10, n. 2, p. 83–94, 2020. DOI: 10.1007/s13203-020-00248-6. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13203-020-00248-6. Acesso em: 27 maio. 2021.

SINGH, Devendra; SUBRAMANIAN, K. A.; SINGAL, S. K. Emissions and fuel consumption characteristics of a heavy duty diesel engine fueled with Hydroprocessed Renewable Diesel and Biodiesel. **Applied Energy**, *[S. l.]*, v. 155, p. 440–446, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.06.020.

SONTHALIA, Ankit; KUMAR, Naveen. Comparison of fuel characteristics of hydrotreated waste cooking oil with its biodiesel and fossil diesel. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, v. 28, n. 10, p. 11824–11834, 2021. DOI: 10.1007/s11356-019-07110-w. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-019-07110-w. Acesso em: 8 ago. 2021.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes**. Burlington, MA 01803, USA: Elsevier, 2011. DOI: 10.1016/C2015-0-06314-6. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20150063146. Acesso em: 6 mar. 2021.

SRIFA, Atthapon; FAUNGNAWAKIJ, Kajornsak; ITTHIBENCHAPONG, Vorranutch; VIRIYA-EMPIKUL, Nawin; CHARINPANITKUL, Tawatchai; ASSABUMRUNGRAT, Suttichai. Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS2/γ-Al2O3 catalyst. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 158, p. 81–90, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.100.

SUAREZ-BERTOA, Ricardo; KOUSOULIDOU, Marina; CLAIROTTE, Michael; GIECHASKIEL, Barouch; NUOTTIMÄKI, Jukka; SARJOVAARA, Teemu; LONZA, Laura. Impact of HVO blends on modern diesel passenger cars emissions during real world operation. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 235, n. September 2018, p. 1427–1435, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.031.

TEIXEIRA, Leonardo S. G.; COUTO, Marcelo B.; SOUZA, Giancarlos S.; FILHO, Miguel Andrade; ASSIS, Júlio C. R.; GUIMARÃES, Paulo R. B.; PONTES, Luiz A. M.; ALMEIDA, Selmo Q.; TEIXEIRA, Josanaide S. R. Characterization of beef tallow biodiesel and their mixtures with soybean biodiesel and mineral diesel fuel. **Biomass and Bioenergy**, *[S. l.]*, v. 34, n. 4, p. 438–441, 2010. DOI: 10.1016/j.biombioe.2009.12.007.

UNGLERT, Martin et al. Action areas and the need for research in biofuels. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 268, p. 117227, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117227. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120302222.

US EIA. **Transport biofuels - Renewables 2020**. 2020. Disponível em: https://www.iea.org/reports/renewables-2020/transport-biofuels. Acesso em: 15 fev. 2021.

VRTIŠKA, Dan; ŠIMÁČEK, Pavel. Prediction of HVO content in HVO/diesel blends using FTIR and chemometric methods. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 174, p. 225–234, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.010.

WESTFALL, Patrick J.; GARDNER, Timothy S. Industrial fermentation of renewable diesel fuels. **Current Opinion in Biotechnology**, *[S. l.]*, v. 22, n. 3, p. 344–350, 2011. DOI: 10.1016/j.copbio.2011.04.023.

ZAHOS-SIAGOS, Iraklis; KARATHANASSIS, Vlasios; KARONIS, Dimitrios. Exhaust emissions and physicochemical properties of n-butanol/diesel blends with 2-ethylhexyl nitrate (EHN) or hydrotreated used cooking oil (HUCO) as cetane improvers. **Energies**, *[S. l.]*, v. 11, n. 12, 2018. DOI: 10.3390/en11123413.