

Técnicas utilizadas para a determinação de teores renováveis presentes no óleo diesel

 <https://doi.org/10.56238/sevened2024.003-008>

Fabio de Sousa Santos

Mestre, Senai Cimatec

E-mail: fabio11@ba.estudante.senai.br

Adroaldo Santos Soares

Mestre, Senai Cimatec

E-mail: adroaldo.soares@ba.estudante.senai.br

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Doutor, Senai Cimatec

E-mail: fernando.pessoa@fieb.org.br

Lilian Lefol Nani Guarieiro

Doutora, Senai Cimatec

E-mail: lilian.guarieiro@fieb.org.br

RESUMO

A determinação do teor de renováveis presentes no diesel é de grande importância para o monitoramento da qualidade do combustível e inspeção pelos órgãos reguladores de combustíveis, sendo necessário conhecer as técnicas utilizadas para este fim. Neste artigo, uma revisão sistemática foi desenvolvida para estudar as técnicas utilizadas para determinar a presença de conteúdo renovável no diesel. Os resultados do estudo mostraram que existem algumas técnicas que são utilizadas nesta determinação, tais como: espectroscopia no infravermelho médio, medição da quantidade de radiocarbono C14, espectroscopia FTIR juntamente com o uso de técnicas quimiométricas e outras que serão abordadas neste estudo.

Palavras-chave: Biodiesel, Técnicas de determinação, Espectrometria de massas com aceleradores, Espectroscopia FTIR, Espectroscopia no infravermelho médio.

1 INTRODUÇÃO

No mundo moderno, a energia renovável é uma fonte significativa de energia que pode ser usada pela sociedade para realizar suas tarefas de forma sustentável. Em seu ciclo de vida, a energia renovável assume grande importância, pois tanto na área de transportes quanto em outras áreas em que essa energia tem influência, estudiosos acreditam que, com menos agentes nocivos ao meio ambiente, maiores benefícios, tanto para os agentes governamentais, empresários e para a sociedade como um todo.

A produção tradicional de biocombustíveis, regulamentada pela ANP, utiliza plantas importantes na linha de estruturação, destacando-se também o uso de gordura animal, além da adição de óleos vegetais, sendo a soja uma das mais conhecidas, além de outras, como dendê, girassol, babaçu, amendoim, feijão e pinhão-manso, por transesterificação alcalina, mas também pode ser obtida por craqueamento e esterificação. (Empresa de Pesquisa Energética - EPE, 2022). Para determinar o teor de biodiesel no diesel a ANP utiliza a análise por espectroscopia no infravermelho médio (FTIR) que necessita de várias amostras, além de necessitar de uma calibração complexa que não é realizada por diversas instituições de pesquisa.

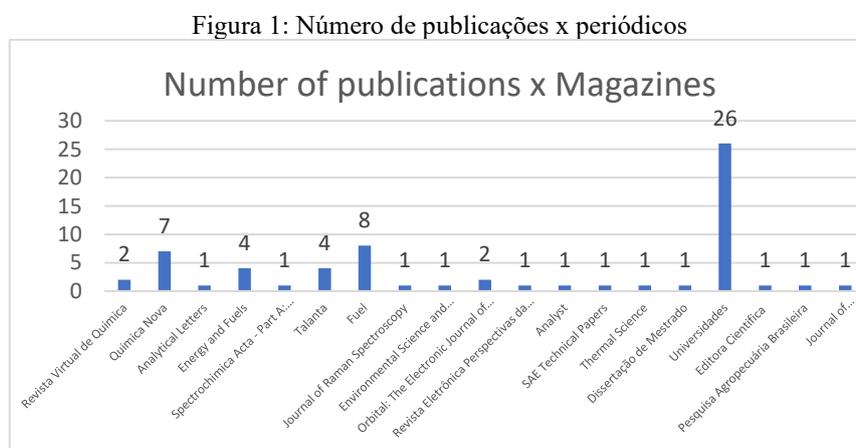
O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de fontes renováveis de óleos vegetais ou gorduras animais, como óleo de soja, óleo de palma, óleo de girassol, gordura animal, entre outros. O biodiesel pode ser utilizado em motores diesel como substituto total ou parcial do diesel convencional derivado do petróleo, oferecendo significativos benefícios ambientais e econômicos. Entre os tipos de biodiesel temos o Óleo Vegetal Hidrotratado (HVO), também chamado de diesel verde ou diesel renovável, que possui uma composição química semelhante ao diesel de origem fóssil, mas vem de matéria-prima renovável, sua composição é semelhante ao diesel derivado do petróleo e pode ser misturado ao diesel mineral em qualquer proporção, incluindo substituição integral (Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - 2022).

O uso de biocombustíveis é extremamente aplicável devido à sua contribuição para a preservação do meio ambiente, contribuindo para a redução da poluição ambiental, sendo também uma opção de energia renovável para substituir ou mitigar o mercado de derivados de petróleo no futuro. Em relação às misturas de combustível de teor renovável e diesel existem técnicas analíticas específicas utilizadas para determinar o teor de biodiesel em misturas com diesel convencional. Essas técnicas são importantes para garantir que a mistura de biodiesel e diesel convencional atenda aos padrões de qualidade estabelecidos e para evitar problemas de desempenho ou danos ao motor. O objetivo deste trabalho foi identificar e avaliar as técnicas que são utilizadas para determinar o percentual de conteúdo renovável presente no óleo diesel de origem fóssil.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada por meio de uma revisão sistemática de publicações nacionais e internacionais que estudam as técnicas utilizadas para determinar o teor de conteúdos renováveis presentes no óleo diesel, no período de 2008 a 2023. Todas as pesquisas foram realizadas em sites de referência com estudos consolidados. Periódicos e repositórios internacionais e nacionais apresentaram os estudos sobre as técnicas de determinação do teor de conteúdo renovável presente no óleo diesel.

A revisão sistemática caracteriza-se como uma investigação em que o foco dos estudos se baseia no resgate e análise criteriosa de produções acadêmicas já publicadas sobre o tema a ser pesquisado. Sendo que esses estudos têm importância em testar hipóteses visando o levantamento, análise, avaliação e compreender um determinado fenômeno estudado, além de sistematizar e sintetizar as pesquisas já realizadas na área estudada (Donato et al, 2019). Nesse processo de revisão sistemática, utilizamos as bases de dados Mendeley, Google Scholar e Dimensios para levantamento dos artigos a serem estudados, em seguida sua seleção foi feita através do fator de impacto da revista, também foram organizados em grupos considerando o ano de publicação no período de 2008 a 2023. Após a coleta de dados e seleção do material, foram mantidos sessenta e cinco artigos, todos pesquisados com os descritores "predição de conteúdo renovável em diesel", "biodiesel em diesel", "técnicas de predição de biodiesel", "predição de HVO em diesel", "técnicas de predição de HVO".



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

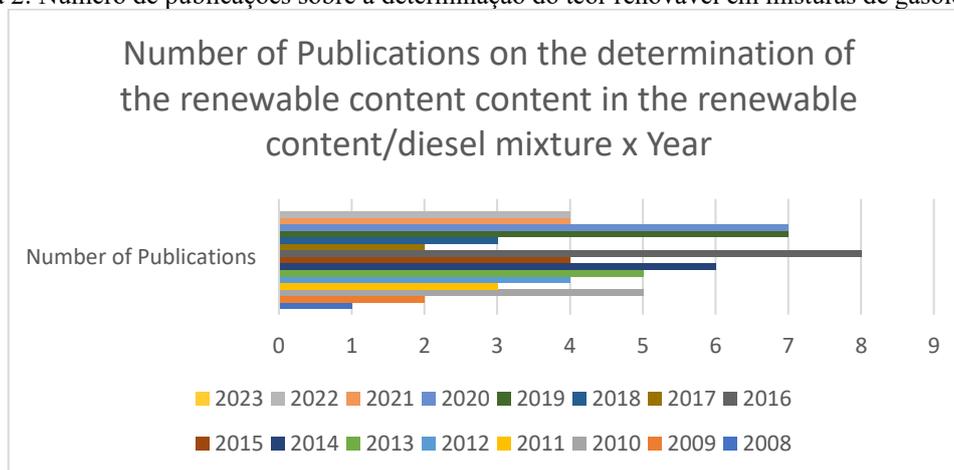
Na Figura 1 temos a relação entre o número de publicações por periódicos, nota-se que as universidades publicam elevada quantidade de artigos sobre o tema. A revista Fuel publicou muitos artigos sobre as técnicas analíticas utilizadas para determinar o teor de conteúdos renováveis presentes no diesel.

3 RESULTADOS

As pesquisas e estudos realizados com as técnicas de determinação do teor de conteúdo renovável presente no óleo diesel têm mostrado grande importância devido ao uso de conteúdo renovável em combustíveis fósseis e a determinação deste teor é muito importante na qualidade das misturas. Os artigos selecionados para este estudo apresentam expressamente em seus resumos a discussão sobre essas técnicas utilizadas para determinar o teor de conteúdo renovável no diesel.

Neste artigo, serão apresentados os dados coletados a partir de um levantamento nas bases de dados e repositórios que contêm esses estudos, apresentados por meio de um estudo bibliográfico. Uma das descobertas mais importantes foi o fato de que um grande número de estudos foi realizado em universidades. A evolução da pesquisa no período selecionado pode ser entendida a partir do gráfico a seguir:

Figura 2: Número de publicações sobre a determinação do teor renovável em misturas de gasóleo x ano



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

De acordo com a análise da figura 2, temos que no ano de 2016 foi publicado o maior número de artigos sobre o tema e nota-se que no ano de 2022 quatro artigos foram selecionados para este estudo mostrando que há necessidade de aumentar as pesquisas sobre o tema que é de grande importância para o futuro energético do mundo. A literatura científica apresenta relatos sobre o uso da espectroscopia no infravermelho (IR) para monitorar a transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol, determinando a taxa de conversão desta reação. Como o diesel e o biodiesel têm funções químicas diferentes, os espectros IR desses combustíveis contêm bandas específicas. Esta técnica também pode ser utilizada para quantificar a porcentagem de biodiesel presente nas misturas /biodiesel:diesel. (Guarieiro, 2008)

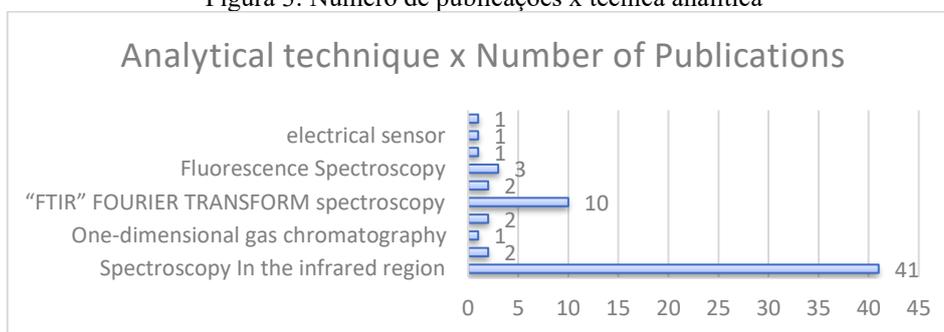
Foram pesquisados artigos que contemplam outras técnicas para a quantificação do teor de biodiesel presente no diesel, dentre elas temos, a espectroscopia Raman que é utilizada como ferramenta para classificar misturas de combustíveis e quantificar os teores de biodiesel e para

identificar e quantificar as misturas de diesel e biodiesel, sendo realizada a análise através de espectroscopia Raman baseada em regressão de mínimos quadrados parciais (PLS). Neste método, o biodiesel apresenta principalmente três regiões Raman características correspondentes à espectroscopia do diesel. (Liu *et al.*, 2019)

No que diz respeito à determinação do teor de HVO na mistura HVO/diesel, sabe-se que é uma função muito difícil, porque ao misturar os dois combustíveis obtemos como resultado uma mistura de hidrocarbonetos iguais ou muito semelhantes. Métodos analíticos comuns, como a espectroscopia de região do infravermelho, não realizam a diferenciação exata de hidrocarbonetos pertencentes ao HVO de hidrocarbonetos pertencentes a combustíveis fósseis. (Vrtiska et al , 2016)

As técnicas são baseadas na medição de C14 (carbono 14) e possuem dois grupos principais que são: espectrometria de massas aceleradora (AMS) e contagem de cintilação líquida (LSC), porém estes métodos possuem uma boa acurácia, mas demandam tempo e custo. (VRTIŠKA et al , 2016). A espectroscopia FTIR juntamente com o uso de técnicas quimiométricas que são regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) e regressão de componentes principais (PCR) estão sendo usadas para determinar o teor de HVO em HVO/diesel e também podem ser usadas na quantificação de biodiesel FAME em diesel. (Santos et al,2022)

Figura 3: Número de publicações x técnica analítica



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A Figura 3 mostra que a técnica com maior utilização para quantificar o teor de conteúdo renovável presente no diesel é a Espectroscopia na região do infravermelho, pois é utilizada na análise de misturas de biodiesel FAME e diesel que possuem componentes químicos diferentes. Outra técnica amplamente utilizada é a espectroscopia "FTIR" FOURIER TRANSFORM que pode ser utilizada tanto para a determinação do teor de biodiesel FAME presente no diesel quanto para a determinação do teor de óleo vegetal hidrotratado presente no diesel. Os resultados que serão expostos, por meio da tabela 1, referem-se às técnicas atualmente utilizadas para identificar o teor de conteúdo renovável presente no diesel e que foram identificadas na revisão sistemática.

Tabela 1. Comparação entre as técnicas utilizadas para determinar o teor de conteúdo renovável presente no Diesel

Mistura de Combustível	Técnica Utilizada	Avaliação da Técnica _ Utilizada
HVO / DIESEL	Medição da quantidade de radiocarbono C14	Precisão relativamente boa, mas eles são muito demorados e caros
HVO / DIESEL BIODIESEL / DIESEL	TRANSFORMADA DE FOURIER espectroscopia "FTIR" associada ao uso de técnicas quimiométricas	Melhor capacidade preditiva de todas. O erro máximo da previsão do teor de HVO não excedeu 0,25% em peso
BIODIESEL / DIESEL	Espectroscopia de infravermelho (IR)	A espectroscopia na região do infravermelho médio é uma técnica adequada para a quantificação de biodiesel em misturas de diesel, porque a função carbonílica dos ésteres metílicos ou etílicos do biodiesel é única, banda fina e absorve em uma região distinta do espectro infravermelho do diesel (Dantas,2019)
BIODIESEL / DIESEL	Espectroscopia Raman baseada em regressão de mínimos quadrados parciais (PLS)	A espectroscopia Raman combinada com PCA e PLS pode identificar e quantificar combustíveis e biocombustíveis
BIODIESEL / DIESEL	TESTE COLORIMÉTRICO	Aplicando-se o teste t de Student, concluiu-se que os métodos podem ser considerados estatisticamente equivalentes. Portanto, confirmou-se que o ensaio colorimétrico para ácido hidroxâmico é adequado para detectar e quantificar o teor de biodiesel em misturas de biodiesel/diesel e também pode ser facilmente adaptado para análise de campo.
BIODIESEL / DIESEL	Espectrofluorimetria total 3D em combinação com Análise de Componentes Principais (ACP)	Com o uso da Espectroscopia de Fluorescência Total em conjunto com a PCA pode-se determinar a adulteração do diesel por altas quantidades de biodiesel

<p>BIODIESEL / DIESEL</p>	<p>Cromatografia</p>	<p>Esse método foi validado e mostrou seletividade; linearidade adequada ($r > 0,99$) sem ausência de ajuste e heterocedasticidade; valores adequados segundo a MAPA de precisão intermediária e repetibilidade (menor que 5,0 e 4,8, respectivamente), de erro avaliado intradia e interdía (menor que 4,8 e 4,9, respectivamente) de limites de quantificação (52,62 $\mu\text{g/g}$) e detecção (15,95 $\mu\text{g/g}$); e robustez. 100 destas amostras de óleo diesel (18 não conformes e 82 conformes). (Brouck, 2012)</p>
----------------------------------	----------------------	--

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que as técnicas utilizadas para determinar o teor de conteúdo renovável presente no diesel são definidas basicamente para diferenciação entre diesel e biodiesel FAME, pois neste caso há uma mistura entre hidrocarbonetos e a função carbonila dos ésteres metílicos ou etílicos do biodiesel que é uma banda única. Em relação à diferenciação entre HVO e diesel é utilizada a medição da quantidade de radiocarbono C14 na amostra através da contagem de cintilação líquida ou acelerador de espectrometria de massas (AMS) que apresentam bons resultados, mas apresentam desvantagens em relação ao alto tempo utilizado para a realização dos ensaios e ao alto custo de análise de uma amostra. Analisando a tabela temos que a espectroscopia FTIR juntamente com o uso de técnicas quimiométricas tem sido um processo com alto potencial para ser o mais aplicado na quantificação dos teores de conteúdo renovável presentes no diesel, pois este processo possui um menor custo por amostra, além de haver uma redução no tempo de realização dos ensaios e ser reduzida a quantidade de amostra a ser utilizada nos ensaios.

A cromatografia gasosa unidimensional é utilizada basicamente quando há misturas de biodiesel FAME com diesel porque são formadas misturas entre hidrocarbonetos e a função carbonílica dos ésteres metílicos ou etílicos do biodiesel e que na cromatografia pelo processo de separação dos componentes são mais evidentes pela diferença desses elementos. (Brouck, 2012)

4 PRINCIPAIS CONCLUSÕES

A revisão sistemática realizada para determinar as técnicas que estão sendo utilizadas para determinar o teor de conteúdo renovável presente no diesel foi muito importante, pois através desta investigação encontramos os artigos que tratavam disso sendo possível, assim, trazer os métodos mais utilizados atualmente e poder verificar na literatura como essas pesquisas são encontradas. Verificou-se neste estudo que a técnica analítica envolvendo a Espectroscopia na região do infravermelho é a mais utilizada na análise de blendas de biodiesel FAME e diesel. Em relação à determinação do teor de HVO no diesel observou-se que a espectrometria de massas com aceleradores é a mais utilizada, pois possui menor tempo no preparo das amostras e requer um número menor de amostras, mas verificou-se que como o custo e o tempo necessários para os ensaios são elevados, ficou evidente que



a técnica de espectroscopia FTIR combinada com o uso de técnicas quimiométricas começa a ser amplamente utilizada. Porque a eficiência nos resultados é excelente e o custo comparado a outras técnicas é bem menor. O que faz deste trabalho, entre outros, um diferencial.



REFERÊNCIAS

Brouck, D. M. D. (2012). Determination of biodiesel adulteration, by vegetable oils, through high performance liquid chromatography. TCC (Graduação)-Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Dantas, M.S.G. (2019). Obtaining and characterizing biodiesel from bovine tallow by fourier transform infrared (FTIR). 59TH BRAZILIAN CONGRESS OF CHEMISTRY

Donato, H; Donato, M.(2019). Steps to conduct a systematic review. Acta medica portuguesa , v. 32, n. 3, 227-235.

Empresa de Pesquisa Energetica (2022). Renewable fuels for use in Diesel cycle engines, available at https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-467/NT_Combustiveis_renovaveis_em_%20motores_ciclo_Diesel.pdf.

Empresa Brasileira de Petróleo e Gás (2022), What is green diesel or renewable diesel?, available at: <https://www.ibp.org.br/noticias/o-que-e-diesel-verde-ou-diesel-renovavel/>

GUARIEIRO, L.L.N. et al.(2008). Analytical methodology for quantifying biodiesel content in biodiesel: diesel blend by infrared spectroscopy. New Chemistry , vol. 31, 421-426.

Liu Z. et al.(2019). Raman spectroscopy for the discrimination and quantification of fuel blends. Journal of Raman Spectroscopy, v. 50, n. 7, 1008-1014.

Santos, F.S., Moret, M.A., Guarieiro, L.L.N. (2022). Techniques Used for Determining the Hydrotreated Vegetable Oil Presence in Diesel. *JOURNAL OF BIOENGINEERING, TECHNOLOGIES AND HEALTH*, 5(4), 341-345.

Vrtiska, D.; Šimacek, P. (2016). Prediction of HVO content in HVO/diesel blends using FTIR and chemometric methods. Fuel , v. 174,225-234.