

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - SETOR PALOTINA

BRUNO FERNANDO DE SOUZA

OBTENÇÃO DE ADITIVO PARA DIESEL A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL

PALOTINA

2022

BRUNO FERNANDO DE SOUZA

OBTENÇÃO DE ADITIVO PARA DIESEL A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, no setor Palotina, na Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sequinel

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Roberto Monteiro

PALOTINA

2022

Universidade Federal do Paraná. Sistemas de Bibliotecas.
Biblioteca UFPR Palotina.

S729 Souza, Bruno Fernando de
Obtenção de aditivo para diesel a partir do óleo fúsel / Bruno
Fernando de Souza. – Palotina, PR, 2022.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, PR, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sequinel.
Coorientador: Prof. Dr. Marcos Roberto Monteiro.

1. Aditivo. 2. Biocombustíveis. 3. Óleo Diesel. 4. Óleo fúsel.
I. Sequinel, Rodrigo. II. Monteiro, Marcos Roberto.
III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 620.9

Bibliotecária: Aparecida Pereira dos Santos – CRB 9/1653



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOENERGIA - UEL -
UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR -
40002012041P8

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **BRUNO FERNANDO DE SOUZA** intitulada: **OBTENÇÃO DE ADITIVO PARA DIESEL A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL**, sob orientação do Prof. Dr. RODRIGO SEQUINEL, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 30 de Agosto de 2022.

Assinatura Eletrônica

31/08/2022 08:24:37.0

RODRIGO SEQUINEL

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/08/2022 19:17:05.0

ADRIANA FERLA DE OLIVEIRA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/08/2022 08:51:14.0

WILSON DE AGUIAR BENINCA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Rua Pioneiro, 2153 - Palotina - Paraná - Brasil

CEP 85950-000 - Tel: (44) 3211-8529 - E-mail: ppgbioenergiaufpr@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 219030

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 219030

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador, professor e amigo, Rodrigo Sequinel, por toda a sua compreensão e ajuda no decorrer deste trabalho e na busca incessante de facilitar o caminho até aqui. Pela sua presteza em ajudar ao máximo, pela paciência e suporte, pelas estadias em Palotina/PR.e por todo o apoio, essencial para a conclusão desta Dissertação.

As alunas de Iniciação Científica, Juliana Yukari Tamamoto e Patrícia Louise da Silva Ferreira pelo auxílio dado antes, durante e após as etapas laboratoriais realizadas por mim, em Palotina/PR.

Ao técnico de laboratório Guilherme Felipe Lenz pela disposição em me auxiliar com os equipamentos e por sua paciência em poder me ensinar.

Ao Professor Dr. Marcos Roberto Monteiro por suas contribuições pontuais e assertivas e pelo aceite na coorientação deste trabalho.

A Professora Dr^a. Adriana Ferla de Oliveira e ao Professor Dr. Danilo Luiz Flumignan, por todas as contribuições dadas em minha qualificação (Dissertação III e Seminários II).

A todos os professores deste programa em rede, no qual, permitiram um enriquecimento dos meus conhecimentos e a oportunidade de interação com diversas universidades, promovendo um *networking* fantástico.

A Professora Dr^a. Daniela Defavari Nascimento, da FATEC Piracicaba, por ceder o espaço do laboratório, para a realização dos testes preliminares.

Ao Professor Dr. Wilson de Aguiar Beninca e, novamente, a Professora Dr^a. Adriana Ferla de Oliveira, pelas contribuições dadas como membros da banca.

Aos meus amigos, aos meus familiares e à minha namorada, pela paciência e compreensão em meus momentos de dedicação à elaboração deste trabalho.

E, por fim, à todos que de alguma forma, durante toda minha trajetória, contribuíram para que eu me tornasse quem eu sou e que alcançasse meus incansáveis objetivos.

Apaixone-se pelo problema, não pela solução.

Uri Levine

RESUMO

A busca global por fontes energéticas sustentáveis vem recebendo cada vez mais ênfase. O Brasil é referência por sua matriz energética predominantemente renovável, por seu pioneirismo na produção de combustíveis sustentáveis e pelo destaque na implementação de políticas públicas de incentivo ao uso de biocombustíveis. Nesse sentido, buscaram-se métodos inovadores para utilização e aproveitamento dos subprodutos gerados nos diversos processos de manufatura empregados no setor industrial. A citar, o óleo fúsel, resíduo gerado no processo de destilação do etanol nas usinas sucroenergéticas. Dada sua composição majoritariamente formada por álcoois superiores, com predominância de 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), o resíduo apresenta características biocombustíveis. Dessa forma, neste trabalho avaliaram-se técnicas de melhoramento das características do óleo fúsel para aditivação do óleo Diesel comercial S500, visto que, a perspectiva da demanda da utilização do combustível fóssil durante a próxima década deverá se manter perene e visando a contribuição ambiental da adição de um biocombustível como parcela em sua composição. Na primeira abordagem, trabalhou-se a redução do teor de água do óleo fúsel por meio da aplicação de tratamentos físicos (decantação, centrifugação e refrigeração) seguidos da adição de agente secante (peneira molecular), antes de sua mistura ao Diesel. A segunda abordagem fez uso da propriedade hidrofóbica do Diesel para redução do teor de água em misturas diretas com óleo fúsel, através de processos de extrações múltiplas. Posteriormente, avaliou-se a conformidade das amostras aditivadas com óleo fúsel, referenciadas pelos parâmetros de qualidade adotados para o Diesel de uso rodoviário (aspecto, cor, estabilidade a oxidação, massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de fulgor e teor de água), conforme a Resolução ANP nº 50 de 2013. Os tratamentos empregados possibilitaram uma redução de umidade para níveis inferiores a 0,35%, no caso da mistura Diesel e óleo fúsel, em proporção 9:1, acrescida de centrifugação e refrigeração e, de 0,18% para amostras tratadas pelo processo de extração múltipla com a adição de tratamentos físicos. Quanto à análise da qualidade do combustível, os resultados das propriedades físico-químicas das misturas com óleo fúsel foram promissores. A análise de ponto de entupimento a frio foi de -10 °C, ponto de fulgor de 54 °C e estabilidade a oxidação de 12,7 horas. Ainda que o teor de água (2661 kg.m^{-3}) tenha ficado elevado e fora dos parâmetros de especificação da ANP, considerando-se que os tratamentos adotados neste trabalho são tecnologias já definidas, amplamente utilizadas e os processos são relativamente simples e de baixo custo, vislumbra-se, no óleo fúsel, enorme potencial como biocombustível aditivo ao óleo Diesel, podendo ser adotado para utilização na frota de veículos da própria usina, visto a demanda de transportes pesados e sua disponibilidade constante. Para isso, novos estudos deverão ser prospectados.

Palavras-chave: óleo fúsel; óleo Diesel; aditivo; miscibilidade; biocombustíveis.

ABSTRACT

The global search for sustainable energy sources is receiving increasing emphasis. Brazil is a reference for its predominantly renewable energy matrix, for its pioneering spirit in the production of sustainable fuels and for its emphasis on the implementation of public policies to encourage the use of biofuels. In this sense, innovative methods are sought to use and take advantage of the by-products generated in the various manufacturing processes used in the industrial sector. To mention, the fusel oil, residue generated in the ethanol distillation process in the sugar-energy plants. Given its composition, mainly formed by higher alcohols, with predominance of 3-methyl-1-butanol (isoamyl alcohol), the residue has biofuel characteristics. Thus, in this work, techniques to improve the characteristics of the fusel oil were evaluated for the additivation of commercial Diesel oil S500, since, the perspective of the demand of the use of the fossil fuel during the next decade should remain perennial and aiming at the environmental contribution of the addition of a biofuel as part of its composition. In the first approach, the reduction of the water content of the fusel oil was worked through the application of physical treatments (decantation, centrifugation and refrigeration) followed by the addition of a drying agent (molecular sieve), before its mixture with Diesel. The second approach made use of the hydrophobic property of Diesel to reduce the water content in direct blends with fusel oil, through multiple extraction processes. Subsequently, the conformity of the samples added with fusel oil, referenced by the quality parameters adopted for Diesel for road use (aspect, color, oxidation stability, specific mass, cold filter clogging point, flash point and water content), according to ANP Resolution No. 50 of 2013. The treatments used allowed a reduction of humidity to levels below 0.35%, in the case of the Diesel and fusel oil mixture, in a 9:1 proportion, plus centrifugation and refrigeration and 0.18% for samples treated by the multiple extraction process with the addition of physical treatments. As for the analysis of the fuel quality, the results of the physicochemical properties of the mixtures with fusel oil were promising. Cold plugging point analysis was -10°C , flash point 54°C and oxidation stability of 12.7 hours. Although the water content ($2661\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) was high and outside the ANP specification parameters, considering that the treatments adopted in this work are already defined technologies, widely used and the processes are relatively simple and low cost, fusel oil has enormous potential as a biofuel additive to Diesel oil, which can be adopted for use in the plant's own vehicle fleet, given the demand for heavy transport and its constant availability. For this, new studies should be prospected.

Keywords: fusel oil; Diesel; additives; miscibility; biofuels.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.2	GERAL	13
2.3	ESPECÍFICOS	13
3	JUSTIFICATIVA.....	14
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1	ÓLEO DIESEL.....	16
4.2	BIODIESEL	17
4.3	ÓLEO FÚSEL	18
4.3.1	Produção de etanol de cana de açúcar	20
4.3.2	Obtenção do óleo fúsel.....	21
4.3.3	Caracterização do óleo fúsel	23
4.4	Especificações de qualidade dos combustíveis para veículos com motor de ignição por compressão (ciclo Diesel).....	24
4.4.1	Viscosidade cinemática a 40°C	24
4.4.2	Estabilidade à oxidação a 110°C	25
4.4.3	Ponto de entupimento de filtro a frio	25
4.4.4	Ponto de fulgor	25
4.4.5	Número de cetano	26
4.4.6	Teor de água	26
4.4.6.1	Método volumétrico (NBR 11348-1)	26
4.4.6.2	Método coulométrico (NBR 11348-2)	27
4.4.7	Número de acidez	27
5	MATERIAIS E MÉTODOS	28
5.1	FASE 1: TESTES PRELIMINARES.....	28
5.1.1	Misturas binárias	29
5.1.2	Misturas ternárias.....	30
5.2	FASE 2: EXPERIMENTOS NORTEADORES	30
5.2.1	Determinação do perfil cromatográfico do óleo fúsel.....	31
5.2.2	Determinação do Índice de acidez (IA).....	31
5.2.3	Determinação do teor de água	32
5.2.4	Testes com agentes secantes	33

5.3	FASE 3: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	34
5.3.1	Determinação do teor de umidade em amostras brutas de óleo fúsel....	34
5.3.2	Determinação do teor de umidade em amostras tratadas de óleo fúsel.	34
5.3.2.1	Tratamento por processos físicos.....	34
5.3.2.2	Tratamento com octan-1-ol e processos físicos	36
5.3.2.3	Tratamento com óleo Diesel em processos de extração múltipla: avaliação em etapas	38
5.3.2.4	Tratamento com óleo Diesel em processos de extração múltipla: avaliação direta	40
5.3.2.5	Tratamento com aditivação fracionada e processos físicos	41
5.3.3.	Testes com álcoois sintéticos	42
5.4	FASE 4: AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA QUALIDADE DO COMBUSTÍVEL ADITIVADO COM ÓLEO FÚSEL E ÓLEO VEGETAL	43
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1	FASE 1	45
6.1.1	Misturas binárias	45
6.1.2	Misturas ternárias.....	47
6.2	FASE 2	47
6.2.1	Determinação do perfil cromatográfico do óleo fúsel.....	48
6.2.2	Determinação do Índice de acidez (IA).....	50
6.2.3	Determinação do teor de água	51
6.2.4	Testes com agentes secantes	52
6.3	FASE 3: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	53
6.3.1	Determinação do teor de umidade em amostras brutas de óleo fúsel....	53
6.3.2	Determinação do teor de umidade em amostras tratadas de óleo fúsel.	53
6.3.2.1	Tratamento por processos físicos.....	54
6.3.2.2	Tratamento com octan-1-ol e processos físicos	56
6.3.2.3	Tratamento com óleo Diesel em processos de extração múltipla: avaliação em etapas	58
6.3.2.4	Tratamento com óleo Diesel em processos de extração múltipla: avaliação direta	60
6.3.2.5	Tratamento com aditivação fracionada e processos físicos	61
6.3.3	Testes com álcoois sintéticos	63

6.4	FASE 4.....	64
7	CONCLUSÕES	67
8	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Para a obtenção de produtos de interesse específico e de maior valor agregado, geralmente, faz-se necessária à manufatura das matérias-primas por meio de processos industriais de conversão, sejam eles físicos, químicos ou térmicos. Em resultado a isso, quase sempre, são gerados resíduos.

Frente aos conceitos sustentáveis, cada vez mais presentes nos valores das empresas, busca-se a conversão desses resíduos em coprodutos ou a adoção de tratamentos para que se tornem passivos ambientais de menor impacto.

No setor sucroenergético, por exemplo, o bagaço da cana, obtido a partir da extração do caldo para a produção de açúcar e etanol, é utilizado nas caldeiras para a geração de energia térmica e elétrica, servindo como fonte de abastecimento nos processos realizados dentro da própria indústria. Mais recentemente, o excedente de energia elétrica gerada passou a ser comercializado pelas usinas para as concessionárias de energia, tornando-se uma fonte de renda extra para o empreendimento (BNDES, CGEE, 2008).

Ainda, utilizando-se do exemplo do setor sucroenergético, diversos outros resíduos são gerados durante o processamento da cana, sendo que alguns deles, em grandes quantidades. Basicamente, os volumes podem variar dependendo da natureza e qualidade da matéria-prima processada e das tecnologias empregadas nos processos de manufatura. São exemplos de resíduos: a vinhaça, obtida na destilação; a torta de filtro, gerada pelo processo de filtração do caldo; o melaço, na produção de açúcar; a levedura seca, na centrifugação do vinho; e a flegmaça e o óleo fúsel, esgotados na torre de recuperação (ALCARDE, 2022).

O óleo fúsel é extraído durante a destilação do vinho. Ele é indesejável no processo de fermentação por retardar ou inibir a ação das leveduras. É gerado em grandes volumes, sendo, em média, 6 litros para cada 1000 litros de etanol produzidos e, além disso, possui baixo valor agregado (FERMENTEC NEWS, 2019).

No Brasil, o volume da produção de cana-de-açúcar no ciclo 2020/21 totalizou 654,8 milhões de toneladas, 1,8% superior ao da safra 2019/20. A área colhida ficou em 8,62 milhões de hectares, aumento de 2,1% se comparada à safra anterior. Já a produção total de etanol foi de 32,8 bilhões de litros, redução de 8,15% em relação à safra passada (CONAB, 2021).

A busca pelo melhoramento dos combustíveis fósseis visando à redução dos impactos ambientais tem sido algo recorrente. Exemplos disso podem ser facilmente verificados no acréscimo de etanol anidro à gasolina e na aditivação do óleo Diesel com biodiesel.

Por ser formado majoritariamente por álcoois, o óleo fúsel possui um enorme potencial para estudo de sua aplicação como aditivo em combustíveis. Além de apresentar características de um biocombustível, pode contribuir no melhoramento de propriedades físico-químicas da gasolina ou do Diesel. Misturas desse tipo apresentam maior presença de compostos oxigenados, que promovem uma queima mais eficiente e reduzem as emissões de: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos e material particulado (BONACORSO, 2021).

Dessa forma, o presente trabalho busca contribuir com o estudo da composição do óleo fúsel de origem sucroalcooleira e avaliação de sua miscibilidade com outros álcoois e na aditivação do óleo Diesel, visando o atendimento aos parâmetros de conformidade das especificações propostas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a interação química e os parâmetros de qualidade de misturas contendo óleo fúsel e óleo Diesel comum (S500), visando à obtenção de um combustível que possa ser testado em motores.

2.2 ESPECÍFICOS

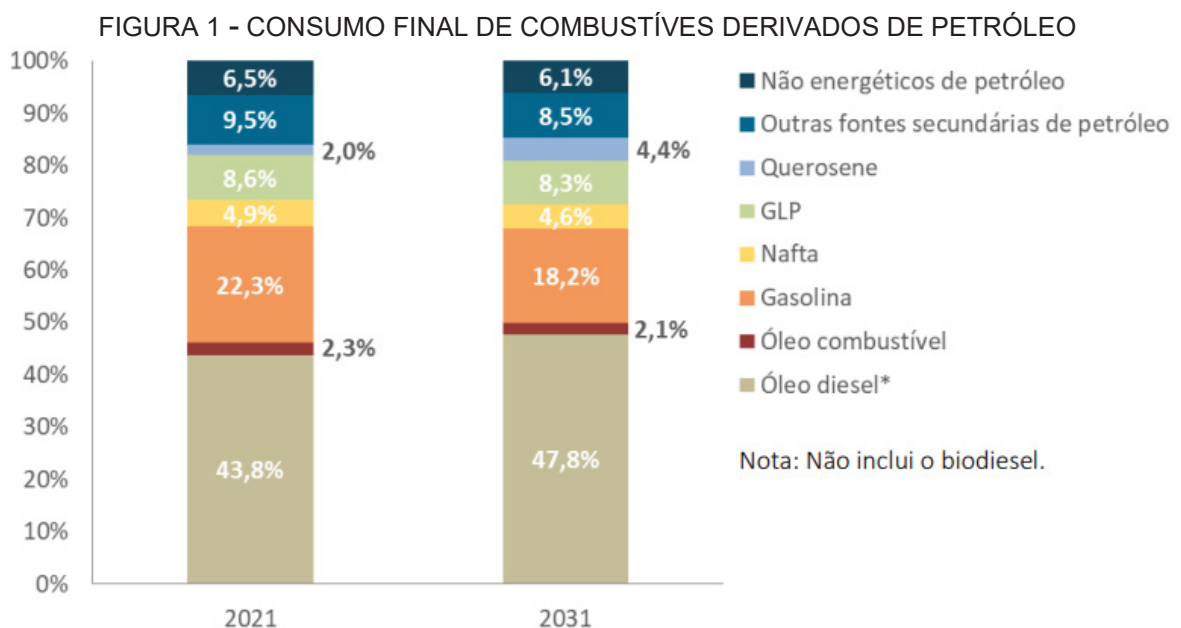
- Caracterizar as amostras brutas (sem tratamento) de óleo fúsel;
- Propor formulações envolvendo óleo Diesel e óleo fúsel;
- Avaliar a aplicação de diferentes processos físicos para tratamento do óleo fúsel, visando à redução do teor de água;
- Determinar a alternativa ótima de aditivação, em atendimento aos parâmetros da Resolução ANP n° 50 de 2013 para o Diesel de uso rodoviário;
- Apontar resultados propícios para uma possível perspectiva de adoção desta formulação combustível na frota cativa de caminhões em usinas sucroalcooleiras.

3 JUSTIFICATIVA

As mudanças climáticas, a emissão de gases de efeito estufa (GEE) e a “petrodependência” da matriz energética, têm sido globalmente discutidas, enquanto que as adoções de políticas mais sustentáveis compõem parcela essencial para ações de mitigação. Parte disso refere-se à utilização de combustíveis limpos, obtidos a partir de fontes renováveis, denominados biocombustíveis, que vem sendo estudado há décadas.

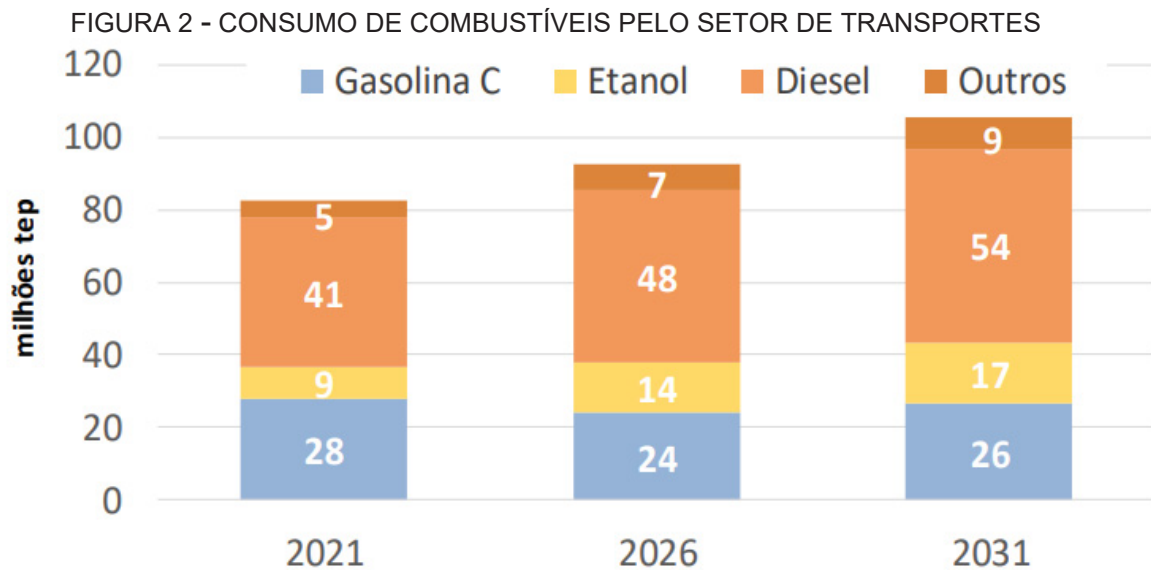
O Brasil é referência mundial em políticas energéticas e na adoção de uma matriz sustentável. Na geração de energia elétrica, a participação das fontes renováveis representa 85%, sendo aproximadamente 60% correspondente à obtenção por fontes hidráulicas. Na produção e utilização de combustíveis líquidos, o destaque se dá pelo etanol e pelo biodiesel. O país é o maior produtor e consumidor global de etanol de cana-de-açúcar. Esse destaque teve início em meados da década de 70 quando se implementou o Programa Nacional do Alcool (Proálcool). Em 2004, houve a institucionalização do Programa Nacional de Uso do Biodiesel (PNPB), alavancando as questões relacionadas ao consumo e pesquisa do biocombustível (BRASIL, 2022).

Apesar da redução de sua participação, os derivados de petróleo deverão se manter com alta importância, previstas pelos próximos 10 anos, conforme Figura 1.



FONTE: EPE (2022).

Ainda, segundo a EPE (2022), mesmo com um aumento gradativo da participação do biodiesel comercializado, a prevalência do modal rodoviário garante ao óleo Diesel a manutenção de importância entre os derivados de petróleo, se mantendo como a principal fonte utilizada para o transporte de cargas pesadas no país, conforme se pode verificar na Figura 2, na qual, seu volume recebe um incremento de quase 32% até 2031.



FONTE: EPE (2022).

Frente a isso, o Brasil é detentor de uma enorme diversidade de matérias-primas e resíduos agroflorestais que podem ser explorados para a obtenção de biocombustíveis e bioprodutos.

Dessa forma, o estudo das propriedades aditivas e/ou combustíveis do óleo fúsel surge como uma alternativa para o reaproveitamento deste coproduto, além de contribuir para o decréscimo dos efeitos ambientais nocivos da utilização de combustível fóssil, ajudando a fortalecer a economia circular e contribuir com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU.

Considerando-se todos os aspectos mencionados, verifica-se um cenário favorável para o estudo proposto neste presente trabalho, visando à utilização e destinação do óleo fúsel como aditivo ao óleo Diesel. Conseqüentemente, sua adição deverá gerar diversos reflexos positivos: econômicos, sociais e, principalmente, ambientais.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ÓLEO DIESEL

Segundo o MME (2020a), óleo Diesel é um combustível líquido derivado do refino e processamento do petróleo, composto majoritariamente por hidrocarbonetos com cadeias entre oito e 16 carbonos e, em menores proporções, nitrogênio, enxofre e oxigênio. É utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel, em veículos rodoviários, ferroviários, marítimos e em geradores de energia elétrica.

Ainda, segundo a MME (2020a), para atender às diversas aplicações do produto, diversos tipos de Diesel são encontrados no mercado. Em território nacional, são estabelecidos:

- Óleo Diesel de uso rodoviário (S10 e S500):
 - Veículos automotivos;
 - Máquinas agrícolas;
 - Máquinas de construção;
 - Máquinas industriais.

- Óleo Diesel S1800 de uso não rodoviário (ODNR):
 - Mineração a céu aberto;
 - Transporte ferroviário;
 - Geração de energia elétrica.

- Óleo Diesel marítimo DMA/DMB:
 - Embarcações.

No Brasil, desde 2008 é obrigatória a adoção de mistura percentual de biodiesel no Diesel fóssil. Por isso, para efeito de definição, a Resolução nº 45 de 25/08/2014 da ANP, classifica como:

- Óleo Diesel A: combustível de uso rodoviário e não rodoviário produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural, sem adição de biodiesel;

- Óleo Diesel B: óleo Diesel A que contém biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente;
- Óleo Diesel BX: óleo Diesel A que contém biodiesel no teor superior ao estabelecido pela legislação vigente em proporção definida (X%);
- Biodiesel: combustível produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico.

4.2 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível renovável composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtido através de matérias graxas, de origem vegetal ou animal, por meio de um processo químico denominado transesterificação. Neste processo, os triglicerídeos reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, gerando dois produtos: a glicerina e o biodiesel (ANP, 2014, MME, 2020b).

Para ser comercializado, o biodiesel, precisa passar por processos de purificação para adequação às especificações de qualidade, sendo posteriormente misturado ao Diesel fóssil e destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (MME, 2020b).

Em 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) para a introdução do biocombustível na matriz energética brasileira. As misturas tiveram início no mesmo ano, em caráter experimental. Entre 2005 e 2007, a comercialização da mistura, no teor de 2%, passou a ser voluntária. A obrigatoriedade veio em janeiro de 2008, quando entrou em vigor, legalmente, a adição de 2% (B2) de biodiesel ao Diesel B. Esse percentual foi sendo ampliado sucessivamente, até os atuais 13% (B13), com limite máximo permitido de 15% (B15), conforme a Resolução nº 16 de 29/10/2018 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) (CNPE, 2018; MME, 2020b; MME, 2020c; ANP, 2021).

FIGURA 3 - LINHA DO TEMPO DOS PERCENTUAIS DE ADIÇÃO DO BODIESEL PARA FORMULAÇÃO DO DIESEL B



FONTE: ANP (2021).

Em 2021, no entanto, o B13 vigorou apenas durante os meses de março e abril. De maio a setembro o governo reduziu a mistura para 10% (B10), subindo-a para 12% (B12) entre setembro e outubro e retornando-a para B10 em novembro. Essa decisão, segundo o CNPE, “visa proteger os interesses do consumidor quanto ao preço, qualidade e oferta dos produtos, em atenção ao item III do artigo 1º da Lei nº 9.478/1997”, pois “o biodiesel manteve preços médios, ao longo de 2021, equivalentes ao dobro do preço do Diesel A...”, explicada pelo preço da soja – principal matéria-prima para a produção do biodiesel – no mercado internacional de *commodities*. Essa diferença, somada aos “altos percentuais de biodiesel na mistura, tem forte potencial de impacto na economia do País, dada a relevância do modal rodoviário, com reflexos diretos no aumento da inflação, principalmente neste momento de retomada pós-pandemia do Covid-19”. Ainda assim, houve um incremento na produção de quase 5,1% (EPBR, 2021a; EPBR, 2021b; MME, 2021; SECRETARIA-GERAL, 2021; BIODIESELBR, 2022).

Para 2022, o CNPE decidiu manter o percentual obrigatório de biodiesel em 10% (B10) para o ano todo (EPBR, 2021a).

4.3 ÓLEO FÚSEL

O óleo fúsel é um subproduto gerado pela indústria durante o processo de obtenção do etanol combustível. O termo se originou na Alemanha, de *finke!*, que significa “inferior” ou “porção ruim”. É produzido entre 1 e 11 litros para cada 1000

litros de etanol e representa a parcela de compostos menos voláteis obtidos a partir da destilação alcóolica (PATIL; KOOLWAL; BUTALA, 2002).

Seu rendimento, obtido a partir de diferentes substratos, pode ser visto, a seguir, na Tabela 1:

TABELA 1 - RENDIMENTO DE ÓLEO FÚSEL OBTIDO DE DIFERENTES SUBSTRATOS

Substrato	Rendimento (% v/v)
Melaço de cana	0,1 a 0,5
Caldo de cana evaporado	0,1 a 0,2
Malte de milho	0,25 a 0,3
Milho	0,4 a 0,5
Trigo	0,2 a 0,3
Batatas	0,5 a 1,1
Centeio	0,2 a 0,4
Grãos (misturados)	0,53
Licor de sulfito	0,2 a 0,3

FONTE: Modificado de BRAU (1956).

No Brasil, a principal matéria-prima para obtenção do etanol é a cana-de-açúcar. Nos Estados Unidos, o milho. Na União Europeia, o trigo, a beterraba açucareira e outros grãos. No Canadá, o milho, o trigo e a palha. Na China, o milho, a mandioca, o trigo e o sorgo sacarino. Na Índia, o melaço e a cana-de-açúcar. Enquanto que, na Indonésia e na Tailândia, pela mandioca e pela cana-de-açúcar.

Na Tabela 2 é possível verificar o volume de óleo fúsel produzido entre 2010 e 2019. Os Estados Unidos lideram sua produção, seguidos pelo Brasil. Considerando-se somente os dois países, somados, a produção é, em média, de quase 85% do volume global.

TABELA 2 - PRODUÇÃO DE ÓLEO FÚSEL POR PAÍS POR ANO (EM MILHÕES DE LITROS).

País	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Estados Unidos	251	264	251	251	271	280	290	299	304	299
Brasil	131	105	105	118	117	134	138	133	150	163
União Europeia	23	22	22	26	27	26	26	27	27	27
China	10	10	10	13	12	15	16	17	20	17
Canadá	7	9	8	10	10	8	8	9	9	9
Resto do Mundo	19	14	14	24	28	22	25	27	30	35
TOTAL	441	424	410	442	465	485	503	512	540	550

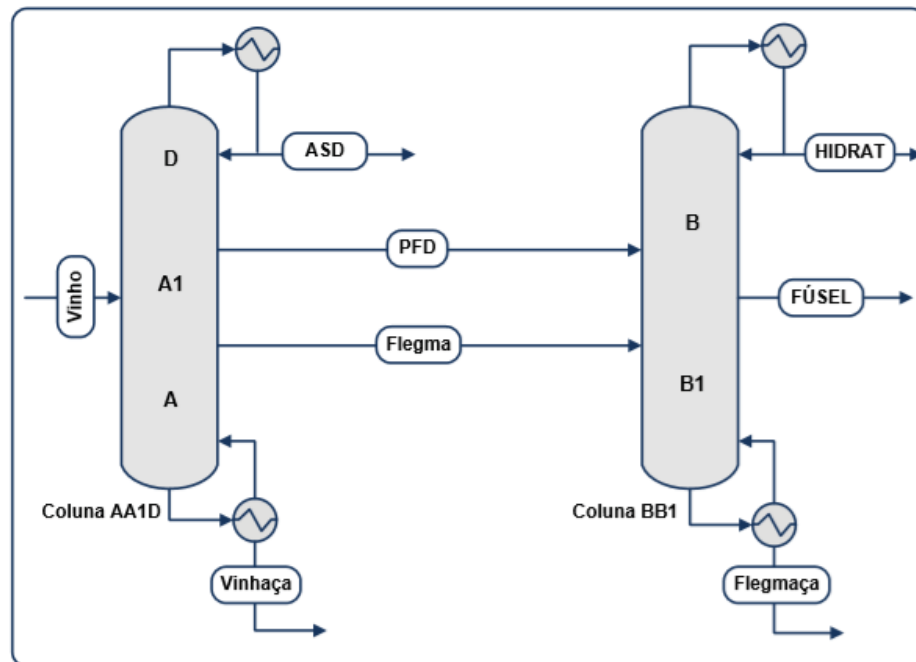
FONTE: Modificado de ARDEBILI *et al.* (2020, p.5).

4.3.1 Produção de etanol de cana de açúcar

A cana-de-açúcar é colhida no campo, alocada em transbordos e posteriormente transportada por caminhões. Ao chegar à usina, é tombada na mesa alimentadora onde é lavada (quando inteira) ou ventilada (quando picada), para remoção de impurezas. Em seguida, a cana entra no picador, que reduz o tolete em partes menores, passa pelo desfibrador, que auxilia no rompimento das fibras e liberação do caldo contido nas células e, subsequentemente, pelas moendas ou difusores, onde o caldo é, de fato, extraído. Após os tratamentos para a remoção de impurezas e esterilização, o caldo, ou mosto, é enviado para as dornas de fermentação, onde são acrescentadas leveduras que convertem os açúcares em biomassa, álcoois e gases (UDOP, 2008).

Após a fermentação obtém-se o vinho fermentado, que é destinado para a unidade de destilação. A configuração de uma torre de destilação é normalmente formada por um conjunto de cinco colunas, contudo, é habitualmente representada conforme o esquema apresentado pela Figura 4, no qual as colunas A, A₁ e D são reunidas em uma única coluna, chamada de coluna de destilação, assim como no caso das colunas B e B₁, chamada de coluna de retificação. O vinho é alimentado diretamente na coluna A₁, onde há o borbulhamento direto de vapor em sua base. Os vapores dessa coluna chegam até a coluna D, na qual são obtidas duas correntes: o produto de fundo (PFD) que é direcionado para a coluna B, e o produto de topo, denominado álcool de segunda (ASD). O líquido retirado da base da coluna A₁ é transferido para a coluna A, chamada de coluna de esgotamento, onde ocorre a remoção do etanol contido no vinho, transferindo-o para a corrente de flegma. Na coluna A é onde a vinhaça é formada, ou seja, o vinho com os álcoois removidos. A flegma, alimentada na base da coluna B, é concentrada e gera etanol hidratado na corrente de topo (HIDRAT). A corrente líquida obtida na base da coluna B₁ é denominada flegmaça, e é composta basicamente por água. Já na base da coluna B ocorre a retirada do óleo fúsel (FERREIRA, 2012).

FIGURA 4 - ESQUEMA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO ALCOÓLICA (AA1D-BB1)



FONTE: FERREIRA (2012, p. 8).

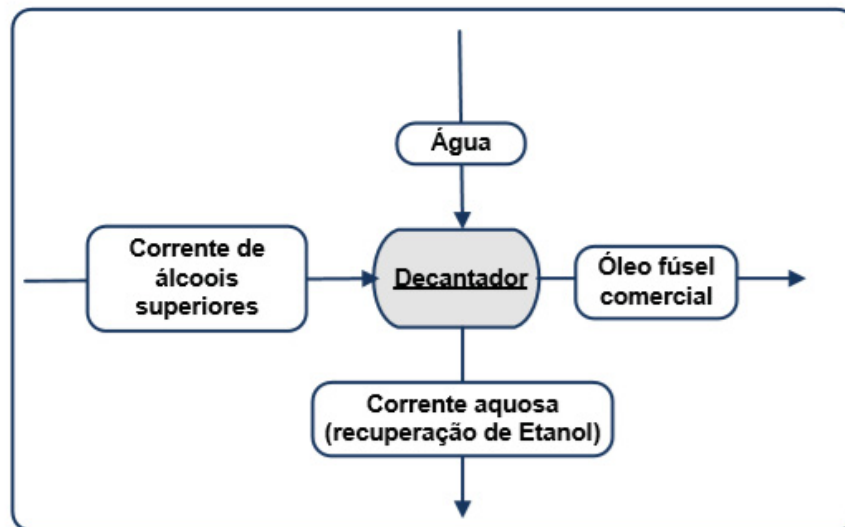
4.3.2 Obtenção do óleo fúsel

A maioria das substâncias, encontradas no vinho fermentado, são álcoois superiores, sais e ácidos inorgânicos, óleos essenciais e dióxido de carbono (CO₂). Também são encontradas substâncias sólidas como células de leveduras, gomas, albuminoides, pectina, fosfatos orgânicos complexos e glicogênio (PATIL; KOOLWAL; BUTALA, 2002).

Os álcoois superiores, gerados na forma de coprodutos, são obtidos por meio de duas rotas: 1) através do catabolismo de aminoácidos, ou; 2) via piruvato, derivado do metabolismo de carboidratos das leveduras. A concentração de aminoácidos no meio é muito importante. Havendo baixos níveis de nitrogênio assimilável, a rota anabólica é predominante, enquanto que, em altas concentrações, favorece-se a via catabólica. Tanto o nível, quanto a composição, do nitrogênio assimilável presente no mosto, influenciam na formação de álcoois superiores. Baixos níveis de nitrogênio resultam em pouco crescimento das leveduras e maior produção de álcoois superiores. Quando há muito nitrogênio assimilável, a via de Ehrlich assume. Se a principal fonte nitrogenada for amônio ou ureia, os álcoois superiores são produzidos pela via anabólica (JACQUES *et al.*, 2003).

Para melhorar a qualidade do óleo fúsel e obter vantagens econômicas em sua venda, ele é enviado a um decantador onde passa pelo processo de lavagem com água, para remoção do etanol (Figura 5). Nesse processo, há a formação de duas fases. Na fase superior, encontra-se o óleo fúsel. Na fase inferior, uma mistura de etanol e água, que é reenviada para o processo de destilação (FERREIRA, 2012).

FIGURA 5 - ESQUEMA DO DECANTADOR ONDE OCORRE A LAVAGEM DO ÓLEO FÚSEL



FONTE: FERREIRA (2012, p. 16).

A qualidade e a quantidade do óleo fúsel gerado durante a fermentação também depende do tipo e método de preparo do mosto, condições de operação, tecnologias empregadas na fermentação e os métodos de remoção do coproduto (PATIL; KOOLWAL; BUTALA, 2002). Para Jacques *et al.* (2003) outros fatores importantes na formação de álcoois superiores são as linhagens de levedura e a relação carbono-nitrogênio. Além disso, o tipo da fonte nitrogenada (sais de amônia e aminoácidos), as características da fermentação (tempo de fermentação, tempo de espera para centrifugação, temperatura e pH), o tipo de mosto (melaço, caldo cru, caldo clarificado); e o arejamento podem elevar consideravelmente a sua produção (FERMENTEC NEWS, 2019),.

4.3.3 Caracterização do óleo fúsel

Segundo Patil, Koolwal e Butala (2002), a composição do óleo fúsel pode ser classificada em:

- Fração de Baixa Ebulição (em inglês, *low boiling fraction*, LBF): com ebulição abaixo de 132°C à pressão atmosférica. Constitui a maior parte do óleo fúsel, cerca de 95-98% de seu volume e é a fração onde se encontram os álcoois de maior volume;
- Fração de Ebulição Alta (em inglês, *high boiling fraction*, HBF): com ebulição acima de 132°C à pressão atmosférica. Constitui a menor fração de compostos do óleo fúsel em volume de 2-5%. A classificação dos constituintes do HBF pode ser: ácida (10-25% v/v do HBF), básica (5-10% v/v do HBF) ou neutra (60-80% v/v de HBF).

De acordo com Pérez, Cardoso e Franco (2001), os principais álcoois que compõem o óleo fúsel são: o 3-metil-1-butanol, o 2-metil-1-propanol, o etanol, o metanol e o 1-propanol. Eles representam cerca de 76,1% da composição do óleo fúsel, sendo: 49,1%, 19,9%, 3,5%, 2,1% e 1,5%, respectivamente.

Os dados apresentados na Tabela 3 foram obtidos por Pérez, Cardoso e Franco (2001), a partir de três amostras, oriundas de três diferentes usinas do Estado de São Paulo em diferentes períodos de safra.

TABELA 3 - TEORES MÉDIOS (g.L⁻¹) DOS ÁLCOOIS MAJORITÁRIOS EM AMOSTRAS DE ÓLEO FÚSEL (\pm desvio padrão)

Composto	OF-1	OF-2	OF-3	Média
3-metil-1-butanol	380 (\pm 8)	367 (\pm 7)	425 (\pm 12)	390 (\pm 48)
2-metil-1-propanol	133 (\pm 7)	140 (\pm 4)	201 (\pm 6)	158 (\pm 59)
Etanol	46,8 (\pm 0,8)	12,0 (\pm 0,7)	26,4 (\pm 1,0)	28,4 (\pm 17,8)
Metanol	26,9 (\pm 1,1)	17,7 (\pm 0,9)	5,0 (\pm 0,8)	16,6 (\pm 8,9)
1-propanol	14,5 (\pm 2,5)	6,5 (\pm 1,3)	14,6 (\pm 2,0)	11,9 (\pm 4,7)

FONTE: Adaptado de PÉREZ, CARDOSO E FRANCO (2001, p. 12).

Montoya *et. al.* (2016) analisaram a composição de óleo fúsel de seis diferentes destilarias colombianas por cromatografia gasosa e verificaram a

presença majoritária de álcoois butílicos, propílicos e amílicos. Além disso, pelo método de titulação Karl-Fischer, verificou-se uma média de 10% de teor de água nas amostras.

4.4 Especificações de qualidade dos combustíveis para veículos com motor de ignição por compressão (ciclo Diesel)

As Resoluções ANP nº 50, de 23/12/2013, e nº 45, de 20/12/2012, estabelecem, respectivamente, as especificações do óleo Diesel de uso rodoviário (S10 e S500) e não rodoviário (ODNR), bem como as regras referentes ao controle da qualidade a serem atendidas por todos os agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional (MME, 2020d).

Para o biodiesel, as especificações são dadas pela Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014, pela Resolução ANP nº 30 de 23/06/2016 (que estabelece as especificações relacionadas ao óleo Diesel BX a B30) e, mais recentemente, pela Resolução ANP nº 798 de 01/08/2021 que alterou a Resolução ANP nº 45, para determinar a obrigatoriedade da aditivação do biodiesel com antioxidante e estabelecer um novo limite de especificação da característica estabilidade à oxidação (MME, 2020c).

4.4.1 Viscosidade cinemática a 40°C

Viscosidade cinemática é a razão entre o momento de transporte e o momento de armazenamento, ou seja, a razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica de um material de mesma temperatura e pressão. Tais razões são chamadas difusíveis, sendo que a viscosidade cinemática, entre as propriedades de transporte para momento, massa e transferência de calor, é o momento de difusividade (ABNT, 2014).

De acordo com a ANP (LEGISWEB, 2013), para o Diesel A e B, os limites são, respectivamente, 2,0 a 4,5 e 2,0 a 5,0. A unidade é dada por $\text{mm}\cdot\text{s}^{-2}$. As metodologias para análise são: NBR 10441 e ASTM D445.

4.4.2 Estabilidade à oxidação a 110°C

A concentração de alquil ésteres com elevada insaturação varia de acordo com a matéria prima utilizada na produção do biodiesel. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

As especificações da ANP (IMPrensa Nacional, 2019) exigem uma estabilidade de, no mínimo, 12 horas, verificada pelos métodos EM 14112 e EN 15751.

4.4.3 Ponto de entupimento de filtro a frio

O ponto de entupimento é utilizado para estimar a menor temperatura na qual o combustível, incluindo os que contêm aditivos, flui livremente em sistemas de alimentação (ABNT, 2015).

Segundo a ANP (LEGISWEB, 2013), a temperatura máxima pode variar de 0 a 12 °C, em função do mês e do Estado. Para esta determinação devem-se utilizar as metodologias NBR 14747 ou ASTM D6371.

4.4.4 Ponto de fulgor

Ponto de fulgor é uma medida da temperatura de tendência de uma amostra formar uma mistura inflamável com o ar. É um parâmetro muito importante quanto à segurança, utilizado para classificar os materiais como inflamáveis e combustíveis (ABNT, 2012).

Pode ser determinado através das normas NBR 14598, NBR 7974, ASTM D56, ASTM D93, ASTM D3828 e ASTM D7094, segundo a ANP, devendo estar em conformidade com a temperatura mínima de 38 °C (LEGISWEB, 2014).

4.4.5 Número de cetano

O número de cetanos é um indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo Diesel, refletindo a qualidade do combustível. Quanto maior o número de cetanos, mais curto será o tempo de ignição. O biodiesel, comparado com o Diesel fóssil, apresenta maiores valores de número de cetanos. (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Para o Diesel A, os valores mínimos devem ser de 48 cetanos, enquanto, para o Diesel B, os valores devem ser de 42 ou mais cetanos. A metodologia de análise é dada pelas normas ASTM: D613, D6890 e D7170.

4.4.6 Teor de água

A mistura de hidrocarbonetos componentes do diesel, não possui afinidade com água. Porém, o biodiesel possui certo grau de higroscopicidade, por isso o teor de água deve ser sempre monitorado. A água promove a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, além de estar associada à proliferação de microrganismos e à corrosão em tanques de estocagem (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A ANP (LEGISWEB, 2013) define que o teor de água máximo no Diesel e biodiesel, deva ser de 200 mg.Kg⁻¹ e 500 mg.Kg⁻¹, respectivamente, conforme metodologias NBR 11348, ASTM D6304 ou ISO 12937.

4.4.6.1 Método volumétrico (NBR 11348-1)

Nesse método, uma quantidade de amostra é injetada num vaso de titulação de um aparelho Karl Fischer. Quando toda a água for titulada, o excesso de iodo é detectado por um eletrodo indicador e, com base na estequiometria da reação, obtém-se a quantidade de água, de acordo com a Lei de Faraday. Os resultados são expressos em porcentagem de massa (%) (ABNT, 2018a).

4.4.6.2 Método coulométrico (NBR 11348-2)

Da mesma forma, nesse método, uma quantidade de amostra é injetada num vaso de titulação de um aparelho Karl Fischer. Quando toda a água for titulada, o excesso de iodo é detectado por um eletrodo indicador e, com base na estequiometria da reação, obtém-se a quantidade de água, de acordo com a Lei de Faraday. Os resultados podem ser expressos em peso (mg.kg^{-1} ou $\mu\text{g.g}^{-1}$) ou em volume ($\mu\text{L.mL}^{-1}$) (ABNT, 2018b).

4.4.7 Número de acidez

Assim como o teor de água, o número de acidez ou índice de acidez pode indicar a presença de água no combustível, além de indicar possível degradação.

São definidos os seguintes métodos pela ANP: NBR 14248, ASTM D664 e ASTM D974.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de óleo fúsel foram coletadas em duas usinas distintas. A primeira, denominada neste trabalho como OF1, refere-se à Usina Santa Terezinha, localizada no município de Jussara, Paraná. A segunda, denominada OF2, foi recebida da Usina Pederneiras, pertencente ao Grupo Zambianco, de Tietê, interior de São Paulo.

Os ensaios físico-químicos das amostras de óleo fúsel e a formulação das misturas com Diesel foram realizados no Laboratório de Análise Instrumental e Controle de Qualidade da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, em Palotina, Paraná.

As análises físico-químicas de acordo com os parâmetros da Resolução ANP n° 50 de 2013 foram realizadas no Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos (LACAUT), localizado no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná e no Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados (CEMPEQC), do Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), em Araraquara, São Paulo.

5.1 FASE 1: TESTES PRELIMINARES

Objetivou-se, inicialmente, a elaboração de uma mistura combustível composta por frações de óleo Diesel (S500), óleo fúsel e óleo vegetal (soja). Para isso, idealizaram-se algumas misturas binárias e ternárias, para análise visual de características relacionadas à diferença de polaridade entre as substâncias, à possível formação de fases e presença de turbidez nas misturas. Os testes foram realizados nos laboratórios da FATEC Piracicaba. A amostra de Diesel comum S500 foi obtida em um posto da rede Petrobrás, em Piracicaba/SP. A amostra de óleo fúsel (OF2) foi obtida em Tietê/SP e o óleo de soja, comprado em um supermercado da cidade de Laranjal Paulista/SP.

5.1.1 Misturas binárias

Foram propostas 18 misturas binárias entre: óleo Diesel (S500), óleo fúsel (OF2), óleo vegetal (soja) e água, conforme Tabela 4. A água, pela sua característica química e estrutura polar, não possui afinidade com hidrocarbonetos (apolar), sendo um bom indicador da polaridade das substâncias testadas. Para isso, foram utilizadas provetas de 25 ml, na qual as misturas binárias foram preparadas com as devidas proporções. Em seguida, a solução foi agitada manualmente e colocada em descanso por cerca de 2 minutos. As misturas foram avaliadas com base no aspecto visual, para observação da formação de fases e de turbidez, indicadores de possível heterogeneidade nas misturas. Preparou-se apenas uma amostra de cada mistura.

TABELA 4 - FORMULAÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS

Amostra	Proporções (% em volume)				TOTAL
	Diesel	Fúsel	Vegetal	Água	
1	0	10	90	0	100
2	10	0	90	0	100
3	0	0	90	10	100
4	0	50	50	0	100
5	50	0	50	0	100
6	0	0	50	50	100
7	0	90	10	0	100
8	90	0	10	0	100
9	0	0	10	90	100
10	10	90	0	0	100
11	50	50	0	0	100
12	90	10	0	0	100
13	0	90	0	10	100
14	0	50	0	50	100
15	0	10	0	90	100
16	90	0	0	10	100
17	50	0	0	50	100
18	10	0	0	90	100

FONTE: O autor (2022).

5.1.2 Misturas ternárias

Para elucidação do comportamento de misturas ternárias, formadas por óleo Diesel (S500), óleo fúsel (OF2) e óleo vegetal (soja), testaram-se quatro formulações, conforme informações contidas na Tabela 5.

Para isso, as parcelas de cada componente foram medidas, individualmente, em provetas de 25 ml. Em seguida, verteu-se a amostra de Diesel em um béquer de 150 ml sobre um agitador magnético. Primeiramente, incorporou-se lentamente a parcela de óleo fúsel ao Diesel. Da mesma forma, adicionou-se a parcela de óleo vegetal, em sequência.

O procedimento para cada mistura ocorreu em aproximadamente 10 minutos, com agitação constante. Após 20 minutos de descanso das amostras, realizaram-se observações e anotações quanto às características visuais de turbidez e formação de fases entre as substâncias. Novamente, sem repetitividade.

TABELA 5 - FORMULAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS

Amostra	Proporções de óleos (% em volume)			
	Diesel	Fúsel	Vegetal	TOTAL
1	80	10	10	100
2	80	15	5	100
3	85	10	5	100
4	70	20	10	100

FONTE: O autor (2022).

5.2 FASE 2: EXPERIMENTOS NORTEADORES

Nesta fase foram avaliadas misturas binárias entre: óleo Diesel (S500), óleo fúsel (OF1), octan-1-ol ($C_8H_{18}O$) e água. Visando um melhor entendimento sobre a interação da miscibilidade das substâncias, algumas das formulações propostas foram adotadas apenas para efeito comparativo e para a obtenção de parâmetros referenciais para um melhor direcionamento dos tratamentos mais eficientes e econômicos.

Além do aspecto visual, avaliou-se a acidez e o teor de água das amostras.

O procedimento de centrifugação foi executado em equipamento da marca HOFFMANNLAB, modelo HCL-4.

Para as análises do teor de umidade, utilizou-se titulador volumétrico Karl Fischer da fabricante Mettler Toledo, modelo V20. As leituras foram dadas em percentual mássico e anotadas

Essa etapa foi realizada no Laboratório de Análise Instrumental e Controle de Qualidade da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina. A amostra de óleo fúsel utilizada foi obtida em Jussara/PR (OF1)

5.2.1 Determinação do perfil cromatográfico do óleo fúsel

Realizou-se a análise cromatográfica, em triplicata, de uma amostra de óleo fúsel (OF1) bruto (sem tratamento) com adição de padrão interno (4-metil-2-pentanol + octan-1-ol, 400 ppm), em cromatógrafo gasoso Thermo Scientific Trace 1310, com detecção FID, coluna Zebron Wax 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.

O método foi baseado na análise de metanol e componentes secundários em bebidas (Método 228 IV) das Normas de Análise de Alimentos do Instituto Adolfo Lutz.

5.2.2 Determinação do Índice de Acidez (IA)

Para este procedimento analítico, utilizou-se como referência metodológica a NBR 11115 (ABNT, 2014) aplicando-a os seguintes ajustes: substituição da mistura de éter etílico e etanol (item 4.2, subitem “a” da norma) por etanol, solução-padrão NaOH 0,1 mol.L⁻¹ em substituição a solução-padrão etanólica KOH (item 4.2, subitem “b” da norma) e consumo de 50 ml de etanol ao invés dos 100 ml da mistura éter etílico e etanol informados no item 4.4.2 da norma.

Com o auxílio de uma micropipeta, triplicatas de seis diferentes amostras foram preparadas com volume de 12 ml e alocadas em tubos Falcon de 15 ml. Destas, três amostras compostas por misturas binárias, uma amostra de Diesel comercial S500 e duas amostras de óleo fúsel (OF1). Em seguida, quatro das seis amostras passaram pelo processo físico de centrifugação com rotação de 4000 rpm pelo período de 5 minutos. A amostra de óleo Diesel S500 e uma das amostras de óleo fúsel não foram centrifugadas, conforme Quadro 1..

QUADRO 1 - FORMULAÇÃO DAS MISTURAS PARA MEDIÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ (IA)

Amostra	Mistura	Proporção	Centrifugada	Nomenclatura
1	Óleo Diesel	100%	NÃO	OD
2	Óleo Fúsel		NÃO	OF1
3	Óleo Fúsel		SIM	OF1-C
4	Óleo Fúsel + Octa-1-nol	8:2	SIM	OF1+OC-C
5	Óleo Diesel + Óleo Fúsel	9:1	SIM	OD+OF1-C
6	Óleo Fúsel + Água		SIM	OF1+H ₂ O-C

FONTE: O autor (2022).

Para a titulação, pesou-se aproximadamente 5 g da amostra, anotando-se a massa. Adicionou-se 50 ml de álcool etílico neutro e três gotas de fenolftaleína (indicador). Titulou-se a amostra com a solução NaOH 0,1 mol.L⁻¹ anotando-se o volume gasto da solução titulante. Repetiu-se o procedimento para cada amostra.

Posteriormente, foram realizados os cálculos para obtenção do Índice de Acidez (IA) com auxílio da Equação (1):

$$IA = \frac{56,1 \cdot V \cdot C}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

V = volume de NaOH gasto na titulação da amostra (ml)

C = concentração do NaOH (mol.L⁻¹)

m = massa da amostra (g)

5.2.3 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água foi realizada segundo o procedimento ASTM D6304. Para este ensaio foram formuladas cinco diferentes amostras, conforme Quadro 2

QUADRO 2 - FORMULAÇÃO DAS MISTURAS PARA MEDIÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

Amostra	Mistura	Proporção	Centrifugada	Nomenclatura
1	Óleo Diesel	100%	NÃO	OD
2	Óleo Fúsel		SIM	OF1-C
3	Óleo Diesel + Óleo Fúsel	9:1	SIM	OD+OF1-C
4	Óleo Fúsel + Octan-1-ol		SIM	OF1+OC-C
5	Óleo Fúsel + Água		SIM	OF1+H ₂ O-C

FONTE: O autor (2022).

Com o auxílio de uma micropipeta, as amostras foram preparadas, em triplicata, com volume de 12 ml e alocadas em tubos Falcon de 15 ml.

As amostras, com exceção do Diesel S500, foram centrifugadas com rotação de 4000 rpm durante 5 minutos.

Em seguida, mediu-se o teor de umidade das amostras por Karl Fischer.

5.2.4 Testes com agentes secantes

Visando à redução do teor de água, neste ensaio, adotou-se uma única formulação binária de óleo Diesel S500 e óleo fúsel (OF1), em proporção 9:1, respectivamente.

Com o auxílio de uma micropipeta, prepararam-se, em tubos Falcon de 15 ml, amostras contendo 12 ml.

Posteriormente, as amostras passaram pelo processo de centrifugação a 4000 rpm, adotando-se dois tempos distintos para avaliação: 5 minutos e 10 minutos.

Transferiu-se 10 ml das amostras para um novo tubo Falcon de 15 ml e adicionou-se 1 g de agente secante. Para cada conjunto de amostras centrifugadas, adotaram-se três tratamentos com agente secante (2, 3 e 4) e um tratamento controle (1), conforme Quadro 3.

QUADRO 3 - TRATAMENTOS COM AGENTES SECANTES

Tratamento	Agente secante
1	Sem tratamento (controle)
2	Peneira molecular
3	Sulfato de sódio anidro*
4	Sílica gel adsorvente

FONTE: O autor (2022).

Aguardou-se 15min para ação dos agentes secantes nas amostras.

O Tratamento 3 foi, novamente, centrifugado a 4000 rpm durante 4 minutos, para fixação do agente secante (em pó) ao fundo do tubo Falcon.

Ao final, mediu-se o teor de umidade em titulador volumétrico Karl Fischer.

5.3 FASE 3: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta fase, testaram-se tratamentos físicos com base nos resultados obtidos na Fase 2. Com isso, definiram-se duas abordagens: 1) a adoção de pré-tratamento para remoção da água do óleo fúsel antes de sua incorporação com o óleo Diesel e; 2) a adoção de misturas diretas entre óleo fúsel e óleo Diesel.

Na primeira abordagem buscou-se a redução do teor de umidade do óleo fúsel por meio da adição de substâncias e da utilização de processos físicos que pudessem favorecer a retirada de água. Na segunda, buscou-se utilizar a propriedade hidrofóbica do próprio Diesel como agente auxiliar para remoção da água, além da adoção de processos físicos de separação.

Para os ensaios, utilizaram-se as duas amostras de óleo fúsel (OF1 e OF2). Como agente secante, utilizou-se somente peneira molecular do tipo 3A.

5.3.1 Determinação do teor de umidade em amostras brutas de óleo fúsel

Determinou-se a umidade das amostras brutas (sem tratamento), OF1 e OF2, em triplicata, pelo método Karl-Fischer volumétrico, como controle, para efeito comparativo.

5.3.2 Determinação do teor de umidade em amostras tratadas de óleo fúsel

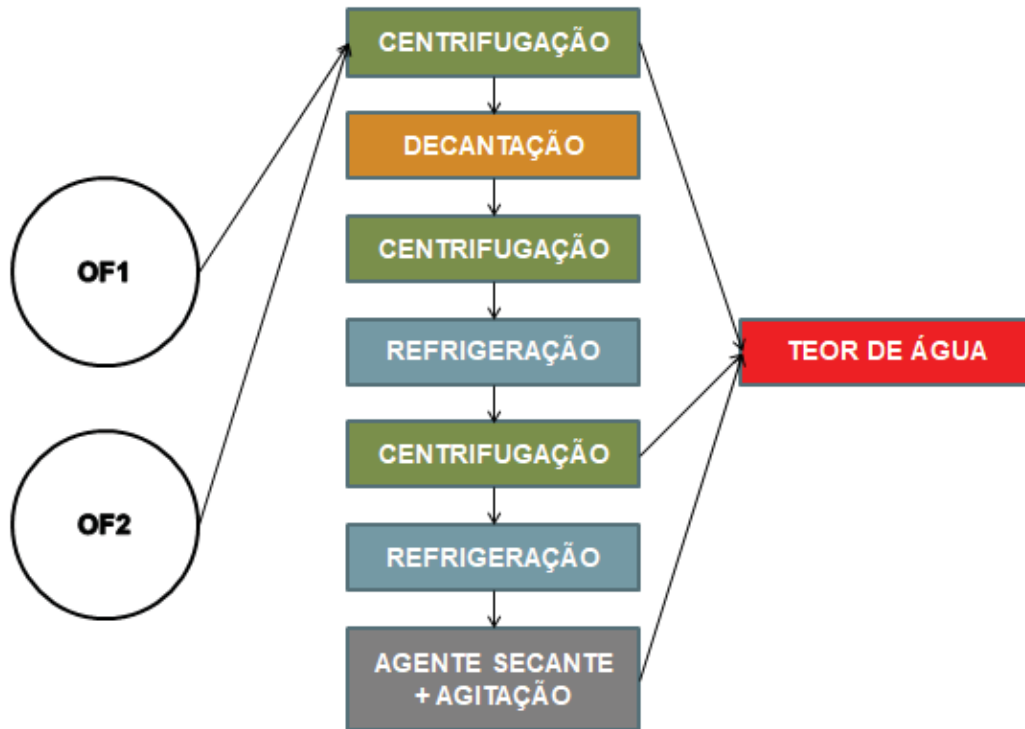
Nestas análises, avaliaram-se as variações no teor de umidade das amostras de óleo fúsel (OF1 e OF2) pela incorporação de aditivos (octan-1-ol), metodologias de misturas (pré-tratamento e extração múltipla) e pela aplicação de processos físicos (centrifugação, refrigeração) e agente secante (peneira molecular).

5.3.2.1 Tratamento por processos físicos

Nesta etapa foi avaliada a variação do teor de água do óleo fúsel após a realização de processos físicos de separação como decantação e centrifugação, além de testes com redução de temperatura para favorecer a separação entre as fases orgânica e aquosa do OF. Foram avaliados os OF1 e OF2. Também foram

realizados testes com agente secante. O fluxograma com as etapas pode ser consultado na Figura 6:

FIGURA 6 - TRATAMENTOS FÍSICOS APLICADOS AO ÓLEO FÚSEL



FONTE: O autor (2022).

Com o auxílio de uma micropipeta, adicionaram-se 15 ml de amostras brutas de óleo fúsel (OF1 e OF2) em tubos Falcon de 15 ml. As amostras foram centrifugadas a 4000 rpm durante 5 minutos. Em seguida, foram retiradas alíquotas, denominadas OF1-A e OF2-A (referentes ao OF1 e OF2, respectivamente), para determinação da umidade pelo método Karl Fischer volumétrico.

Dez mililitros do centrifugado (OF1-A e OF2-A) foram transferidos para um novo tubo Falcon de 15 ml, permanecendo em repouso por cerca de 20 horas para decantação antes de serem submetidas a uma nova centrifugação. Em seguida as amostras foram resfriadas durante 2 horas (temperatura de 0 °C) e novamente submetidas a centrifugação por 5 minutos. Uma nova alíquota foi retirada de ambos os centrifugados para determinação do teor de água (alíquotas OF1-B e OF2-B).

Oito mililitros do centrifugado (OF1-B e OF2-B) foram novamente refrigeradas a 0° C por cerca de 12 horas. Em seguida, coletou-se 7 ml de cada triplicata, transferindo-as para um Erlenmeyer de 50 ml, somando 21 ml de cada amostra por frasco.

Foi determinada a massa destas amostras e calculou-se a quantidade de agente secante (peneira molecular) a ser adicionada, com base na umidade obtida no item na última etapa e multiplicando-se o valor obtido por três, conforme apresentado na Equação 2:

$$AS = P \cdot U \cdot 3 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

AS = quantidade de agente secante (g)

P = peso da amostra (g)

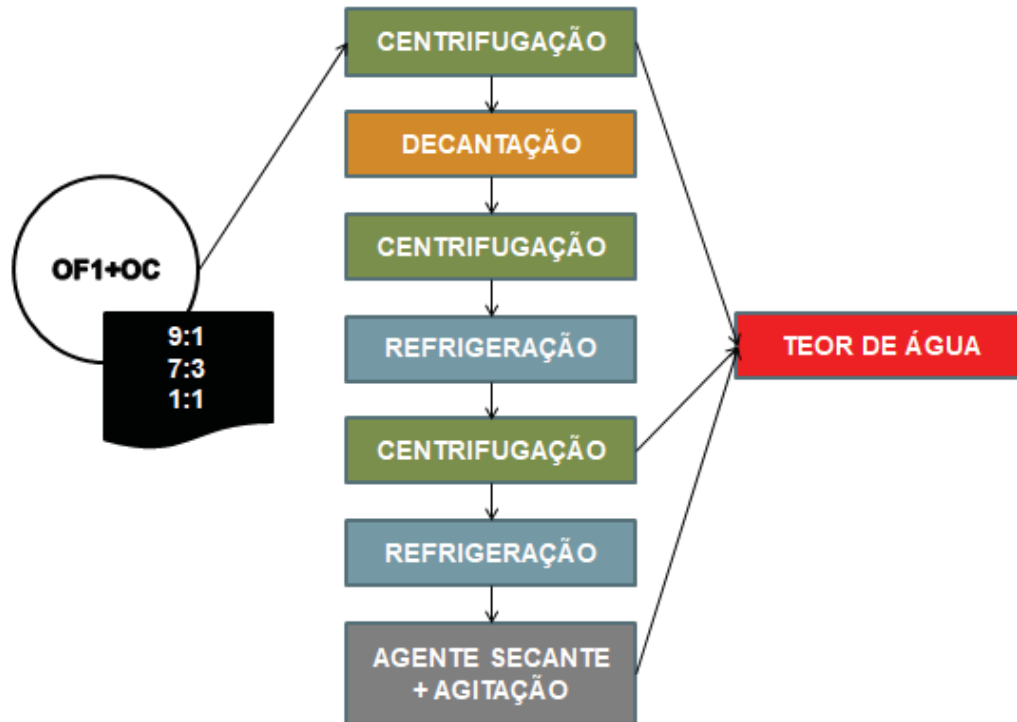
U = umidade da amostra

Após a adição da peneira molecular, os Erlenmeyer foram submetidos à agitação a 163 rpm, com temperatura controlada de 25 °C pelo período de 2 horas, em incubadora shaker, marca LimaTec, modelo LT 636 s, originando OF1-C e OF2-C. Posteriormente mediu-se o teor de umidade, novamente, pelo método Karl Fischer volumétrico.

5.3.2.2 Tratamento com octan-1-ol e processos físicos

Avaliou-se a variação do teor de água do óleo fúsel (OF1) após sua mistura fracionada com octan-1-ol, somados a processos físicos de separação como decantação e centrifugação, além de testes com redução de temperatura e com agente secante, conforme o fluxograma apresentado pela Figura 7.

FIGURA 7 - TRATAMENTOS FÍSICOS APLICADOS AO ÓLEO FÚSEL COM OCTAN-1-OL



FONTE: O autor (2022).

Com auxílio de uma micropipeta foram preparadas triplicatas de três diferentes formulações de OF1 aditivadas com octan-1-ol (9:1, 7:3 e 1:1, respectivamente). As amostras continham um volume de 15 ml e foram alocadas em tubos Falcon. Em seguida, foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos. Em seguida, aferiu-se o teor de umidade da alíquota centrifugada (OF+OC-A) através do método Karl Fischer volumétrico.

Dez mililitros do centrifugado (OF1+OC-A) foram transferidos para um novo tubo Falcon de 15 ml, permanecendo em repouso por cerca de 20 horas para decantação antes de serem submetidas a uma nova centrifugação. Em seguida, as amostras foram resfriadas durante 2 horas (temperatura de 0 °C) e novamente submetidas a centrifugação por 5 minutos. Uma nova alíquota foi retirada de ambos os centrifugados para determinação do teor de água (alíquotas OF1+OC-B).

Oito mililitros do centrifugado (OF1+OC-B) foram novamente refrigeradas a 0° C por cerca de 12 horas. Em seguida, coletou-se 7 ml de cada triplicata, transferindo-as para um Erlenmeyer de 50 ml, totalizando 21 ml de cada amostra por frasco.

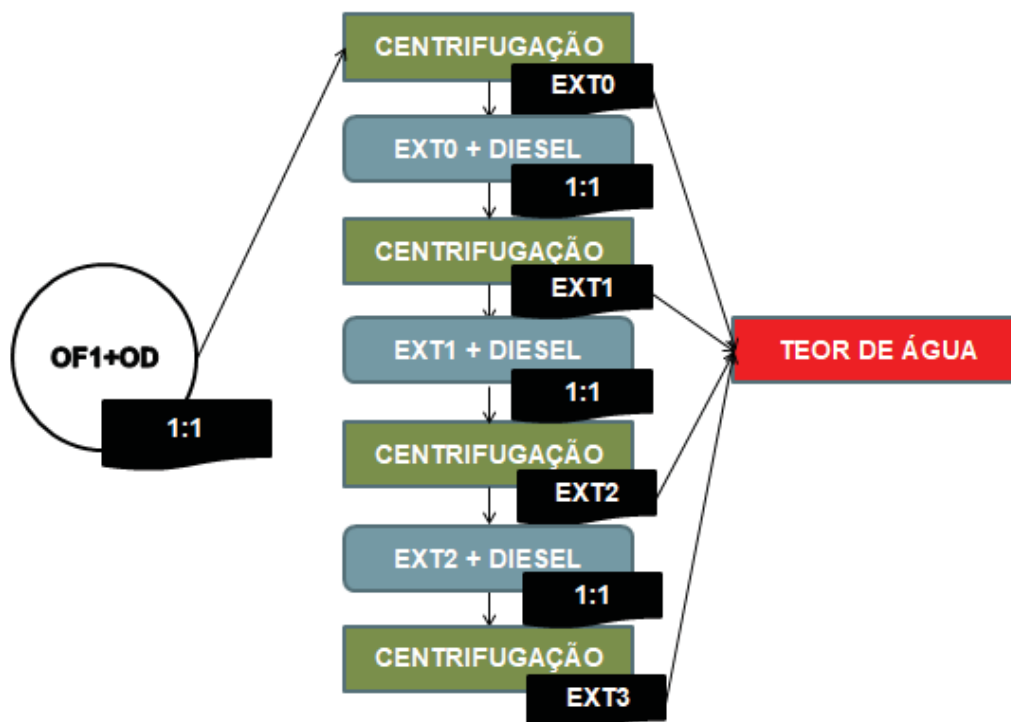
Mediu-se a massa das amostras e calculou-se a quantidade de agente secante (peneira molecular) a ser adicionada, utilizando-se a Equação 2, novamente.

Por fim, os Erlenmeyer foram submetidos à agitação a 163 rpm, com temperatura controlada de 25 °C pelo período de 2 horas, em incubadora shaker, marca LimaTec, modelo LT 636 s, originando OF1+OC-C. Posteriormente mediu-se, novamente, o teor de umidade pelo método Karl Fischer volumétrico.

5.3.2.3 Tratamento com óleo Diesel em processos de extração múltipla: avaliação em etapas

Nesta etapa, utilizou-se a propriedade hidrofóbica do óleo Diesel (OD) visando à redução do teor de água presente no óleo fúsel (OF1). Para isso, realizou-se, inicialmente, a mistura proporcional (1:1) entre as duas substâncias. Em seguida, aplicaram-se, sucessivamente, etapas de centrifugação e adição de parcelas de óleo Diesel às misturas resultantes. O esquema do procedimento pode ser verificado na Figura 8.

FIGURA 8 - TRATAMENTOS APLICADOS ÀS MISTURAS DE ÓLEO DIESEL E ÓLEO FÚSEL (ETAPA 1)



FONTE: O autor (2022).

Em tubos Falcon de 15 ml, prepararam-se amostras, em triplicata, contendo óleo fúsel (OF1) e Diesel S500 na proporção 1:1. As amostras foram centrifugadas a 4000 rpm pelo período de 5 minutos Chamou-se essa mistura centrifugada de EXT0.

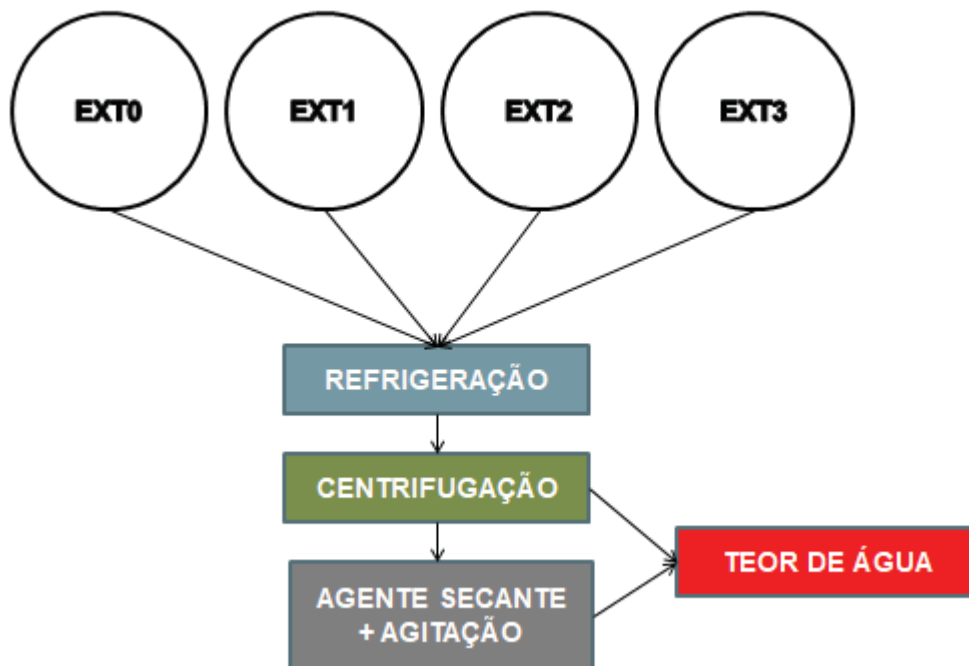
Em seguida, 7,5 ml da parte superior de EXT0 foram transferidas para um novo tubo Falcon onde se acrescentaram 7,5 ml de Diesel S500. Novamente, centrifugou-se a 4000 rpm por 5 minutos. Chamou-se esta nova mistura de EXT1.

Transferiu-se 7,5 ml de EXT1 para um novo tubo, acrescentou-se 7,5 ml de Diesel S500 e novamente centrifugou-se a mistura, conforme anteriormente, originando EXT2.

Por fim, repetiu-se o processo de transferência de tubos, complementação com 7,5 ml de Diesel e centrifugação, formando EXT3.

Verificou-se a umidade de todas as amostras (EXT0, EXT1, EXT2 e EXT3) pelo método Karl Fischer volumétrico.

Em seguida, testou-se a redução de temperatura para favorecer a separação entre as fases orgânica e aquosa da mistura e posteriormente tentando-se a adição de um agente secante, conforme esquema abaixo (Figura 9):



FONTE: O autor (2022).

As amostras da etapa anterior foram submetidas à refrigeração a 0 °C pelo período de 14 horas. Em seguida, foram novamente centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos, medindo-se, novamente, a umidade pelo método Karl Fischer volumétrico.

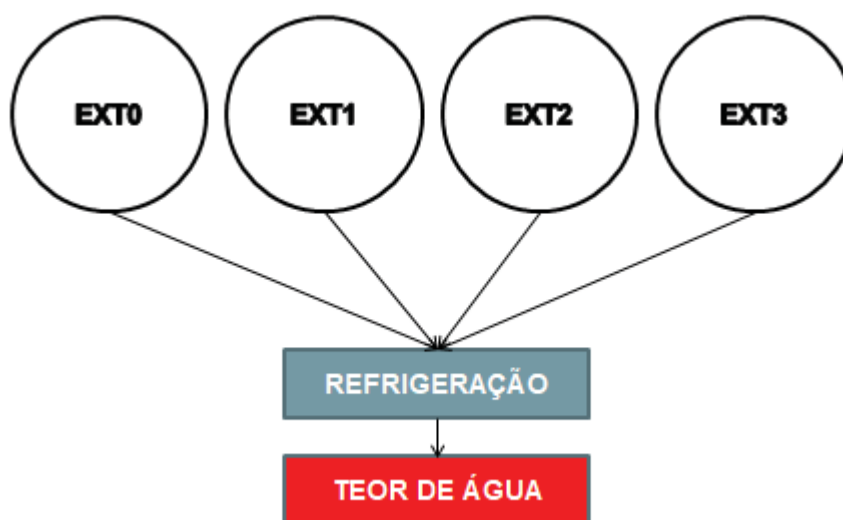
Do volume disponível, coletou-se a maior parte da parcela superior das amostras, unificando as triplicatas, por tipo de amostra, em Erlenmeyer de 50 ml, totalizando: 12 ml de EXT0, 10 ml de EXT1, 9 ml de EXT2 e 12 ml de EXT3. Mediu-se, então, a massa das amostras e calculou-se a quantidade de peneira molecular a ser adicionada utilizando-se a Equação 2.

Após a adição da peneira molecular, as amostras foram deixadas sobre a bancada, à temperatura ambiente, por aproximadamente 2 horas e agitadas manualmente a cada 30 minutos. Em seguida, mediu-se a umidade por Karl Fischer volumétrico.

5.3.2.4 Tratamento com óleo Diesel em processos de extração múltipla: avaliação direta

Repetiu-se o processo de obtenção de EXT0, EXT1, EXT2 e EXT3 do item 5.3.2.3., conforme apresentado anteriormente Nesta etapa, porém,, após a obtenção das amostras, optou-se apenas por sua refrigeração e posterior avaliação do teor de água, conforme esquema a seguir (Figura 10):

FIGURA 10 - TRATAMENTOS APLICADOS ÀS MISTURAS DE ÓLEO DIESEL E ÓLEO FÚSEL (AVALIAÇÃO DIRETA)



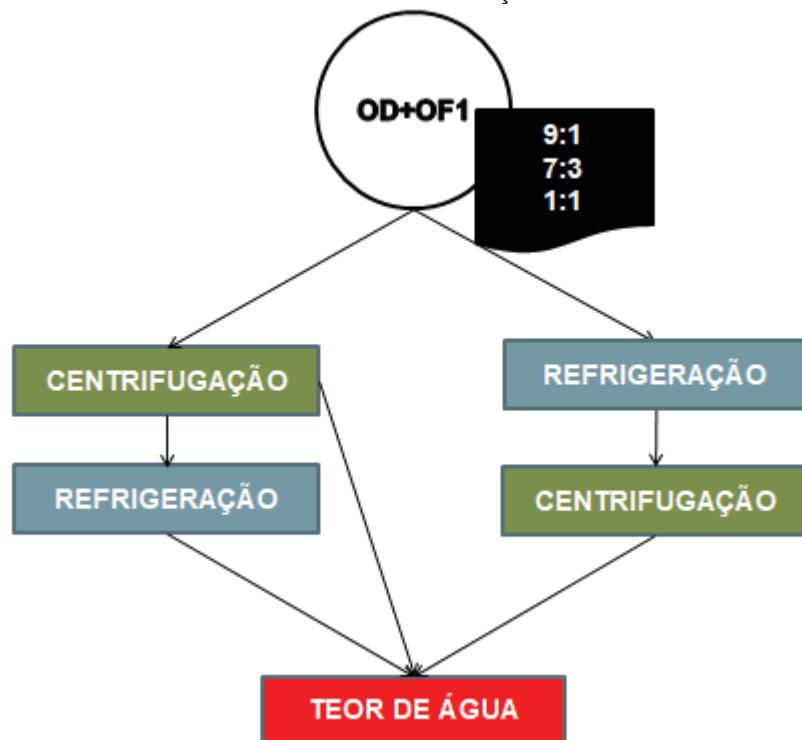
FONTE: O autor (2022).

As amostras foram resfriadas a 0 °C por 5 horas. Em seguida, verificou-se a umidade por Karl Fischer volumétrico.

5.3.2.5 Tratamento com aditivação fracionada e processos físicos

Para esta análise, idealizam-se três diferentes amostras com proporções distintas de óleo Diesel S500 e óleo fúsel (OF1), sendo elas: 9:1, 7:3 e 1:1, respectivamente. Adotaram-se os processos físicos de centrifugação e refrigeração, visando à redução do teor de água. Neste estudo, verificou-se ainda a possível diferenciação entre a ordem de aplicação dos processos físicos, como se pode ser observado no esquema proposto pela Figura 11, a seguir:

FIGURA 11 - TRATAMENTOS APLICADOS À ADITIVAÇÃO FRACIONADA COM ÓLEO DIESEL



FONTE: O autor (2022).

As amostras foram preparadas, em triplicata, e após 90 minutos, centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos. Aferiu-se então o teor de umidade por Karl Fischer volumétrico.

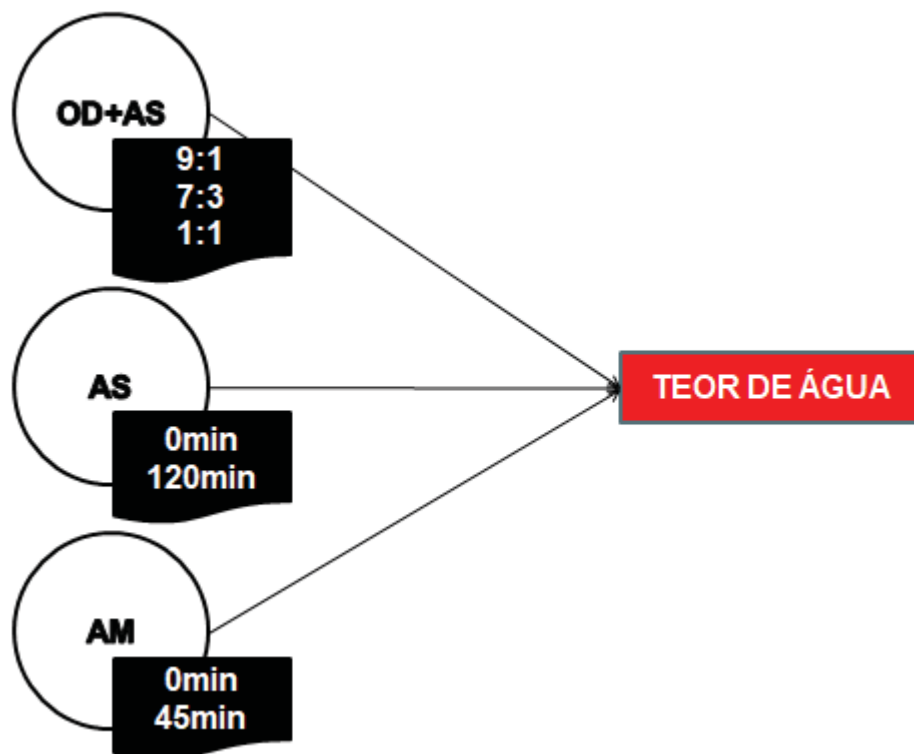
Em seguida, as amostras foram refrigeradas por aproximadamente 150 minutos a 0 °C e novamente se determinou o teor de umidade.

Em contrapartida, preparam-se novas amostras que foram, primeiramente, refrigeradas a 0 °C por 12 horas e, posteriormente, centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos, verificando-se, em seguida, o teor de umidade pelo método Karl Fischer volumétrico.

5.3.3 Testes com álcoois sintéticos

Nesta etapa de testes, preparou-se uma amostra sintética de óleo fúsel utilizando-se álcoois laboratoriais. A amostra foi chamada de álcool sintético (AS) sendo composta por 96% de álcool 3-metil-1-butanol, 3% de propan-1-ol e 1% de butan-1-ol. Definiram-se algumas análises, avaliando o teor de umidade das amostras, conforme o esquema da Figura 12:

FIGURA 12 - TESTES APLICANDO-SE A AMOSTRA SINTÉTICA DE ÁLCOOIS



FONTE: O autor (2022).

Replicaram-se então, as proporções das misturas idealizadas anteriormente (9:1, 7:3 e 1:1), alterando a parcela de óleo fúsel pelo álcool sintético. Em seguida, verificou-se a umidade por Karl Fischer volumétrico.

Verificou-se também o teor de umidade, em triplicata, da solução formulada. Primeiramente, logo após o preparo da mistura (AS-0) e, novamente, 120 minutos após sua elaboração (AS-120). A segunda amostra ficou exposta em béquer, sobre a bancada, em ambiente com temperatura de 22 °C e 40% de umidade relativa.

Dada à predominância de álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) na amostra sintética de óleo fúsel, idealizou-se verificar também a umidade do álcool em duas condições: a primeira, diretamente logo após sua retirada do frasco (AM-0) e, a segunda, após cerca de 45 minutos (AM-45) de exposição, alocada em um béquer, sobre a bancada e em ambiente com temperatura de 22 °C e 40% de umidade relativa. As análises de teor de umidade foram realizadas em triplicata, pelo método Karl Fischer volumétrico.

5.4 FASE 4: AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA QUALIDADE DO COMBUSTÍVEL ADITIVADO COM ÓLEO FÚSEL E ÓLEO VEGETAL

Nesta etapa foram definidas 3 amostras para realização de testes de qualidade, sendo uma delas (Amostra 6), composta somente por Diesel S500 e as demais com parcelas de óleo vegetal e/ou óleo fúsel, conforme Tabela 6.

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DAS MISTURAS

Amostra	Óleo Diesel	Óleo vegetal	Óleo fúsel	TOTAL
4	80%	10%	10%	100%
5	90%	10%	0%	100%
6	100%	0%	0%	100%

FONTE: O autor (2022).

Foram realizados ensaios recomendados pela Resolução ANP nº 50 de 2013, destinada ao Diesel de uso rodoviário. Definiram-se os ensaios de: aspecto, cor, estabilidade à oxidação, massa específica, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fulgor. Os ensaios foram realizados pelo Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), conforme metodologia descrita no Quadro 4:

QUADRO 4 - METODOLOGIA DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

ANÁLISE	MÉTODO
Aspecto	NBR 14954 - 11
Cor	PEA - 5 Rev. 14
Estabilidade à oxidação a 110 °C	BS EN 15751 - 14
Massa específica a 20 °C	BNBR 7148 - 14
Ponto de entupimento de filtro a frio	ASTM D6371 - 17a
Ponto de fulgor	ASTM D56-16a
Teor de água	ASTM D6304 - 20

FONTE: O autor (2022).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 FASE 1

6.1.1 Misturas binárias

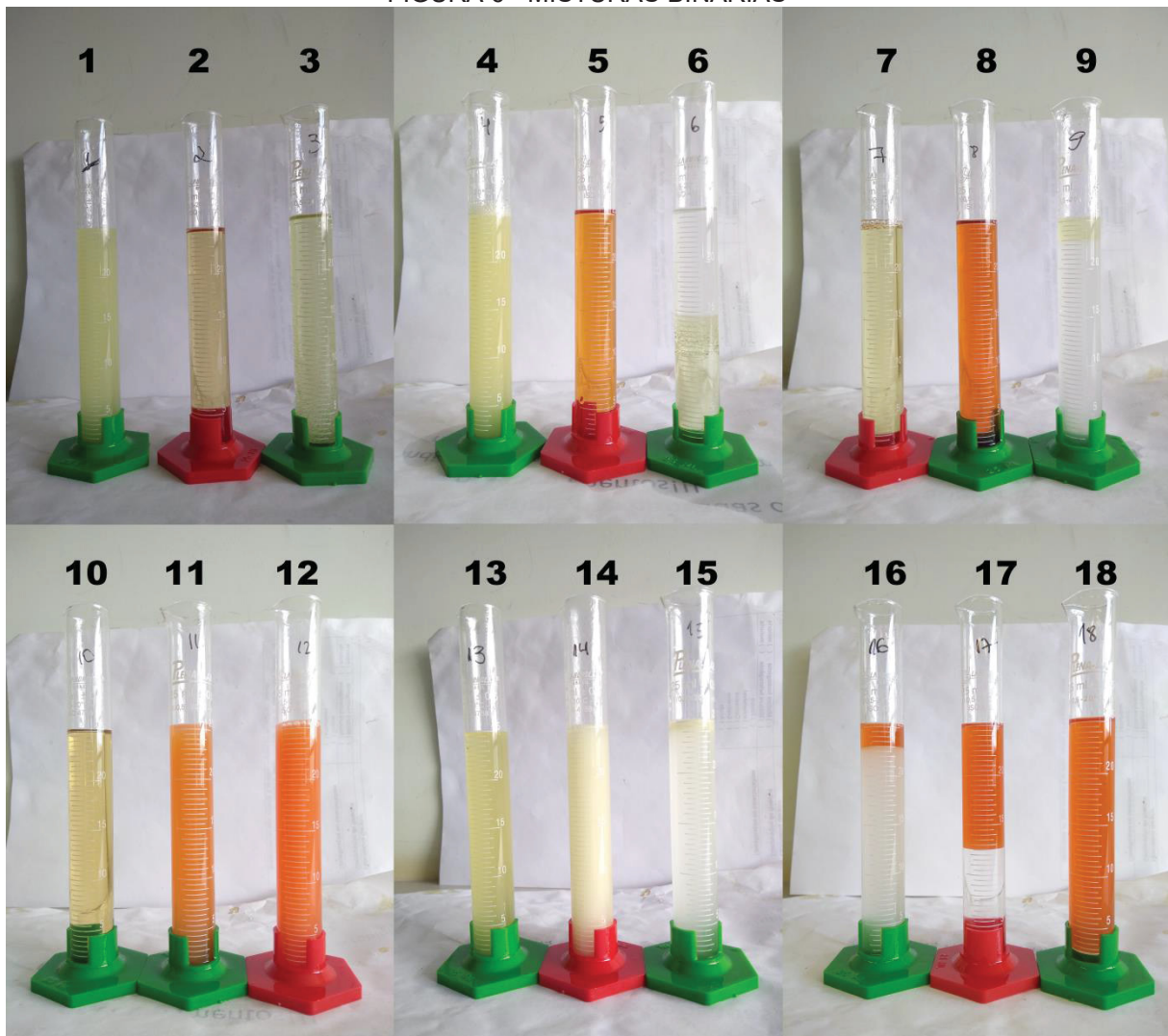
As formulações binárias formadas entre Diesel (D), óleo fúsel (F) e óleo vegetal (V) foram o ponto de partida para verificação, de forma direta, do grau de afinidade e a relação de polaridade entre as substâncias misturadas. A utilização da água (A), parcela polar, não apresenta afinidade com porções apolares formadas pelos hidrocarbonetos, logo, eles não se misturam. Essa propriedade foi utilizada para definição da polaridade (polar ou apolar) das três substâncias testadas. Após a etapa de homogeneização, os resultados foram comparados por meio da avaliação do aspecto visual e as anotações quanto as características de cada mistura estão descritas abaixo, no Quadro 5.

QUADRO 5 - ANÁLISE VISUAL DAS MISTURAS BINÁRIAS APÓS HOMOGENEIZAÇÃO

Amostra	Proporções (% em volume)				Observações
	D	F	V	A	
1	0	10	90	0	Turbidez
2	10	0	90	0	Transparente
3	0	0	90	10	Formação de bolhas
4	0	50	50	0	Turbidez
5	50	0	50	0	Transparente
6	0	0	50	50	Formação de fases
7	0	90	10	0	Transparente
8	90	0	10	0	Transparente
9	0	0	10	90	Formação de fases
10	10	90	0	0	Transparente
11	50	50	0	0	Turbidez
12	90	10	0	0	Turbidez
13	0	90	0	10	Transparente
14	0	50	0	50	Turbidez
15	0	10	0	90	Formação de fases
16	90	0	0	10	Formação de fases
17	50	0	0	50	Formação de fases
18	10	0	0	90	Formação de fases

FONTE: O autor (2022).

FIGURA 6 - MISTURAS BINÁRIAS



FONTE: O autor (2022).

A presença de turbidez nas misturas nos indica uma miscibilidade limitada, sendo evidenciada mais facilmente nas amostras contendo óleo fúsel e óleo Diesel (11 e 12), em partes, por conta da coloração do Diesel. Na amostra 12, pode-se verificar que a adição de apenas 10% de óleo fúsel ao Diesel já é suficiente para a turbidez da amostra, corroborando com o encontrado por Longhi *et. al* (2004), no qual afirmam que adições na faixa de 0,5% de óleo fúsel ao óleo Diesel são suficientes para que a mistura resulte turva. Conforme esperado, as amostras contendo hidrocarbonetos e água dividiram fases (16, 17 e 18), devido a sua diferença de polaridade e estrutura química. Verifica-se também, a formação e fases nas interações da água com óleo vegetal. Já a amostra 14, por sua vez, contendo água e óleo fúsel, apresentou um aspecto leitoso. Observa-se também, em 2, 5 e 8, um equilíbrio nas amostras contendo óleo vegetal e óleo Diesel, facilitada pelas suas

características físicas apolares. Por outro lado, todas as amostras contendo óleo fúsel tenderam a apresentar algum grau de turbidez.

6.1.2 Misturas ternárias

Em seguida, foram formuladas misturas ternárias entre óleo Diesel, óleo fúsel e óleo vegetal (D/F/V), em diferentes proporções. Foi observada uma melhor miscibilidade, reflexo principalmente da menor parcela de água (oriunda do óleo fúsel) contida nas misturas, tendo sido aplicado às misturas com volume máximo de 20% (amostra 4). No aspecto visual, nota-se que nesta amostra a turbidez é mais acentuada (Figura 7).

FIGURA 13 - MISTURAS TERNÁRIAS COM DIFERENTES PROPORÇÕES (% EM VOLUME)



FONTE: O autor (2021).

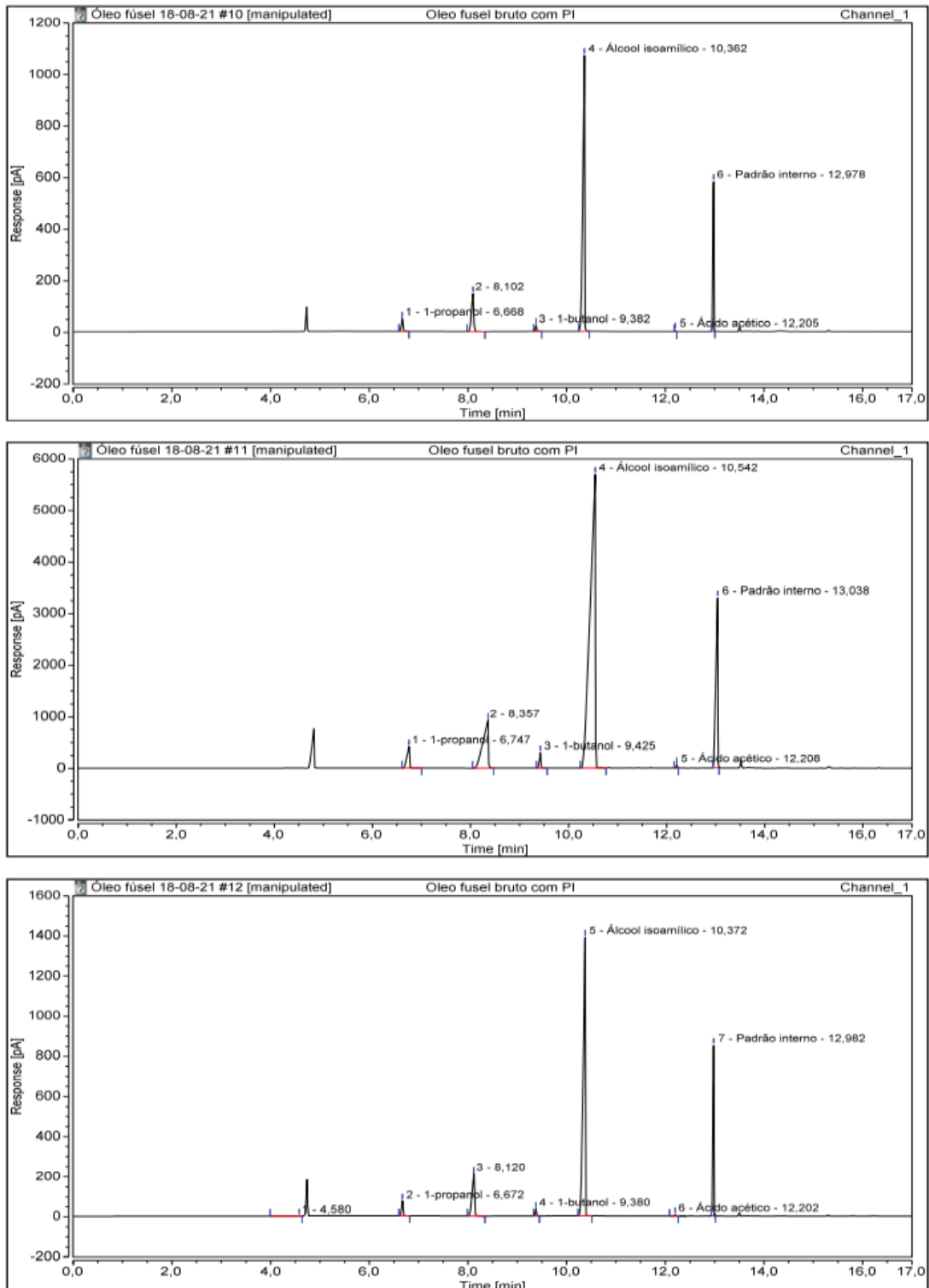
A turbidez em amostras ternárias, também foi verificada por Longhi *et al.*(2004) em misturas contendo 90% Diesel, 9% biodiesel e apenas 1% de óleo fúsel.

6.2 FASE 2

6.2.1. Determinação do perfil cromatográfico do óleo fúsel

Na análise cromatográfica (Figura 14) foram verificados os principais componentes contidos nas amostras de óleo fúsel.

FIGURA 14 - CROMATOGRAMAS DE ÓLEO FÚSEL BRUTO COM PADRÃO INTERNO



FONTE: O autor (2022).

Majoritariamente, encontrou-se álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), em concordância com Pérez, Cardoso e Franco (2001), com Patil, Koolwal e Butala (2002), com Ferreira, Meirelles e Batista (2013), com Montoya *et al.* (2016), com Alves e Finzer (2019) e com Santos *et al.* (2019). Os tempos de retenção, altura dos picos e áreas relativas podem ser verificados na Figura 15.

FIGURA 15 - RESULTADOS DE INTEGRAÇÃO DAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Integration Results							
No.	Peak Name	Retention Time min	Area pA*min	Height pA	Relative Area %	Relative Height %	Amount
n.a.	Acetaldeído	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	Acetato de etila	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	Acetal	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	Metanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	3-butanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	2-butanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1	1-propanol	6,668	1,663	47,496	2,45	2,53	n.a.
2		8,102	7,660	147,674	11,28	7,87	n.a.
3	1-butanol	9,382	0,571	22,794	0,84	1,22	n.a.
n.a.	4-metil-2-propanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
4	Álcool isoamílico	10,362	45,691	1070,358	67,25	57,07	n.a.
5	Ácido acético	12,205	0,108	6,123	0,16	0,33	n.a.
6	Padrão interno	12,978	12,245	581,115	18,02	30,98	n.a.
Total:			67,938	1875,560	100,00	100,00	

Integration Results							
No.	Peak Name	Retention Time min	Area pA*min	Height pA	Relative Area %	Relative Height %	Amount
n.a.	Acetaldeído	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	Acetato de etila	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	Acetal	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	Metanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	3-butanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	2-butanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1	1-propanol	6,747	25,450	415,379	2,52	3,88	n.a.
2		8,357	117,508	926,298	11,62	8,66	n.a.
3	1-butanol	9,425	8,928	298,569	0,88	2,79	n.a.
n.a.	4-metil-2-propanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
4	Álcool isoamílico	10,542	700,289	5698,405	69,25	53,27	n.a.
5	Ácido acético	12,208	1,109	63,064	0,11	0,59	n.a.
6	Padrão interno	13,038	158,036	3294,905	15,63	30,80	n.a.
Total:			1011,320	10696,620	100,00	100,00	

Integration Results							
No.	Peak Name	Retention Time min	Area pA*min	Height pA	Relative Area %	Relative Height %	Amount
n.a.	Acetaldeído	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	Acetato de etila	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	Acetal	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	Metanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
n.a.	3-butanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1		4,580	0,323	1,006	0,31	0,04	n.a.
n.a.	2-butanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	1-propanol	6,672	2,666	74,237	2,58	2,89	n.a.
3		8,120	12,001	208,836	11,61	8,14	n.a.
4	1-butanol	9,380	0,856	34,720	0,83	1,35	n.a.
n.a.	4-metil-2-propanol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
5	Álcool isoamílico	10,372	67,684	1389,274	65,49	54,14	n.a.
6	Ácido acético	12,202	0,168	7,639	0,16	0,30	n.a.
7	Padrão interno	12,982	19,658	850,220	19,02	33,13	n.a.
Total:			103,358	2565,932	100,00	100,00	

FONTE: O autor (2022).

6.2.2 Determinação do Índice de acidez (IA)

As amostras testadas quanto ao índice de acidez tiveram seus resultados organizados na Tabela 7, a seguir:

TABELA 7 - ÍNDICE DE ACIDEZ DAS MISTURAS

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Volume (ml)	IA (mg de KOH/g)	Média
OD	100%	1	5,15	0,30	0,31797	0,26105
		2	5,33	0,25	0,25603	
		3	5,22	0,20	0,20914	
OF1	100%	1	5,14	0,90	0,95577	0,83252
		2	5,17	0,70	0,73907	
		3	5,10	0,75	0,80273	
OF1-C	100%	1	5,08	0,60	0,64471	0,60157
		2	5,04	0,55	0,59567	
		3	5,32	0,55	0,56432	
OF1+OC-C	8:2	1	5,35	0,50	0,51014	0,50087
		2	5,51	0,50	0,49533	
		3	5,49	0,50	0,49713	
OD+OF1-C	9:1	1	5,36	0,30	0,30551	0,30128
		2	5,56	0,30	0,29453	
		3	5,39	0,30	0,30381	
OF1+H ₂ O-C	9:1	1	5,08	0,55	0,59098	0,55484
		2	5,13	0,50	0,53202	
		3	5,04	0,50	0,54152	

FONTE: O autor (2022).

OD = Diesel S500
 OF1 = óleo fúsel (Paraná)
 C = centrifugado
 OC = octan-1-ol
 H₂O = água

O processo de separação física realizado pela centrifugação trouxe auxílio na redução do índice de acidez, em torno de 27,7%. Isso pôde ser verificado através do comparativo das médias obtidas para o óleo fúsel bruto com e sem a adoção deste procedimento (OF1-C e OF1, respectivamente). Dessa forma, a utilização do processo auxilia, tanto na separação da água contida na amostra, quanto na redução de sua acidez.

As especificações da ANP recomendam apenas que o IA das amostras sejam anotados, ou seja, não há limites para enquadramento de conformidade. No

entanto, neste trabalho, esta análise se faz importante devido à presença de água na composição do óleo fúsel.

6.2.3 Determinação do teor de água

Os resultados referentes ao teor de água foram organizados na Tabela 8.

TABELA 8 - TEOR DE ÁGUA DAS MISTURAS

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OD	100%	1	3,5349	0,0216	0,02%
		2	3,7420	0,0228	
		3	3,8156	0,0217	
OF1-C	100%	1	0,1100	15,4122	15,47%
		2	0,2837	15,4097	
		3	0,3248	15,5938	
OD+OF1-C	9:1	1	0,9693	0,3198	0,33%
		2	0,9850	0,3443	
		3	0,9853	0,3206	
OF1+OC-C	9:1	1	0,4256	11,6121	11,42%
		2	0,5415	11,3557	
		3	0,4406	11,2820	
OF1+H ₂ O-C	9:1	1	0,1783	15,6098	15,60%
		2	0,1870	15,6563	
		3	0,1969	15,5452	

FONTE: O autor (2022).

O teor de água contido no óleo fúsel bruto centrifugado (OF1-C), em média, é de 15,47%, percentual bastante elevado. A amostra com octan-1-ol foi testada de maneira preliminar, para observação do auxílio da adição da substância na remoção de água das amostras. Observou-se uma melhora, porém, nesta etapa, ainda não foi possível identificar se esta ação foi resultante da interação química entre as substâncias, ou apenas pela diluição do óleo fúsel, visto sua adição em 10% do volume da amostra.

As amostras contendo óleo Diesel e óleo fúsel (9:1) obtiveram uma média inferior a 0,35%. Ainda assim, para as normas da ANP, esses valores estão fora das especificações (200 ppm, ou seja, 0,02%), conforme obtido em OD.

6.2.4 Testes com agentes secantes

Nesta etapa, foram realizadas misturas entre Diesel e óleo fúsel, buscando-se a retirada do excesso de água e polimento das amostras através do acréscimo de um agente secante. O teor de umidade determinado pelas análises Karl Fischer volumétricas para os tratamentos estão reunidos nas Tabelas 9 e 10, a seguir:

TABELA 9 - TEOR DE ÁGUA EM TRATAMENTO COM AGENTE SECANTE E CENTRIFUGAÇÃO DE 4000 ROTAÇÕES POR MINUTO DURANTE 5 MINUTOS

5 min / 4000 rpm				
Amostra	Proporção	Tratamento	Massa (g)	Umidade (%)
OD+OF1	9:1	Sem tratamento	4,1741	0,2620
		Peneira molecular	4,1104	0,1526
		Sulfato de sódio anidro	4,1487	0,2278
		Sílica gel adsorvente	4,0383	0,2267

FONTE: O autor (2022).

TABELA 10 - TEOR DE ÁGUA EM TRATAMENTO COM AGENTE SECANTE E CENTRIFUGAÇÃO DE 4000 ROTAÇÕES POR MINUTO DURANTE 10 MINUTOS

10 min / 4000 rpm				
Amostra	Proporção	Tratamento	Massa (g)	Umidade (%)
OD+OF1	9:1	Sem tratamento	3,9784	0,2664
		Peneira molecular	5,0886	0,1433
		Sulfato de sódio anidro	4,0956	0,2264
		Sílica gel adsorvente	4,6816	0,2051

FONTE: O autor (2022).

Observaram-se reduções no teor de umidade das amostras contendo agentes secantes em comparação à amostra que não recebeu nenhum tratamento. Houve destaque para a peneira molecular, responsável pela redução de mais de 40% da umidade, em ambos os tempos de centrifugação. Decorrente disso decidiu-se pela adoção da peneira molecular como agente secante para os estudos subsequentes.

Outro ponto importante a ser destacado é que, embora se observe uma pequena melhora nos tratamentos que utilizam centrifugação pelo período de 10 minutos, em relação ao primeiro, a diferença não se mostra compensatória, visto que os ganhos em redução de umidade não contrabalanceiam com o consumo energético dobrado, utilizado para sua obtenção. Ainda mais, levando-se em

consideração que a finalidade deste projeto seja para a adoção desse procedimento dentro das usinas sucroalcooleiras. Dessa forma, visando-se economia nos processos de centrifugação, adotou-se 5 minutos de centrifugação para os procedimentos posteriores.

6.3. FASE 3

6.3.1 Determinação do teor de umidade em amostras brutas de óleo fúsel

Para o teor de umidade das amostras brutas de óleo fúsel (OF1 e OF2), os resultados estão apresentados na Tabela 11, a seguir:

TABELA 11 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS BRUTAS DE ÓLEO FÚSEL

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OF1	100%	1	0,1611	15,3039	15,7504%
		2	0,1862	16,1432	
		3	0,1416	15,8041	
OF2	100%	1	0,2525	9,7440	9,7257%
		2	0,1403	9,8396	
		3	0,2140	9,5934	

FONTE: O autor (2022).

Nota-se uma grande diferença entre as médias das umidades das amostras, sendo 38,3% inferior para OF2. Esse valor, em torno de 10%, é muito similar à média encontrada por Montoya *et al.* (2016) para óleo fúsel obtidos de indústrias de bioetanol e de bebidas. A divergência entre essas características pode ser explicada por fatores como armazenagem, tanto pela usina como pelo período decorrido até a realização deste estudo, ou ainda, devido à qualidade da matéria prima utilizada e eficiência do processo de destilação do etanol dentro da usinas que cederam as amostras. Dados mais detalhados sobre o armazenamento, safra e período de estocagem, não foram obtidos para este trabalho.

6.3.2 Determinação do teor de umidade em amostras tratadas de óleo fúsel

6.3.2.1 Tratamento por processos físicos

Para a análise feita em amostras centrifugadas (-A), observou-se uma elevação nos teores de umidade se comparadas às amostras brutas, conforme se pode verificar na Tabela 12.

TABELA 12 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE ÓLEO FÚSEL COM TRATAMENTO A

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OF1-A	100%	1	0,1831	16,9755	16,9941%
		2	0,1000	17,1872	
		3	0,2229	16,8195	
OF2-A	100%	1	0,1438	14,4799	14,5363%
		2	0,2526	14,5659	
		3	0,1971	14,5630	

FONTE: O autor (2022).

Esperava-se uma redução do teor de água após a centrifugação, pois este processo tende a arrastar a parte mais densa da solução, ou seja, a água, para o fundo do recipiente. Diferentemente, houve elevação no teor de água de ambas as amostras, sendo muito mais divergente em OF2-C. Acredita-se que as amostras de óleo fúsel possam ter agregado água do ambiente ou posse ter ocorrido algum erro no momento de calibração do titulador Karl Fischer ou a contaminação da amostra pelo uso de seringas e agulhas úmidas durante sua coleta e introdução no equipamento.

As amostras centrifugadas foram deixadas em repouso, para decantar, sendo novamente centrifugadas, refrigeradas e centrifugadas (-B) e apresentaram leve redução no teor de umidade, conforme se pode verificar na Tabela 13.

TABELA 13 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE ÓLEO FÚSEL COM TRATAMENTO B

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OF1-B	100%	1	0,1479	14,7874	14,5386%
		2	0,1811	14,5347	
		3	0,0913	14,2937	
OF2-B	100%	1	0,1461	14,1306	14,0357%
		2	0,1846	14,8374	
		3	0,1001	13,1390	

FONTE: O autor (2022).

Em seguida, calculou-se a quantidade de agente secante a ser incorporada nas amostras, para isso utilizou-se a Equação 2, mencionada anteriormente, resultando nas quantidades (em gramas) apresentadas a seguir:

TABELA 14 - CÁLCULO PARA ADIÇÃO DE AGENTE SECANTE EM OF1-B E OF2-B

Amostra	Proporção	Massa (g)	Umidade (%)	Agente Secante (g)
OF1-B	100%	16,0109	0,1454	6,98
OF2-B	100%	16,0142	0,1404	6,75

FONTE: O autor (2022).

As amostras com tratamento B que foram submetidas novamente à refrigeração e tratamento com peneira molecular (-C) também apresentaram redução significativa do teor de umidade. Os resultados podem ser consultados na Tabela 15.

TABELA 15 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE ÓLEO FÚSEL COM TRATAMENTO C

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OF1-C	100%	1	0,0474	4,7410	5,0311%
		2	0,1822	5,1625	
		3	0,1685	5,1898	
OF2-C	100%	1	0,2677	4,7323	4,7026%
		2	0,1997	4,6956	
		3	0,1488	4,6798	

FONTE: O autor (2022).

Tomando como base as umidades obtidas após a primeira centrifugação (OF1-A e OF2-A) verificou-se que os tratamentos físicos auxiliaram gradativamente na remoção da água das amostras, principalmente após a adição do agente secante, havendo uma remoção de 65,4% da umidade de OF1-B e de 66,5% da umidade de OF2-B. Ainda que se tenha utilizado uma única metodologia para definição da quantidade de agente secante a ser aplicada (Equação 2), visto que esse teste visou apenas o estudo de seu comportamento higroscópico em relação ao óleo fúsel, observou-se um grande potencial de sua aplicação para a remoção da água das amostras.

6.3.2.2 Tratamento com octan-1-ol e processos físicos

Nesta etapa, o objetivo foi analisar melhor a interação do óleo fúsel com outro álcool (octan-1-ol) buscando auxiliar na redução de umidade por meio de sua aditivação. A escolha pelo octan-1-ol foi devido a sua disponibilidade comercial, por ser biodegradável, ser pouco miscível com água e por se tratar de um álcool superior com cadeia de oito carbonos e que se mistura bem com hidrocarbonetos.

Partindo-se do primeiro tratamento por meio de centrifugação (OF1+OC-A), observou-se a formação de duas fases distintas nos tubos Falcon. Mediu-se então, a umidade da fração superior, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 16.

TABELA 16 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE OF1+OC-A

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OF1+OC-A	9:1	1	0,1912	15,0580	15,0892%
		2	0,2686	15,1330	
		3	0,1908	15,0765	
	7:3	1	0,1929	10,4062	10,3886%
		2	0,3179	10,4572	
		3	0,1776	10,3024	
	1:1	1	0,2191	7,6915	7,6877%
		2	0,2730	7,7078	
		3	0,1663	7,6637	

FONTE: O autor (2022).

As etapas subsequentes de decantação, centrifugação e refrigeração, acrescida de nova centrifugação, também auxiliaram na remoção da umidade, da mesma forma como foi observado no item 6.3.2.1. Os resultados podem ser consultados na Tabela 17, a seguir:

TABELA 17 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE OF1+OC-B

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OF1+OC-B	9:1	1	0,1530	12,5318	12,5926%
		2	0,0700	12,5959	
		3	0,1439	12,6501	
	7:3	1	0,1942	8,9874	8,9474%
		2	0,2169	9,0012	
		3	0,2413	8,8535	
	1:1	1	0,2956	7,0597	7,3447%
		2	0,1379	7,3115	
		3	0,2985	7,6628	

FONTE: O autor (2022).

A taxa de redução da umidade nas amostras 9:1 foi de 16,5%. Para as amostras com proporção de 7:3 a redução da umidade foi de 13,9%, enquanto que para 1:1 foi de apenas 4,5%. Isso evidencia que mesmo que as amostras recebam maiores proporções de aditivo, que por si só fazem com que a umidade seja menor pelo volume incorporado, a diminuição do teor de umidade é gradativamente menor quando comparada aos resultados dos processos físicos realizados anteriormente nestas amostras.

Da mesma forma que para o óleo fúsel bruto, também se testou o uso de peneira molecular como agente secante em amostras aditivadas com octan-1-ol. As quantidades utilizadas por amostra foram calculadas e podem ser verificadas na Tabela 18. Os resultados da remoção de umidade estão apresentados na Tabela 19

TABELA 18 - CÁLCULO PARA ADIÇÃO DE AGENTE SECANTE EM OF1+OC-B

Amostra	Proporção	Massa (g)	Umidade (%)	Agente Secante (g)
OF1+OC-B	1:1	15,9367	0,0734	3,51
	7:3	15,8833	0,0895	4,21
	9:1	15,8565	0,1259	5,99

FONTE: O autor (2022).

TABELA 19 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE OF1+OC-C

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OF1+OC-C	9:1	1	0,1410	4,6460	4,5886%
		2	0,1772	4,5766	
		3	0,2087	4,5433	
	7:3	1	0,1794	3,4831	3,4840%
		2	0,2241	3,4804	
		3	0,2841	3,4885	
	1:1	1	0,2537	2,8315	2,8331%
		2	0,2231	2,8322	
		3	0,2481	2,8355	

FONTE: O autor (2022).

Comparando-se a etapa anterior (OF1+OC-B) a redução média no teor de umidade das amostras foi de 263,5%. Novamente, a utilização de agente secante (peneira molecular) se mostra um processo eficiente na remoção da água das amostras.

6.3.2.3 Tratamento com óleo Diesel em processos de extração múltipla: avaliação em etapas

Nos tratamentos e processos realizados nas etapas anteriores, o teor de água nas amostras ainda ficou muito acima dos limites aceitáveis pelas normas da ANP, mesmo após várias etapas de centrifugação, refrigeração e adição de agentes secantes.

Nesta etapa, buscou-se alterar a abordagem e utilizar a propriedade hidrofóbica do próprio Diesel para a expulsão e redução da água contida no óleo fúsel. Na primeira parte deste procedimento, o Diesel foi adicionado ao óleo fúsel bruto e centrifugado (-A), recebendo o acréscimo de parcelas igualitárias do hidrocarboneto até a obtenção de EXT3. .

Subsequentemente, foram aplicados os processos físicos de refrigeração e centrifugação das amostras (-B), além de novo tratamento com peneira molecular (-C). A sequência de resultados podem ser observados na Tabela 20:

TABELA 20 - TEOR DE UMIDADE DAS EXTRAÇÕES MÚLTIPLAS COM DIESEL (EM ETAPAS)

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
EXT0-A	1:1	1	0,2777	4,6029	4,4495%
		2	0,2938	4,2813	
		3	0,2308	4,4643	
EXT1-A	1:1	1	0,2563	1,7557	1,5959%
		2	0,3819	1,5069	
		3	0,2840	1,5250	
EXT2-A	1:1	1	1,0055	0,5988	0,5737%
		2	1,1716	0,5589	
		3	1,1993	0,5634	
EXT3-A	1:1	1	2,6170	0,1904	0,2173%
		2	2,7724	0,2328	
		3	2,0539	0,2286	
EXT0-B	1:1	1	0,1183	3,9611	4,0550%
		2	0,1979	4,0410	
		3	0,0859	4,1630	
EXT1-B	1:1	1	0,1048	1,5550	1,5671%
		2	0,1467	1,4995	
		3	0,0992	1,6468	
EXT2-B	1:1	1	0,1763	0,5742	0,5579%
		2	0,2928	0,5387	
		3	0,2704	0,5607	
EXT3-B	1:1	1	0,3134	0,2241	0,2259%
		2	0,4155	0,2259	
		3	0,4216	0,2277	
EXT0-C	1:1	1	0,2668	2,3040	2,5571%
		2	0,1412	2,7034	
		3	0,4007	2,6640	
EXT1-C	1:1	1	0,1350	1,1906	1,1827%
		2	0,1409	1,1789	
		3	0,1701	1,1785	
EXT2-C	1:1	1	0,3986	0,4564	0,4544%
		2	0,3387	0,4528	
		3	0,4088	0,4540	
EXT3-C	1:1	1	0,8159	0,1709	0,1749%
		2	0,8444	0,1750	
		3	0,8868	0,1789	

FONTE: O autor (2022).

O comparativo de incremento na redução do teor de umidade entre a adição de processos físicos para cada etapa de extração pode ser verificado na Tabela 21, a seguir:

TABELA 21 - EVOLUÇÃO DA REDUÇÃO DO TEOR DE UMIDADE POR ADIÇÃO DE PROCESSOS

Amostra	Proporção	Umidade (%)		
		-A	-B	-C
EXT0	1:1	4,4495%	4,0550%	2,5571%
EXT1		1,5959%	1,5671%	1,1827%
EXT2		0,5737%	0,5579%	0,4544%
EXT3		0,2173%	0,2259%	0,1749%

FONTE: O autor (2022).

6.3.2.4 Tratamento com óleo Diesel em processos de extração múltipla: avaliação direta

Repetiu-se todo o processo de extração múltipla, adicionando-se posteriormente os processos de refrigeração e centrifugação (-B), obtendo-se os teores de umidade apresentados na Tabela 22.

TABELA 22 - TEOR DE UMIDADE DAS EXTRAÇÕES MÚLTIPLAS COM DIESEL (DIRETA)

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
EXT0-B	1:1	1	0,0912	4,3598	4,3164%
		2	0,1513	4,3025	
		3	0,0861	4,2870	
EXT1-B	1:1	1	0,2028	1,4958	1,5115%
		2	0,1575	1,5205	
		3	0,1691	1,5181	
EXT2-B	1:1	1	0,2805	0,5588	0,5542%
		2	0,2671	0,5661	
		3	0,3702	0,5378	
EXT3-B	1:1	1	0,4527	0,2291	0,2250%
		2	0,6310	0,2199	
		3	0,4338	0,2260	

FONTE: O autor (2022).

Os resultados apresentaram uma pequena variação, de até 6,5%, entre as amostras, conforme pode se verificar abaixo, na Tabela 23.

TABELA 23 - VARIAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE DAS EXTRAÇÕES MÚLTIPLAS COM DIESEL: EM ETAPAS E DIRETA”

Amostra	Proporção	Umidade (%)		
		-B (EM ETAPAS)	-B (DIRETA)	Variação (Δ)
EXT0	1:1	4,0550	4,3164	6,4464%
EXT1		1,5671	1,5115	3,5480%
EXT2		0,5579	0,5542	0,6632%
EXT3		0,2259	0,2250	0,3984%

FONTE: O autor (2022).

6.3.2.5 Tratamento com aditivação fracionada e processos físicos

Nesta análise, verificou-se a umidade pela aditivação direta do Diesel com óleo fúsel bruto, ou seja, sem tratamento para remoção da água, utilizando-se da capacidade hidrofóbica do Diesel para expulsão da parcela de água presente no óleo fúsel e incorporação da parcela de álcoois. Para isso, testaram-se diferentes proporções. Ainda, estes resultados servem de embasamento analítico e comparativo aos itens 6.3.2.3 e 6.3.2.4, visto que não necessita de etapas de extração subsequentes, apenas da mistura direta entre as substâncias, o que torna o processo muito mais simples. Com isso, obtiveram-se os seguintes resultados (Tabela 24 e Tabela 25):

TABELA 24 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE OD+OF1 CENTRIFUGADAS

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OD+OF1-C	9:1	1	0,2371	0,4324	0,3839%
		2	0,3682	0,3599	
		3	0,2817	0,3593	
	7:3	1	0,0921	2,0367	2,0738%
		2	0,1380	2,1118	
		3	0,2520	2,0729	
	1:1	1	0,1133	4,2607	4,5910%
		2	0,1313	4,6476	
		3	0,1419	4,8648	

FONTE: O autor (2022).

TABELA 25 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE OD+OF1 CENTRIFUGADAS E REFRIGERADAS

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
DI+OF-CR	9:1	1	0,4174	0,3168	0,3153%
		2	0,4207	0,3090	
		3	0,5159	0,3200	
	7:3	1	0,1692	1,9303	1,9528%
		2	0,3707	1,9695	
		3	0,1448	1,9586	
	1:1	1	0,1179	4,1399	4,1289%
		2	0,1000	4,1748	
		3	0,1214	4,0721	

FONTE: O autor (2022).

Verificou-se também se a inversão da ordem da adição dos processos físicos ocasiona alguma alteração na qualidade da redução do teor de umidade das amostras, no qual, os resultados podem ser observados na Tabela 26

TABELA 26 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE OD+OF1 REFRIGERADAS E CENTRIFUGADAS

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
OD+OF1-RC	9:1	1	0,1594	0,3802	0,3422%
		2	0,4895	0,3057	
		3	0,1903	0,3408	
	7:3	1	0,0774	2,0168	1,9926%
		2	0,1278	2,0116	
		3	0,2391	1,9494	
	1:1	1	0,0453	4,2513	4,2017%
		2	0,1650	4,1689	
		3	0,0557	4,1848	

FONTE: O autor (2022).

Puderam-se observar ganhos de redução da umidade com a adição do processo de refrigeração. A opção por centrifugação seguida de refrigeração (-CR) se mostrou mais eficiente do que o processo inverso (-RC). Acredita-se que a ação da temperatura deixa as moléculas mais agrupadas e lentas, dessa forma, a refrigeração (após a centrifugação) possibilita um refino da mistura, segregando a parte aquosa para o fundo. No caso de nova centrifugação, a aplicação da energia da centrífuga, pode levar essas moléculas a se redistribuírem no líquido, elevando sua umidade.

6.3.3 Testes com álcoois sintéticos

Por fim, avaliou-se a umidade de misturas com óleo Diesel e uma mistura de álcoois misturados no laboratório, visando imitar a composição majoritária do óleo fúsel e isenta de água.

Para a verificação do teor de umidade, obtiveram-se os seguintes resultados, apresentados na Tabela 27.

TABELA 27 - TEOR DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE OD+AS

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
DI+AS	9:1	1	0,3640	0,0814	0,0805%
		2	0,4382	0,0788	
		3	0,4176	0,0813	
	7:3	1	0,2681	0,1369	0,1211%
		2	0,2948	0,1160	
		3	0,2985	0,1104	
	1:1	1	0,2320	0,1798	0,1974%
		2	0,1900	0,1947	
		3	0,1445	0,2176	

FONTE: O autor (2022).

Verificou-se também a umidade da mistura alcoólica, chamada de álcool sintético (AS), imediatamente após seu preparo e após tempo de exposição ao ambiente (120 minutos). Os resultados podem ser observados na Tabela 28.

TABELA 28 - TEOR DE UMIDADE DO ÁLCOOL SINTÉTICO

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
AS-0	100%	1	0,1402	0,4234	0,4692%
		2	0,1134	0,4369	
		3	0,0584	0,5474	
AS-120	100%	1	0,1032	0,9857	1,0494%
		2	0,0815	1,0410	
		3	0,0556	1,1214	

FONTE: O autor (2022).

Observou-se que a amostra teve sua umidade aumentada com o decorrer do tempo de exposição. Isso indica que os álcoois incorporaram a umidade ambiente

Ainda, verificou-se o teor de umidade do álcool majoritário da mistura sintética, obtendo-se os seguintes resultados conforme Tabela 29:

TABELA 29 - TEOR DE UMIDADE DO ÁLCOOL ISOAMÍLICO

Amostra	Proporção	Repetição	Massa (g)	Umidade (%)	Média
AM-0	100%	1	0,1500	0,2807	0,2596%
		2	0,2235	0,2433	
		3	0,1524	0,2549	
AM-45	100%	1	0,0488	0,9645	0,8864%
		2	0,0848	0,8278	
		3	0,0800	0,8669	

FONTE: O autor (2022).

Novamente, percebeu-se a elevação do teor de umidade ao decorrer do tempo, indicando a incorporação da umidade do ambiente.

Esses resultados evidenciam que há uma forte tendência de os álcoois, majoritariamente presentes no óleo fúsel, absorverem umidade, dificultando a redução dos teores de água. Possivelmente esse é um dos principais motivos pelo qual não foi possível obter umidades inferiores a 0,3% nas avaliações propostas neste trabalho.

6.4 FASE 4

Finalizados os estudos acerca do tratamento do óleo fúsel e sua formulação com óleo diesel, foram formuladas as amostras 4, 5 e 6 que foram enviadas para análises físico-químicas, baseadas nas especificações da Resolução ANP n° 50 de 2013. Para tal, foram obtidos os seguintes resultados (Tabela 30):

TABELA 30 - ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS ADITIVADOS

ANÁLISE	Referência (ANP, 2013)	Unidade	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	-	Límpido e isento de impurezas		
Cor	Vermelho	-	Vermelho		
Estabilidade à oxidação a 110 °C	-	h	12,7	23,8	26,7
Massa específica a 20 °C	815,0 a 865,0	Kg.m ⁻³	844,0	848,3	840,3
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	0 a 12	°C	-10	-3	-9
Ponto de fulgor	38,0	°C	54,0	62,0	62,0
Teor de água	500	mg.Kg ⁻¹	2661	126	83

FONTE: O autor (2022).

Em aspectos visuais, as amostras foram definidas como límpidas, isentas de impurezas e de coloração vermelha, atendendo às especificações da ANP.

A massa específica das amostras é bastante similar. Como a densidade do óleo fúsel é a menor entre as substâncias, próxima a 0,815 g.m⁻³ (20°C), verifica-se que a Amostra 4 apresentou a menor massa específica dentre elas (OXITENO, 2008). A norma exige valores entre 815 e 865 Kg.m⁻³, logo, todas as amostras estão em conformidade.

Mais uma vez, evidenciou-se um elevado teor de água presente na amostra contendo o óleo fúsel, conforme previsto. Enquanto que as Amostras 5 e 6 ficaram dentro da especificação de até 500 mg.Kg⁻¹ para o Diesel S500, a Amostra 4, contendo óleo fúsel, apresentou um valor 532,2% superior ao máximo exigido. Apesar do maior teor de água, a amostra mostrou-se estável, límpida e isenta de impurezas. A presença de água e dos álcoois do óleo fúsel também teve reflexo no menor tempo de estabilidade à oxidação, conforme pôde ser observado na Tabela 30.

Para a análise de ponto de entupimento a frio, a amostra contendo óleo fúsel apresentou uma pequena melhora se comparado ao resultado obtido para a amostra contendo somente Diesel. Neste caso, todas as amostras apresentaram conformidade, visto que a temperatura máxima exigida pela norma, é de 0 °C. Destaca-se o potencial de melhoramento da amostra aditivada com o óleo fúsel

O ponto de fulgor, foi outro parâmetro afetado pela presença de água na Amostra 4, visto uma maior dificuldade da ação do processo de combustão. No

entanto, como a exigência mínima é de 38 °C, conforme a Resolução ANP nº 50, o resultado ficou dentro da especificação de qualidade.

Os resultados obtidos nesta etapa se mostraram bastantes similares aos encontrados por Coimbra (2012) em sua avaliação do uso de frações de óleo fúsel em misturas diesel/biodiesel, para as análises de massa específica e ponto de fulgor. É importante destacar que, o teor de água obtido pela amostra 4 está muito similar ao obtido pelo autor em misturas com 50% de biodiesel, 35% de Diesel S10 e 15% de componente F (álcoois obtidos da destilação fracionada do óleo fúsel).

7. CONCLUSÕES

Neste presente trabalho, objetivou-se estudar as características químicas do óleo fúsel, coproduto gerado durante o processo fermentativo da produção do etanol combustível a partir da cana-de-açúcar, visando sua aplicação como aditivo ao óleo Diesel. Observou-se que o composto, formado por álcoois superiores, apresenta, majoritariamente álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), conforme resultados obtidos pela análise cromatográfica. Essa informação corrobora com diversas literaturas mencionadas nesta dissertação.

Quanto à miscibilidade do óleo fúsel com hidrocarbonetos, percebeu-se certa dificuldade, resultante de sua elevada presença de água. Buscou-se então, aplicar-se pré-tratamentos para refino da substância e a adição de processos físicos visando à redução de seu teor de água. Alguns tratamentos empregados possibilitaram uma redução de umidade para níveis inferiores a 0,35%, como no caso da mistura Diesel e óleo fúsel, em proporção 9:1, acrescida de centrifugação e refrigeração. Resultados ainda melhores foram obtidos pelo processo de extração múltipla com a adição de tratamentos físicos, chegando a uma média inferior a 0,18%.

Ainda que não se tenha conseguido obter um combustível aditivado em concordância com os parâmetros exigidos pela ANP para o Diesel, observou-se que na maioria dos testes realizados neste trabalho, os resultados foram satisfatórios. Propriedades físico-químicas importantes, como: massa específica, ponto de entupimentos a frio e ponto de fulgor, apresentaram-se dentro das exigências normativas. Isso nos dá uma ótima perspectiva para a adoção de estudos complementares quanto a sua aplicação em motores, devido, principalmente, aos baixos custos e necessidade tecnológica empregados em seu processamento.

Visto a demanda de transportes pesados para o deslocamento da cana até as unidades processadoras, acredita-se que a utilização do óleo fúsel como aditivo ao Diesel poderá ser adotada pelas usinas dentro de sua própria frota de veículos. Ainda, observada a sua disponibilidade constante e que sua destinação, atualmente, gera pouco ou nenhum rendimento, sua aplicabilidade deverá contribuir tanto em aspectos econômicos, como, principalmente, em aspectos ambientais, visto sua origem sustentável e renovável.

8. REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10441**: Produtos de petróleo — Líquidos transparentes e opacos — Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11115**: Insumos — Substâncias graxas — Determinação do índice de acidez. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11348-1**: Produtos líquidos de petróleo - Determinação do teor de água pelo reagente de Karl Fischer - Parte 1: Método volumétrico. Rio de Janeiro, 2018a.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11348-2**: Produtos líquidos de petróleo - Determinação do teor de água pelo reagente de Karl Fischer - Parte 2: Método coulométrico. Rio de Janeiro, 2018b.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14598**: Produtos de petróleo — Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14747**: Óleo Diesel — Determinação da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio. Rio de Janeiro, 2015.

ALCARDE, A.R. **Outros produtos**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/cana/pos-producao/processamento-da-cana-de-acucar/outros-produtos>. Acesso em: 21 ago. 2022.

ALVES, D.R.; FINZER, J.R.D. **Especificação de uma coluna de destilação para obtenção de álcool isoamílico de óleo fúsel**. III Encontro de Desenvolvimento de Processos Agroindustriais, 2019.

ANP (2021) - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **NOTA TÉCNICA CONJUNTA Nº 10/2021/ANP**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/ntconj2021.pdf>. Acesso em: 07 fev. 2022.

ANP (2014) - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25 DE AGOSTO DE 2014**. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-45-2014?origin=instituicao&q=45/2014>. Acesso em: 07 fev. 2022.

ARDEBILI, S.M.S; SOLMAZ, H.; İPCI, D.; CALAM, A.; MOSTAFAEI, M. **A review on higher alcohol of fusel oil as a renewable fuel for internal combustion engines: applications, challenges, and global potential**. Fuel, [S.L.], v. 279, p. 118516-118532, nov. 2020. Elsevier BV.

BIODIESELBR. **Brasil produziu 6,76 bi de litros de biodiesel em 2021**. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/brasil-produziu-6-76-bi-de-litros-de-biodiesel-em-2021-010222>. Acesso em: 07 fev. 2022.

BNDES, CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar**: energia para o desenvolvimento sustentável / organização BNDES e CGEE. – Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

BONACORSO, R.N. estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo misturas de diesel/biodiesel/etanol/1- butanol. 2021. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2021

BRAU, H. M. **Higher alcohols in the alcoholic distillation from fermented cane molasses**. LSU Historical Dissertations and Theses. 166, 1956.

BRASIL. **ANEEL reforça protagonismo do Brasil em fontes renováveis no Energyyear 2022**. Disponível em: <https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/noticias/2022/aneel-reforca-protagonismo-do-brasil-em-fontes-renovaveis-no-energyyear-2022#:~:text=A%20participa%C3%A7%C3%A3o%20das%20fontes%20renov%C3%A1veis,majoritariamente%20proveniente%20de%20pain%C3%A9is%20solares>. Acesso em: 21 ago. 2022.

CNPE – CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA. **RESOLUÇÃO Nº 16, DE 29 DE OUTUBRO DE 2018**. Disponível em: http://antigo.mme.gov.br/documents/36074/265770/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf/03661cf7-007d-eb99-10b4-61ee59c30941. Acesso em: 07 fev. 2022.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira**: cana-de-açúcar. Acomp. safra bras. cana, v. 7 - Safra 2020/21, n. 4 - Quarto levantamento, Brasília, p. 1-57, maio de 2021.

COIMBRA, M.D.J. **Avaliação de uso de frações de óleo fúsel em misturas Diesel/Biodiesel**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

EPBR (2021a). **CNPE reduz mistura de biodiesel para 10% em 2022**. Disponível em: <https://epbr.com.br/cnpe-reduz-mistura-de-biodiesel-para-10-no-periodo-2022/>. Acesso em: 07 fev. 2022.

EPBR (2021b). **Governo reduz pela 4a vez mistura obrigatória de biodiesel para B10**. Disponível em: <https://epbr.com.br/governo-reduz-pela-4a-vez-mistura-obrigatoria-de-biodiesel-para-b10/>. Acesso em: 07 fev. 2022.

FERMENTEC NEWS. **O que é o óleo fúsel e impacto na usina**. Disponível em: <https://fermentecnews.com.br/2019/06/04/o-que-e-o-oleo-fusel/>. Acesso em: 07 fev. 2022.

FERREIRA, M.C. **Estudo do processo de destilação de óleo fúsel**. 2012. 202 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

IMPrensa Nacional. **RESOLUÇÃO Nº 798, DE 1º DE AGOSTO DE 2019**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-798-de-1-de-agosto-de-2019-208544998>. Acesso em: 07 fev. 2022.

JACQUES, K.A.; LYONS, T.P.; KELSALL, D.R. **The alcohol textbook**, 4 ed.; Nottingham: Nottingham University Press, 2003.

LEGISWEB. **Resolução ANP Nº 50 DE 23/12/2013**. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>. Acesso em: 07 fev. 2022.

LEGISWEB. **Resolução ANP Nº 69 DE 23/12/2014**. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=279318>. Acesso em: 14 fev. 2022.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. **Biodiesel**: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

LONGHI, Cesar ; LOPES, Daniela ; HIRAYAMA, Tiaki ; COSTA NETO, Pedro Ramos da ; ROSSI, L. F. S. . **Estudo de Misturas envolvendo Biodiesel, Óleo Fúsel, Óleo Diesel e Álcool Anidro**: Levantamento de Propriedades Termodinâmicas. In: III Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (III CONEM), 2004, Belém. Anais do III Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (III CONEM), 2004. v. 1. p. 1-8.

MACHADO, V.; MEGATTO, A.P.F.; UEZU, D.; STROPARO, E.M.; ASSUMPÇÃO, F.S.; GONÇAVES, L.; ARAÚJO, P.C.; ZULPO, S. **Manual de normalização de documentos científicos de acordo com as normas da ABNT**. Curitiba: Ed. UFPR, 2022.

MME (2020b) – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Biodiesel**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-bicombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 07 fev. 2022.

MME (2021) – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Esclarecimentos quanto à definição, pelo CNPE, do teor de biodiesel no Diesel em 2022**. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/esclarecimentos-quanto-a-definicao-pelo-cnpe-do-teor-de-biodiesel-no-Diesel-em-2022>. Acesso em: 07 fev. 2022.

MME (2020c) – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Especificação do Biodiesel**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-bicombustiveis/biodiesel/biodiesel/especificacao-do-biodiesel>. Acesso em: 07 fev. 2022.

MME (2020d) – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Óleo Diesel**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-por-centrais-de-materias-primas-petroquimicas-cpq/oleo-Diesel>. Acesso em: 07 fev. 2022.

MME (2020a) – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Óleo Diesel**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/oleo-Diesel>. Acesso em: 07 fev. 2022.

MONTOYA, N.; DURÁN, J.; CÓRDOBA, F.; GIL, I.D.; TRUJILLO, C.A.; RODRÍGUEZ, G. **Colombian fusel oil**. Ingeniería e Investigación, [S.L.], v. 36, n. 2, p. 21-27, 24 ago. 2016. Universidad Nacional de Colombia.

OXITENO. **Ficha de segurança de matéria prima: óleo fúsel**. 2008.

PATIL, A.G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H.D. **Fusel oil: composition, removal and potential utilization**. International Sugar Journal, v. 104, n. 1238, p. 51-63, 2002

PÉREZ, E.R.; CARDOSO, D.R.; FRANCO, D.W. **Análise dos alcóois, esteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel**. Química Nova. Vol. 24, No. 1, 10-12, 2001.

SANTOS, M.S.M.; SILVA, R.F.; MUELLER, L.P.; SARABIA, D.T.; SURIANO, E.M.; CARDOSO, C.A.L.; BATISTOTE, M. **Produção de óleo fúsel e sua utilização industrial**. VII Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia, 2019.

SECRETARIA-GERAL. **Presidente da República aprova Resolução do CNPE que estabelece em 10% teor de mistura obrigatória do biodiesel no óleo Diesel fóssil para 2022**. Disponível em: <https://www.gov.br/secretariageral/pt-br/noticias/2021/dezembro/presidente-da-republica-aprova-resolucao-do-cnpe-que-estabelece-em-10-teor-de-mistura-obrigatoria-do-biodiesel-no-oleo-Diesel-fossil-para-2022>. Acesso em: 07 fev. 2022.

UDOP – UNIÃO NACIONAL DA BIOENERGIA. **Processo industrial de açúcar e etanol**. YouTube. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=Ghr98yLVoiY>. Acesso em: 14 fev. 2022.