



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química



ESTUDO DE DIVERSAS MISTURAS DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA E DE SEBO BOVINO

Osmar Nunes de Freitas

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Viana

Co-Orientador: Prof. Dr. Adriano Cesar Moraes Baroni

Campo Grande – 2015

Unidade XI - Instituto de Química - UFMS

Cidade Universitária, s/n. Caixa Postal 549. Telefone/Fax (67) 3345-7009 (67) 3345-7010
CEP: 79070-900 Campo Grande-MS

<http://www.ufms.br>

e-mail: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química



ESTUDO DE DIVERSAS MISTURAS DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA E DE SEBO BOVINO

Osmar Nunes de Freitas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química)

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Viana

Co - Orientador: Prof. Dr. Adriano Cesar Moraes Baroni

Campo Grande – 2015

Unidade XI - Instituto de Química - UFMS

Cidade Universitária, s/n. Caixa Postal 549. Telefone/Fax (67) 3345-7009 (67) 3345-7010
CEP: 79070-900 Campo Grande-MS

<http://www.ufms.br>

e-mail: pgquimica.propp@ufms.br

DEDICATÓRIA

A minha amada Esposa Cassia por todo seu amor, carinho e apoio!!!

A meu pai (*in memoriam*) que foi meu grande incentivador a estudar!

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao Senhor meu Deus pela vida, saúde e graça constantes.
- ✓ A minha esposa por acreditar junto comigo neste projeto.
- ✓ Ao professor Luiz Henrique Viana, por acreditar em mim e aceitar me orientar.
- ✓ Ao professor Adriano Cesar Moraes Baroni, por aceitar fazer parte deste projeto e aceitar me co-orientar.
- ✓ Aos companheiros de Laboratório, Rafael, Joyce, Francisco (Chicão), Sandra, Marcelo, Leandro, Érico e Maxwell, por toda amizade, apoio, ensinamentos e companheirismo dentro e fora do Laboratório.
- ✓ À técnica do laboratório de RMN, Edilene, pelos espectros de RMN, arquivos e ensinamentos sobre a técnica.
- ✓ Ao técnico do laboratório de IR, Luis Leonardo, pelos espectros de IR, arquivos e ensinamentos sobre a técnica.
- ✓ Ao técnico de TI, Leopoldo por todo suporte com sistemas e ensinamento.
- ✓ Aos professores participantes da banca examinadora que, gentilmente, aceitaram participar da avaliação deste trabalho.
- ✓ Aos meus familiares pelo apoio e carinho.
- ✓ Aos meus amigos pela amizade, força e incentivo, especialmente ao Douglas Proença e Marcelo Marques.
- ✓ Aos professores, técnicos e funcionários do Instituto de Química/UFMS que contribuíram direta ou indiretamente não somente para a realização deste trabalho, mas também na construção da minha formação.
- ✓ Ao CNPQ pela bolsa concedida.

Bem-aventurado o homem que não anda segundo o conselho dos ímpios, nem se detém no caminho dos pecadores, nem se assenta na roda dos escarnecedores. Antes tem o seu prazer na lei do Senhor, e na sua lei medita de dia e de noite. Pois será como a árvore plantada junto a ribeiros de águas, a qual dá o seu fruto no seu tempo; as suas folhas não cairão, e tudo quanto fizer prosperará.

[Salmos 1:1-3](#)

Freitas, Osmar N., Estudo de Diversas Misturas de Biodiesel de Óleo de Soja e de Sebo Bovino, Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - Campo Grande, 25 de Fevereiro de 2015.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar diversas misturas de biodiesel metílico de óleo de soja (BOS) e biodiesel metílico de sebo bovino (BSB), quanto ao comportamento da estabilidade oxidativa e do ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF). As matérias primas para obtenção do biodiesel foram adquiridas e tiveram as propriedades físicas e químicas avaliadas: foram analisados os índices de acidez, teor de água, massa específica a 20°C, índice de iodo e composição química. Os biodieseis foram sintetizados via transesterificação alcalina em uma etapa. Para o BOS foram utilizados na razão molar 1:6 (n/n) óleo/álcool, 1,0% (m/m) de NaOH como catalisador, 40°C e tempo de reação 40 min. Para o BSB foram utilizados na razão molar 1:6 (n/n) sebo/álcool, 0,5% (m/m) de NaOH como catalisador, 85°C e tempo de reação 1,0 hora. O BOS mostrou alta resistência a cristalização e baixa estabilidade oxidativa, e o BSB teve baixa resistência a cristalização e alta estabilidade oxidativa. Os fatos de BOS ser pouco resistente a oxidação e de BSB possuir alto PEFF são associados às suas composições químicas, sendo que BOS tem composição predominante de ésteres insaturados e BSB de ésteres saturados e de cadeia carbônica um pouco menor. As misturas partiram de 10% de BSB e 90% de BOS e foi aumentando 5% até o percentual de 50% de cada biodiesel. As misturas com 45% e 50% de BSB tiveram a estabilidade oxidativa acima do valor mínimo exigido por lei, e todas as misturas tiveram o valor do PEFF dentro dos valores legais.

Palavras Chave: Biodiesel, Estabilidade Oxidativa, Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.

Freitas, Osmar N., Study Several Biodiesel Blends Soy Oil and Tallow Beef, Dissertation (MSc in Chemistry) - Graduate Program in Chemistry, Federal University of Mato Grosso do Sul - Campo Grande, February 25th, 2014.

ABSTRACT

This work aimed to study various mixtures of methyl biofuel soybean oil (BOS) and methyl biofuel beef tallow (BSB), the behavior of oxidative stability and filter plugging point at low temperature (CFPP). The raw materials do synthesized the biofuel were obtained and them physical and chemical properties were measured: the acid values, water content, density at 20 °C, iodine value and chemical composition were analyzed. The biofuels were synthesized by via alkaline transesterification in one step. The BOS had been used in the molar ratio 1:6 (n/n) oil / alcohol, 1.0% (w/w) NaOH as catalyst, 40 °C and reaction time 40 min. For BSB was used in the molar ratio 1:6 (n/n) tallow/alcohol 0.5% (w/w) NaOH as catalyst 85°C and 1.0 hours reaction time. BOS showed high resistance to crystallization and low oxidative stability, the BSB had low resistance to crystallization and high oxidative stability. The lower resistant to oxidation by BOS and the higher PEFf by the BSB are associated to their chemical compositions, the BOS composition is predominant of unsaturated esters and the is BSB saturated esters and carbon chain a little smaller. Mixtures ranged from 10% BSB and 90% BOS and was increasing from 5% to 50% the percentage of BSB in each blend. The mixtures with 45% and 50% of BSB showed the oxidative stability above the minimum value required by law, and all blends had the value of CFPP in accordance with ANP rules.

Key words: biofuel, oxidative stability, filter plugging point at low temperature.

Índice de tabelas

Tabela 1: Matriz Energética Brasileira por Setor, nos últimos 10 anos.....	7
Tabela 2: Parâmetros cromatográficos da análise por CG-FID.....	39
Tabela 3: Parâmetros cromatográficos para determinação do metanol.....	43
Tabela 4 - Reagentes utilizados nas reações do biodiesel.....	44
Tabela 5: Propriedades do óleo de soja e do sebo.....	50
Tabela 6: Composição Química do biodiesel óleo de Soja.....	55
Tabela 7: Composição Química do biodiesel de sebo bovino – BSB.....	56
Tabela 8: Valores de PEFF detalhado por estado e mês.....	61
Tabela 9: Parâmetros físico – químicos dos biodieseis BOS e BSB.....	62
Tabela 10: Misturas dos biodieseis de óleo de soja e sebo bovino.....	64
Tabela 11: Estabilidade Oxidativa e PEFF dos biodieseis de óleo de soja e sebo bovino.....	68

Índice de Figuras

Figura 1: Dados mundiais de consumo de Energia	5
Figura 2: Matriz Energética Brasileira 2013.....	6
Figura 3: Principais Matérias Primas para biodiesel por região.....	15
Figura 4: Principais Matérias Primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.....	15
Figura 5: Reação de Transesterificação.....	18
Figura 6 - Equação geral para esterificação ácida.....	19
Figura 7 - Esquema de funcionamento do Rancimat.....	26
Figura 8: Curva de condutividade elétrica para determinação do período de indução de Biodiesel de óleo de soja.....	27
Figura 9: Esquema Geral do Mecanismo de Autoxidação.....	30
Figura 10: Titulador Potenciométrico Automático - KEM AT-500N.....	35
Figura 11: Titulador de Karl Fischer coulométrico - MKC-610.....	36
Figura 12: Densímetro Digital da Anton Paar, modelo DMA - 4500M.....	37
Figura 13: Cromatógrafo Gasoso Varian CP – 3800.....	38
Figura 14: Equipamento Rancimat - METROHM 873.....	40
Figura 15: Equipamento para teste do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio - AFP – 101 TANAKA.....	41
Figura 16: Cromatógrafo Gasoso Shimadzu CG – 2010.....	42
Figura 17: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do Óleo de Soja.....	52
Figura 18: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do biodiesel de óleo de Soja (BOS).....	52
Figura 19: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do Sebo bovino.....	53
Figura 20: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do biodiesel do Sebo bovino (BSB).....	54
Figura 21: Cromatograma do Biodiesel de óleo de soja – BOS.....	54
Figura 22: Cromatograma do biodiesel de sebo bovino – BSB.....	56
Figura 23: Cromatograma CG-FID do BOS, Teor de metanol.....	57
Figura 24: Cromatograma CG-FID do BSB, para Teor de metanol.....	58
Figura 25: Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de óleo soja – BOS.....	59
Figura 26: Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de sebo bovino – BSB.....	60
Figura 27: Misturas de BOS e BSB.....	64

Figura 28: Gráfico da amostra M7 – 60% de BOS e 40% de BSB.....	63
Figura 29: Gráfico da amostra M8 – 55% de BOS e 45% de BSB.....	64
Figura 30: Gráfico da amostra M9 – 50% de BOS e 50% de BSB.....	64

Lista de Abreviaturas e Siglas

OIE – Oferta Interna de Energia;
BEN – Balanço Energético Nacional;
MME – Ministério de Minas e Energia;
EPE – Empresa de Pesquisa Energética;
OECD – Organização para Cooperação Econômica de Desenvolvimento
(*Organisation for Economic Cooperation and Development*);
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
MWh – Mega Watts/hora;
TJ – Tera Joule;
EUA – Estados Unidos da America;
TAG – TriAcil Glicerois;
CO₂ – Dióxido de Carbono;
CH₄ – Gás Metano;
NO₂ – Óxido Nitroso;
O₃ – Ozônio;
SO₂ – Dióxido de Enxofre;
NaOH – Hidróxido de Sódio;
ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;
PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel;
ton/há- Toneladas por hectare;
IA – Índice de Acidez;
IP – Índice de Peróxido;
UV – Ultravioleta;
IV – Infravermelho;
TI – Tempo de Indução Oxidativa;
PI – Período de Indução;
PF – Ponto de Fluidez;
P_c – Ponto de Congelamento;
PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;
M1 – Mistura 1;
M2 – Mistura 2;
M3 – Mistura 3;

M4 – Mistura 4;
M5 – Mistura 5;
M6 – Mistura 6;
M7 – Mistura 7;
M8 – Mistura 8;
M9 – Mistura 9;
BOS – Biodiesel de óleo de soja;
BSB – Biodiesel de sebo bovino;
EES – Éster Etílico de Soja;
EES – Éster Metílico de Soja;
EMP – Éster Metílico de Palma;
KOH – Hidróxido de Potássio;
KBr – Brometo de Potássio;
R% - Rendimento Percentual;
MMos – Massa do Óleo de soja;
MMbos – Massa do Biodiesel de óleo de soja;
MMsb – Massa do sebo bovino;
MMbsb – Massa do Biodiesel de sebo bovino;
AOCS – American Oil Chemists Society;
ASTM – American Society of Testing and Materials;
AOM – Active Oxygen Method;
AcOEt – Acetato de Etila;
Aprobio – Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil;
ASTM – American Society for Testing and materials;
B100 – Biodiesel no teor de 100% de pureza;
bep – barril equivalente de petróleo;
CCD – Cromatografia em Camada Delgada;
CDCl₃ – Clorofórmio Deuterado;
CH₂Cl₂ – Diclorometano;
CH₄ – Metano;
CHCl₃ – Clorofórmio;
CO₂ – Gás Carbônico;
EN – European Normalization;
GEE – Gases do efeito estufa;

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico;

Hex – Hexano;

MeOH – Metanol;

MgSO₄ – Sulfato de Magnésio;

N₂O – Óxido Nitroso;

NBR – Norma Brasileira;

PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;

PM – Peso Molecular;

PROBIODIESEL – Programa de Fomento ao Biodiesel;

PRODIESEL – Programa de Substituição do Óleo Diesel;

RANP – Resolução da Agência Nacional do Petróleo;

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13;

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio;

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;

CEDP - Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada;

rpm – rotações por minuto;

µm – Micrômetro;

µS/cm – Micro Siems por centímetro.

ÍNDICE GERAL

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Índice de tabelas.....	iii
Índice de Figuras.	iv
Índice de Abreviaturas e Siglas.	vi
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	4
2.1. Objetivo Geral	4
2.2. Objetivos Específicos.....	4
3. Fundamentação Teórica.....	5
3.1. O Setor Energético.....	5
3.1.1. Matriz Energética Mundial.....	5
3.1.2 Matriz Energética Brasileira.....	6
3.2- Biocombustíveis.....	7
3.2.1 - Etanol.....	8
3.2.2 – Biomassa e Bioetanol.....	9
3.2.3 – Biodiesel.....	12
3.2.3.1 – Regulação	13
3.2.3.2 – Matéria Prima..	14
3.2.3.3 – Transesterificação.....	17
3.2.3.4 – Esterificação Ácida..	19
3.2.3.5 – Controle de Qualidade.	20
3.3 – Características Físico – Químicas de óleos e Gorduras.....	21
3.3.1 – Índice de Acidez.....	21
3.3.2 – Teor de Água.....	22
3.3.3 – Índice de Iodo.....	23
3.3.4 – Massa Específica a 20°C.....	23
3.3.5 – Composição Química.....	23
3.4 - Estabilidade Oxidativa..	24
3.4.1 – Reações Hidrolíticas.....	28
3.4.2 – Oxidação Enzimática.....	28
3.4.3 – Fotoxidação.....	29

3.4.4 – Autoxidação.....	29
3.5– Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.....	31
3.6 – Teor de Éster e Teor de Metanol.....	31
4 - Procedimentos Experimentais.. ..	34
4.1 - Obtenção da Matéria Prima (óleo e Sebo Bovino).....	34
4.2 - Caracterização Físico–Química das Matérias Primas e dos Biodieseis....	34
4.2.1. Índice de Acidez.	34
4.2.2. Teor de Água.....	35
4.2.3. Índice de Iodo.....	36
4.2.4. Massa Específica a 20 °C.....	37
4.2.5. Composição Química de Ácidos Graxos.....	37
4.2.6. Estabilidade Oxidativa.....	39
4.2.7. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.....	40
4.2.8. Teor de Éster.....	41
4.2.8. Teor de Metanol.....	41
4.3. Produção do Biodiesel.....	43
5 – Resultados e Discussões.....	48
5.1 – Propriedades Físico-Químicas das Matérias Primas.....	48
5.1.1 – Índice de Acidez	48
5.1.2 – Teor de Água.	48
5.1.3 – Índice de Iodo	49
5.1.4 – Massa Específica 20°C.....	49
5.2- Produção de biodiesel.....	50
5.2.1- Cromatografia em Camada Delgada – CCD.....	51
5.2.2 - RMN ¹ H.....	51
5.2.3 - Teor de Éster e Metanol.....	54
5.2.4 - Estabilidade Oxidativa.....	58
5.2.5 - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio – PEFF.....	60
5.2.6 - Parâmetros físico – químicos.....	62
5.3- Estudo da Misturas.....	63
6 - Conclusões.....	69
7 – Referências.....	71
Anexo A - Resolução ANP Nº14/ 12 e Regulamento Técnico ANP Nº 4/12.....	79
Anexo B - Regulamento Técnico ANP Nº 3/14 da Resolução ANP Nº45/14.....	90

1. Introdução

A grande demanda energética do mundo é suprida principalmente pelo petróleo e seus derivados, sendo que estas fontes foram responsáveis por 81,6% de toda energia consumida no planeta em 2013, enquanto a energia de fontes renováveis supriu apenas 13,3% da oferta no mesmo ano ^[1]. A dependência energética da humanidade com o petróleo foi estabelecida pelo desenvolvimento de motores a combustão interna, que trouxe soluções a grandes problemas da humanidade e também permitiu o desenvolvimento do enorme setor das indústrias petrolíferas. Esta dependência iniciou no século XIX e permanece forte até hoje ^[2].

As principais reservas de petróleo encontram-se no Oriente Médio, em regiões politicamente instáveis, que ocasionaram diversas crises de abastecimento durante o século XX e neste início de século, fazendo o preço do produto oscilar constantemente.

A energia obtida a partir do petróleo não é limpa. Este combustível é um grande emissor de gás carbônico (CO_2), metano (CH_4), óxidos de nitrogênio (NO_x) e enxofre (SO_x), gases estes que são contribuintes ao efeito estufa e por sua vez associados a drásticas mudanças climáticas e aquecimento do planeta. Além disso, o petróleo não é renovável, ou seja, é um combustível de natureza finita, com as reservas conhecidas e estimadas, supostamente podendo acabar entre 2050 a 2080, segundo apontam agências especializadas como a Agência Internacional de Energia (IEA) ^[2-5].

O desenvolvimento econômico, industrial, o avanço da agricultura, a melhora na qualidade de vida em diversos países e a globalização da economia, vem aumentando a demanda por energia, que cresce a cada ano. A produção e o consumo de energia no planeta mais que dobrou em quarenta anos, passando de 6109×10^6 toneladas equivalentes de petróleo (TEP) em 1973 para 13113×10^6 TEP em 2011 ^[1].

O grande consumo de combustíveis fósseis, aumentou muito a poluição atmosférica devido a emissão de gases poluentes, isto prejudica a saúde da população e afeta o meio ambiente. Diversas mudanças climáticas como excesso de chuva em alguns lugares, seca e desertificação em outros, aumento da temperatura média global, derretimento de geleiras polares e

aumento do nível dos oceanos são associados ao uso de combustíveis fósseis ^[5].

A conscientização ambiental da população e a necessidade de diminuir as emissões de gases que contribuem para o efeito estufa fez diversos países optarem por direcionar suas políticas energéticas para fontes alternativas, se tornando menos dependentes de países produtores de petróleo. A pesquisa gerou grande desenvolvimento científico e tecnológico, possibilitando iniciarmos a migração para uma economia sustentável e mais limpa, obtendo energia a partir fontes renováveis.

Tem se destacado pesquisas que obtém energia geotérmica, marítima, eólica, solar, a partir de biomassa, e os biocombustíveis, etanol e biodiesel, que são combustíveis líquidos, justamente os quais tiveram maior aumento na demanda ^[6 – 10].

O biodiesel começou a ganhar destaque no fim da década de 90 e início dos anos 2000. O uso de biodiesel contribui para a segurança energética, leva desenvolvimento a regiões necessitadas, cria um novo mercado e diminui a emissão de gases que contribuem para o efeito estufa uma vez que o biodiesel é menos poluente. O biodiesel alcançou destaque em vários países nas últimas décadas ^[11, 12].

O biodiesel é um combustível renovável e limpo, formado por ésteres alquílicos, obtidos pela transesterificação e/ou esterificação de ácidos graxos, provenientes de óleos vegetais ou gordura animal. O biodiesel foi desenvolvido para ser usado em motores a ciclo diesel com ignição por compressão, misturados ao óleo diesel mineral em diversas proporções ou puro. Vários óleos ou gorduras podem ser usados na produção de biodiesel ^[3].

O biodiesel apresenta vantagens em relação ao diesel do petróleo, é menos poluente, por não possuir enxofre (S) e nem compostos aromáticos, tem maiores índice de cetano, ponto de fulgor e lubricidade. A Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), é o órgão que regula todo o setor dos combustíveis no Brasil.

As duas principais fontes utilizadas no país para produção de biodiesel são o óleo de soja e o sebo bovino que juntos correspondem a mais de 95% de

todo o biodiesel produzido no país, o biodiesel de soja participa com 73,92% e o de sebo com 21,21%. No entanto, cada um destes biodieseis tem uma dificuldade técnica, por exemplo o de soja possui baixa estabilidade oxidativa e o de sebo alto Ponto de Entupimento de Filtro a Frio - PEF. Por outro lado, entre as diversas vantagens técnicas que cada um apresenta, podemos destacar o baixo PEF para biodiesel de óleo de soja, e a alta estabilidade oxidativa do biodiesel de sebo bovino.

2- Objetivos

2.1- Objetivo Geral

Avaliar as misturas de biodiesel metílico de óleo de soja (BOS) com biodiesel metílico de sebo bovino (BSB), em diversas proporções.

2.2- Objetivos Específicos

- Caracterizar o óleo de soja e o sebo bovino para produção de biodiesel.
- Avaliar os biodieseis obtidos segundo o Regulamento Técnico ANP Nº4/2012 (em anexo).
- Avaliar a estabilidade oxidativa e o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio dos biodieseis puros obtidos.
- Avaliar o comportamento quanto a estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio de misturas entre BOS e BSB.

3- Fundamentação Teórica

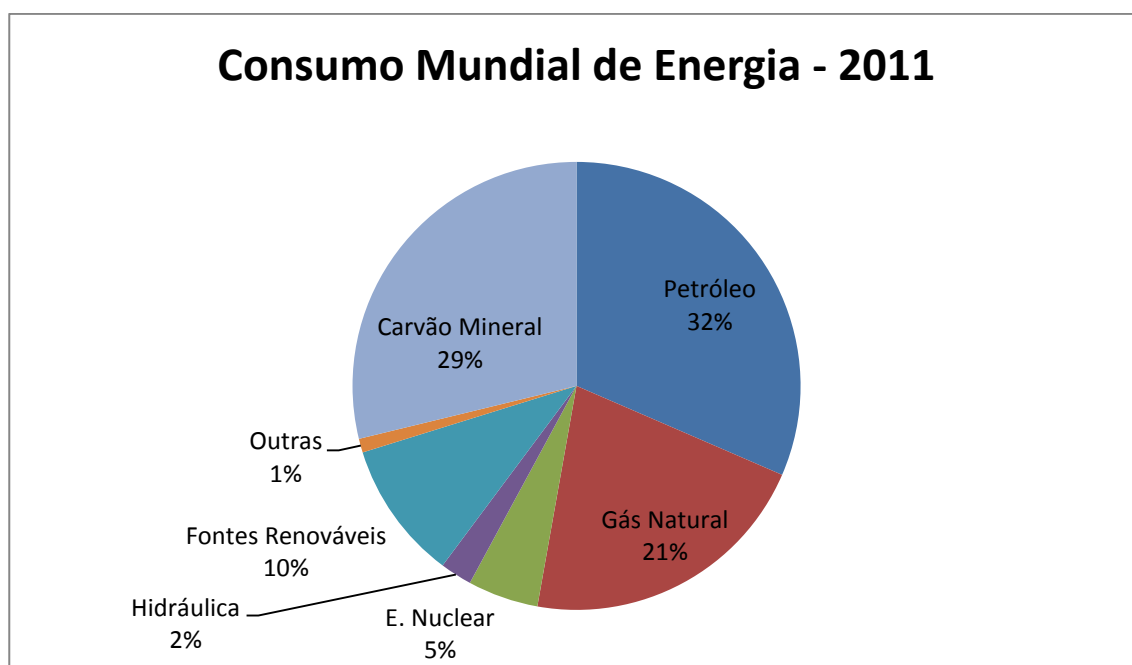
3.1 O Setor Energético

A partir da revolução industrial o setor energético mundial se tornou muito dependente do petróleo e seus derivados, antes disso, as principais fontes energéticas eram lenha, gordura animal como óleo de baleia e óleos vegetais.

3.1.1 Matriz Energética Mundial

No Balanço Energético Nacional (BEN) de 2014, em seu anexo III, divulgado pelo Ministério de Minas e Energia (MME), através da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) pode-se verificar que a matriz energética mundial esta alicerçada no petróleo e seus derivados, correspondendo a 81,6% do total de energia consumida no mundo em 2013, com 31,5% correspondendo ao petróleo (gasolina, diesel, querosene, etc), 28,8% ao carvão mineral e 21,3% ao gás natural, conforme mostra a figura 1^[1].

Figura 1: Dados mundiais de consumo de Energia

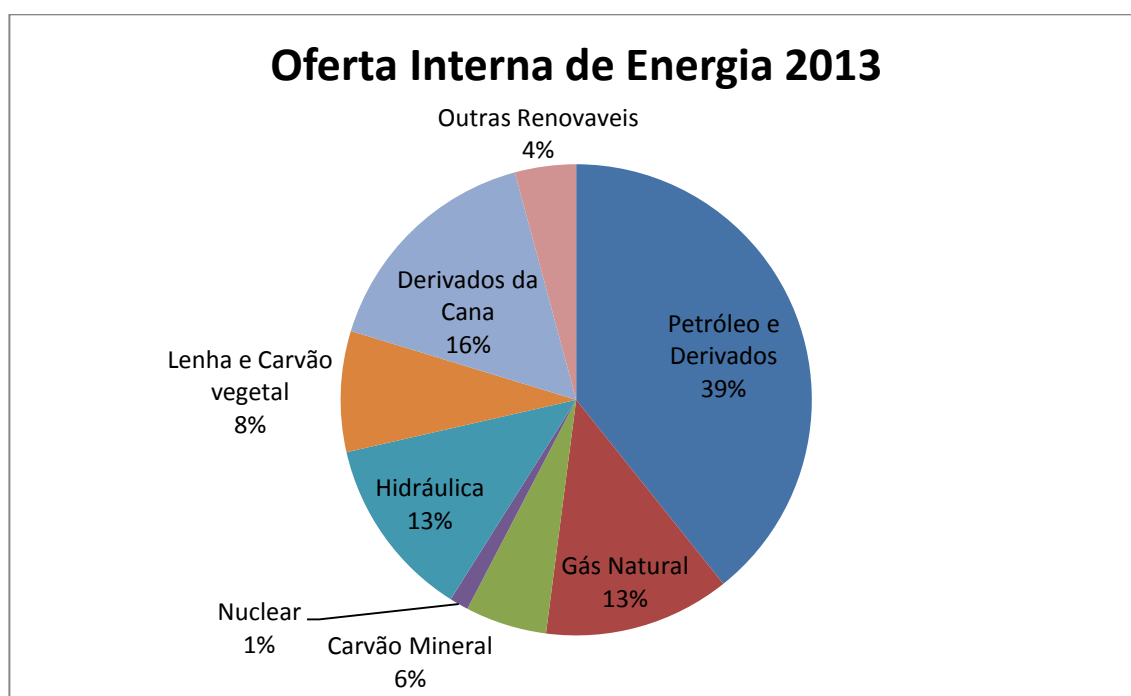


Fonte – Balanço Energético Nacional, pg 184 – Disponível em mme.gov.br

3.1.2 Matriz Energética Brasileira

A situação da matriz energética brasileira é bastante diferente da matriz mundial, no Brasil a energia hidrelétrica desempenha um importante papel, com 12,5% da matriz nacional frente os 2,3% da matriz mundial. O outro destaque importante na matriz energética nacional é a porção de energia de fontes renováveis com 41%, frente a apenas 13,3% da matriz mundial, conforme mostra a figura 2 e tabela 1^[1].

Figura 2: Matriz Energética Brasileira 2013



Fonte – Balanço Energético Nacional, pg 23 – Disponível em mme.gov.br

Embora a matriz energética brasileira apresente ótimo percentual de energia renovável em relação a matriz energética mundial, é preciso avançar mais, pois somente no ano de 2013 foram lançados na atmosfera, através do uso de combustíveis, 549 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente, um aumento de 6,9% em relação ao ano de 2012 ^[2].

Tabela 1: Matriz Energética Brasileira por Setor, nos últimos 10 anos.

Fontes	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Energia não Renovável	56,0%	55,3%	54,8%	53,9%	53,9%	52,7%	54,9%	56,0%	57,7%	59,0%
Petróleo e derivados	39,3%	38,8%	37,9%	37,5%	36,7%	37,9%	37,8%	38,6%	39,3%	39,3%
Gás Natural	8,9%	9,4%	9,6%	9,3%	10,3%	8,8%	10,2%	10,2%	11,5%	12,8%
Carvão Mineral e Coque	6,3%	6,0%	5,7%	5,7%	6,5%	4,6%	5,4%	5,7%	5,4%	5,6%
Nuclear	1,5%	1,2%	1,6%	1,4%	1,5%	1,4%	1,4%	1,5%	1,5%	1,3%
Energia Renovável	44,0%	44,7%	45,2%	46,1%	46,1%	47,3%	45,1%	44,0%	42,3%	41,0%
Hidráulica	14,5%	14,9%	14,9%	14,9%	14,1%	15,2%	14,0%	14,7%	13,8%	12,5%
Lenha e Carvão vegetal	56%	56%	56%	56%	56%	56%	56%	56%	56%	56%
Derivados da Cana	13,2%	13,1%	12,7%	12,0%	11,6%	10,1%	9,7%	9,5%	9,1%	8,3%
Outras renováveis	2,8%	2,9%	3,0%	3,2%	3,4%	3,9%	3,9%	4,1%	4,0%	4,2%
Total	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%

Fonte – Balanço Energético Nacional, pg 23, adaptados – Disponível em mme.gov.br

3.2 – Biocombustíveis

A bioenergia, pode ser definida como toda e qualquer forma de energia associada a formas de energia química acumulada mediante processos fotossintéticos recentes. Denomina-se biomassa os recursos naturais que dispõem de bioenergia e que podem ser processados para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. Portanto, seriam exemplos de fontes de bioenergia a lenha e os resíduos de serrarias, o carvão vegetal, o biogás resultante da decomposição anaeróbia de lixo orgânico e outros resíduos agropecuários, bem como os biocombustíveis líquidos, como o bioetanol e o biodiesel, e a bioeletricidade, gerada pela queima de combustíveis como o bagaço e a lenha ^[13, 14].

Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia ^[17].

No Brasil dois biocombustíveis se destacam, o etanol e o biodiesel. O etanol no país tem ampla cadeia produtiva instalada, uma firme rede de distribuição e a indústria automobilística já adaptada ^[15-17]. Atualmente o setor automobilístico produz automóveis em série que operam tanto com a gasolina quanto com o etanol. A cadeia econômica do etanol representa um segmento importante da economia brasileira, e está em expansão onde a produção anual saltou de aproximadamente 14,5 milhões de m³ em 2003 para 23,5 milhões de m³ em 2012 ^[18 - 22]. O biodiesel é outro biocombustível que alcançou destaque nos últimos anos no Brasil e no mundo. O biodiesel é um biocombustível formado por ésteres de ácidos graxos, obtidos através de reação de transesterificação de óleos e gorduras ^[17]. Neste tópico falaremos dos dois biocombustíveis separadamente, o etanol primeiramente e em seguida o biodiesel. Além destes falaremos brevemente sobre a biomassa e o bioetanol.

3.2.1 – Etanol

Etanol ou Álcool Etílico, é o combustível obtido a partir da fermentação do caldo da cana de açúcar, ou de outras fontes, como milho, bagaço de cana e outros. No Brasil a quase totalidade do etanol produzido é proveniente da cana de açúcar, portanto, quando mencionado apenas etanol, refere-se a este tipo de álcool. O setor sucroenergético no Brasil possui uma ampla rede de produção, distribuição e comercialização instalada, operando e em crescimento ^[23].

A cultura da cana de açúcar se desenvolveu com o Brasil, há relatos de cultivo de cana de açúcar datados de 1532, bem no início de nossa história. A cultura cresceu com o país e no século XIX comandou um ciclo econômico da nação. A partir da década de 70 no Brasil houve um salto tecnológico desta cultura com desenvolvimento de novas variedades de cana-de-açúcar mais produtivas ^[24].

A produção de etanol no país foi alavancada a partir de 1975, com o Programa Nacional do Álcool, chamado PRÓ – ÁLCOOL, que foi um programa lançado por nosso governo, com a finalidade de desenvolver um substituto

para a gasolina, que na época devido a uma crise geopolítica vinha sofrendo consecutivas altas. O programa buscava desenvolver a cadeia sucroalcooleira. Durante a década de 80 a grande maioria dos carros comercializados no Brasil eram a álcool, e ao final desta década, com a queda no preço do petróleo a produção e o consumo de carros a álcool no país caíram drasticamente. No início dos anos 2000 com a chegada da tecnologia flex (os carros podem ser abastecidos com álcool ou gasolina), o setor sucroalcooleiro recebeu um novo impulso, e atualmente a maioria absoluta dos carros de passeio produzidos e comercializados no país são equipados com motor flex ^[25, 26].

Quanto a produção o Brasil sempre figurou entre os maiores produtores Mundiais de cana de açúcar e seus derivados. Atualmente há no país 383 plantas de produção de etanol em operação, com capacidade instalada de produção de 7,4 bilhões L/dia. A maior produção esta concentrada na região centro sul, que compreende os estados de São Paulo, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Paraná. O estado de São Paulo é o principal produtor do país com aproximadamente 51%, e consecutivamente é o estado que concentra o maior numero de usinas. Em Mato Grosso do Sul há 23 usinas operando, e o estado participa com 8,6% de etanol hidratado e 6,4% de etanol anidro. A produtividade dos canaviais brasileiros é de aproximadamente 75 ton/há ^[22, 23].

A produção de etanol no Brasil em 2013 apresentou uma alta de 17,6% em relação a 2012, com produção de 26,6 milhões de m³, sendo que deste montante 15,6 milhões correspondem a etanol hidratado e 12,0 milhões de etanol anidro, que é adicionado a gasolina para formar a gasolina tipo “C” ^[1].

3.2.2 – Biomassa e Bioetanol

Biomassa é o nome dado a toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal, rica em celulose, amido ou açúcares, que pode ser utilizada como fonte primária de energia. A biomassa é uma forma indireta de aproveitamento da luz solar, pois as plantas através da fotossíntese convertem a energia solar em energia química, ou seja, em biomassa. Que pode ser utilizada diretamente

quando a biomassa é um vegetal ou resíduo deste, ou indiretamente quando a biomassa em questão for um resíduo de origem animal. A biomassa vem sendo utilizada pelo homem desde os primórdios da humanidade. Inicialmente era utilizada para aquecimento, iluminação e cocção, posteriormente passou a ser utilizada na indústria cerâmica e metalúrgica, quando se estabeleceu uma importante demanda energética até os dias atuais. Outra aplicação de biomassa era a utilização de gorduras para a iluminação em lamparinas e candeias desde a antiguidade e que durou até o início do século passado ^[17].

Os principais exemplos de biomassa são: a lenha e seus derivados como pó de serra, bagaço de cana de açúcar e os demais derivados (etanol e vinhaça), resíduos agrícolas e urbanos: casca de arroz, cascas de castanhas, coco-da-baía, coco de babaçu e dendê, cascas de laranjas, resíduos da silvicultura, esterco (bovino, suíno, caprino e avícola), resíduos sólidos urbanos (RSU); e oleaginosas (amendoim, babaçu, coco-da-baía, dendê, girassol, mamona, soja)^[13, 14].

A biomassa é uma fonte de energia primária que poder ser utilizada diretamente para ser queimada em caldeiras, fornos, etc. Porém, diversos estudos têm sido realizados para diminuir os impactos sócios ambientais da utilização da biomassa e também melhorar a eficiência da sua utilização, como a gaseificação, a pirolise e estudos que produzem combustíveis líquidos como o bioetanol e o biodiesel a partir da biomassa ^[14].

Atualmente um emprego de biomassa que ganhou bastante destaque e se apresenta como uma importante alternativa energética para o Brasil é a utilização do bagaço de cana de açúcar para cogeração de energia elétrica nas usinas produtoras de açúcar e álcool. Esta é uma alternativa estrategicamente fundamental para o Brasil, que tem grande percentual de sua energia elétrica proveniente das usinas hidroelétricas, uma vez que o pico da safra ocorre no período de estiagem no país, justamente quando diminui a oferta de energia hidrelétrica. Outra biomassa extremamente aplicada em diversos tipos de indústrias e também para o cozimento de alimentos que tem grande importância no mundo todo até hoje é a lenha ^[14].

Estima-se que, em todo o planeta, são produzidos, anualmente, cerca de 114 bilhões de toneladas de biomassa, em base seca, correspondendo a, aproximadamente, 1,97 bilhão de Tera Joules (TJ), equivalentes a 314 trilhões de barris de petróleo, cerca de dez mil vezes o atual consumo mundial desse combustível fóssil, com absorção média da energia solar incidente inferior a 1%. Obviamente apenas uma pequena porção desta biomassa produzida é aproveitada, mas naturalmente esta é uma alternativa que pode contribuir muito para a geração de uma energia limpa e renovável ^[13].

O Brasil devido ao seu tamanho, localização, qualidade do solo, grande quantidade de terras agricultáveis e intensa incidência de radiação solar (principal matéria prima para a biomassa), possui condições geográficas e naturais favoráveis a produção de biomassa. E o país se destaca no cenário mundial na utilização de fontes renováveis não apenas de biomassa. No ano de 2013 a biomassa foi responsável pela geração de 7,6% da energia elétrica consumida no Brasil, e quando mencionado o total de energia produzido no país a biomassa esta presente em mais de 28% ^[2].

Frequentemente são realizados estudos para estimar o potencial energético das principais fontes de biomassa, avaliando o poder calorífico disponível de cada uma. Destacamos as biomassas que apresentaram maior disponibilidade energética em nosso território como, o bagaço de cana de açúcar, 143.725 Mega Watts por Hora (MWh), a lenha da caatinga, 87.740 MWh, os resíduos urbanos, 27.941 MWh, o etanol, 17.649 MWh, e o coco-baía. 13.063 MWh. Estudos semelhantes são realizados em diversos países mundo afora ^[1,14].

Bioetanol é o etanol produzido a partir de biomassa, ou materiais lignocelulósicos como bagaço de cana-de-açúcar, milho e/ou outros materiais. No Brasil e em países tropicais a principal fonte para produção deste tipo de etanol é o bagaço de cana-de-açúcar, enquanto que nos EUA, a principal matéria prima para o bioetanol é o milho, mas estudos mostram que o bioetanol pode ser obtido a partir de qualquer biomassa que possua carboidratos, açúcares ou amido. Na Europa se produz o bioetanol a partir de beterraba, trigo e outros. E na Tailândia e na China há relatos da utilização industrial do uso da mandioca. A mandioca também foi cogitada para uso na produção de etanol no Brasil, no início do programa PRÓ-ÁLCOOL, mas foi preterida em

função do custo de produção do etanol da cana de açúcar ser bem menor [25, 27].

A dinâmica de produção sempre envolve a quebra da celulose em seus açúcares primários e posterior fermentação destes. A metodologia mais empregada para a quebra da celulose é uma rota enzimática. No entanto, é necessário um pré-tratamento da amostra, e o resíduo deixado neste pré-tratamento muitas vezes afeta a eficiência das enzimas. O bioetanol ainda está dando os seus primeiros passos, mas, uma das principais dificuldades enfrentadas pelo bioetanol nos EUA, é que o milho é utilizado tanto na alimentação humana quanto de animais, o que diminui a oferta de matéria prima e eleva os preços. No Brasil a competição pela matéria prima é menor, mas existe, e deve ser crescente uma vez que o bagaço da cana-de-açúcar é utilizado para produzir energia elétrica [24 - 27].

3.2.3 – Biodiesel

A história do biodiesel teve início em 1900, na cidade de Paris quando foi mostrado ao público um motor a combustão funcionando com óleo de amendoim. Esta foi a provavelmente a primeira utilização pública registrada de uso de óleo vegetal para obtenção de energia em motores. Desde então houve várias pesquisas e esforços buscando produzir combustível similar ao óleo diesel a partir de óleos extraídos de fontes vegetais e animais [28]. No Brasil, desde 1920, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT), já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis. Os estudos se seguiram nas décadas seguintes, na maioria das vezes incentivadas por programas do Governo Federal, através de Institutos de Pesquisa e algumas vezes até com parcerias do setor privado. Embora tenham sido realizados vários testes com biocombustíveis, dentre os quais com o biodiesel puro e com uma mistura de 70% de óleo diesel e de 30% de biodiesel, denominada B30, cujos resultados constataram a viabilidade técnica da utilização do biodiesel como combustível, os elevados custos de produção em relação ao óleo diesel impediam seu uso em escala comercial. Nos últimos 30 anos esta busca por combustíveis alternativos foi renovada, pois estima-se que as reservas de petróleo chegarão

ao fim. Outros fatores que impulsionam a busca por novas alternativas energéticas são os altos custos de produção e maior conscientização ambiental, além da busca por uma menor dependência por conta dos países importadores de petróleo [29, 30].

A ANP define o biodiesel como sendo: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, óleos ou gorduras, capaz de substituir total ou parcialmente o óleo diesel em motores a combustão por compressão interna, e que atenda os parâmetros dispostos no regulamento técnico nº 3/2014 da ANP [31].

O biodiesel apresenta algumas vantagens em relação ao diesel do petróleo, tanto do ponto de vista ambiental como de eficiência funcional. Não apresenta enxofre nem compostos aromáticos em sua composição, emite menos poluentes diminuindo a contribuição ao efeito estufa. É obtido de fontes renováveis, estimula a produção agroindustrial do país e tornam países importadores de petróleo menos dependentes do mercado externo. Com respeito ao desempenho, apresenta propriedades superiores ao diesel, como maiores ponto de fulgor, índice de cetano e lubricidade. Além de poder ser usado em motores a diesel sem necessidade de modificações [32, 41].

3.2.3.1 – Regulação

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), é o órgão do Governo Federal que regulamenta e fiscaliza o setor dos combustíveis no Brasil. A ANP foi criada em 1997, através da lei 9.478, com a finalidade de regular e fiscalizar toda a cadeia produtiva do petróleo, da extração ao comércio nos postos de combustíveis. Em 2005 estas funções foram estendidas ao Gás Natural e aos Biocombustíveis.

Em 23 de dezembro de 2003, o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Este programa visa incentivar e organizar a cadeia produtiva, industrial e comercial do biodiesel no

Brasil, através de incentivos fiscais e facilidades de financiamentos, estruturando a base tecnológica e regulando o segmento ^[28,29].

Em 2008 a ANP emitiu uma resolução caracterizando o Biodiesel, através da resolução ANP Nº 7/2008, e subsequentes resoluções foram publicadas a medida que se evoluía em conhecimento acerca do biodiesel. A resolução em vigor na época das análises deste trabalho e, portanto a adotada foi a Resolução ANP nº 14/2012 (anexo A). Atualmente a Resolução ANP Nº45, de 25/08/2014 (Anexo B) é que regula sobre a qualidade do biodiesel no Brasil. E a especificação do biodiesel é dada pelo Regulamento Técnico ANP nº 3/2014, parte integrante da Resolução.

No Brasil, desde 1º de novembro de 2014 o biodiesel é adicionado ao óleo diesel derivado do petróleo comercializado na proporção de 7% em volume (Lei 11097/05).

3.2.3.2 – Matéria Prima

Óleos de varias espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Um dos principais fatores levados em conta na hora de escolher a matéria prima (MP), para produzir biodiesel é a sua disponibilidade na região. A Figura 3 mostra as principais matérias primas utilizadas para produzir biodiesel no Brasil de acordo com a região ^[33, 34].

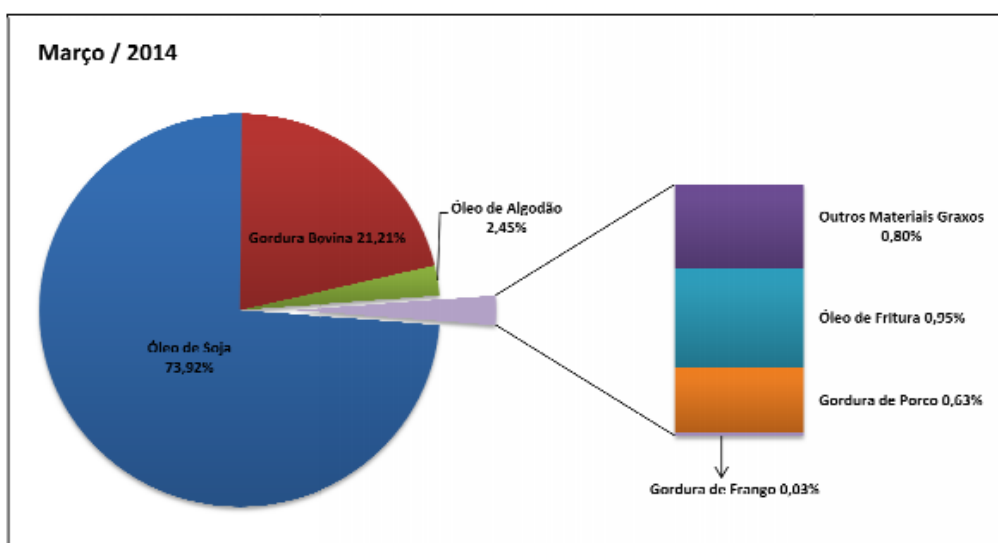
Figura 3: Principais Matérias Primas para biodiesel por região.



Fonte - <http://lupamercantil.blogspot.com.br/2013/10/abiove-estima-producao-da-nova-safra-de.html> acessado em 28/5/14.

Embora haja boa variedade de matérias primas distribuídas pelas regiões, a utilização para produção de biodiesel se concentra em apenas duas, uma de origem vegetal, o óleo de soja, e outra de origem animal, o sebo bovino, que juntas correspondem por mais de 95% do biodiesel produzido no país, conforme ilustra a figura 4 [18].

Figura 4: Principais Matérias Primas utilizadas para produção de biodiesel.



Fonte - www.anp.gov.br (Boletim mensal do biodiesel, acessado em 27/05/14)

Osmar Nunes de Freitas

A agropecuária é uma das plataformas econômicas mais importantes do país, gerando milhares de empregos e bilhões de dólares anualmente. Esta plataforma se divide em agricultura e pecuária. Na agricultura destacamos entre outros a produção de cereais com estimativa de produção de 193,9 milhões de toneladas na safra 2013-2014, segundo o IBGE, no setor agrícola destaca-se a produção de soja, com uma estimativa de produção na safra 2013-2014 de 91,3 milhões de toneladas. A soja tem ampla utilização mundial, como alimento humano e animal, e para a obtenção de óleo. O óleo de soja tem bom valor comercial, e é muito utilizado na alimentação humana ^[33].

Nos últimos anos o óleo de soja passou também a ser utilizado na produção de biodiesel e atualmente a maior parte do biodiesel produzido no Brasil e no mundo é deste óleo ^[18,35]. Em 2012 foram utilizados mais de 2,7 milhões de m³ de óleos e gorduras para produzir biodiesel, deste montante 77,40% correspondeu a óleo de soja. Há diversas indústrias que produzem biodiesel a partir do óleo de soja e o processo industrial já foi implantado e estabelecido. No aspecto econômico a desvantagem observada no biodiesel de óleo de soja é o seu custo, pois o custo do óleo em si, já é semelhante ao do óleo diesel. Quanto à qualidade o biodiesel de óleo de soja, atende a todos os parâmetros da legislação, exceto no quesito da estabilidade oxidativa que a legislação determina que deve ser maior que 6,0 horas ^[37].

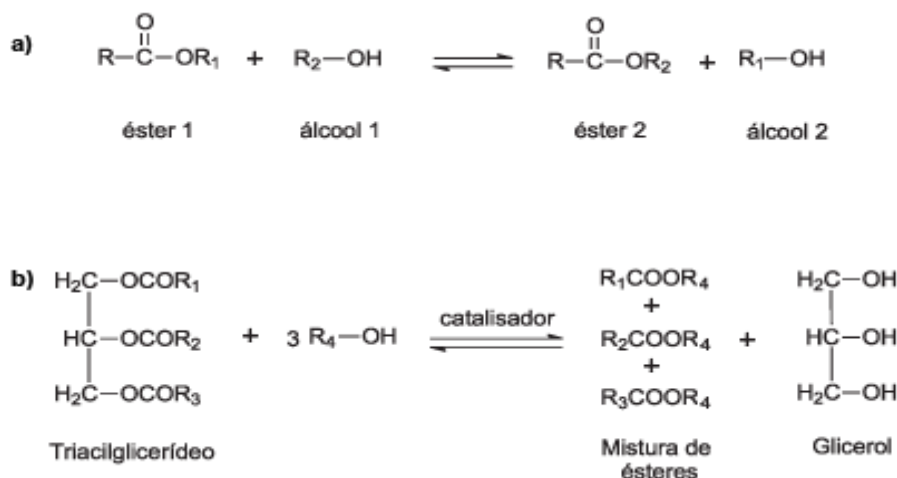
Do outro lado da plataforma agropecuária Brasileira esta a pecuária em si. O país se destaca há bastante tempo no cenário mundial como produtor de carne bovina, suína e de frango. O nosso rebanho bovino é um dos maiores do mundo. Neste seguimento os bovinos sem dúvida são o carro chefe, em 2013 no Brasil foram abatidos 34,1 milhões de cabeças, gerando 8,05 milhões de toneladas de carne ^[34]. Esta grande quantidade de animais abatidos gera como subprodutos o couro, sangue, osso e sebo. Todos explorados economicamente em vários setores industriais. A produção anual de sebo bovino obtido nas graxarias a partir da matéria bruta, em 2011 ficou em torno de 950 mil toneladas. O resultado é um aproveitamento de 21,3 % da matéria bruta resultante do abate total de bovinos no país. Considerou-se 23 kg sebo por cabeça ^[39].

O sebo bovino é utilizado em diversos segmentos industriais para produção de ração animal, sabão e sabonetes, produção de energia, na alimentação, produção de pneus, cosméticos, velas, tintas e biodiesel. O destino da maior parte da gordura retirada no abate de bovinos é a indústria de sabão e sabonete, que no início dos anos 2000 utilizava 70% do total produzido no Brasil, sendo o restante dividido entre combustível (15%) e ração animal (10%). Já em 2007 em torno de 61% eram destinados ao segmento de higiene e limpeza, 13% à indústria óleo-química, 12% para produção de biodiesel, 10% para fábricas de ração e 4% queimados como combustível nas caldeiras. A utilização do sebo bovino como matéria prima na produção de biodiesel tem perspectivas de elevar este percentual [38- 40].

O biodiesel do sebo bovino apresenta baixo índice de Iodo, inferior a 50g de I₂/100g, possui o maior número de cetano, que conferem ao combustível estabilidade oxidativa superior [12, 38]. No geral, biodieseis derivados de gorduras como o sebo e a banha apresentam boa estabilidade à oxidação, mas elevado ponto de entupimento de filtro a frio. Quando derivado de óleos como o de soja, por outro lado, a tendência a cristalizar diminui, visto que o teor de cadeias saturadas é mais baixo, mas aumenta a tendência a degradação por ação do ar [12, 30, 40 - 42].

3.2.3.3 – Transesterificação

A transesterificação ou alcoólise é a reação química entre um éster e um álcool, na presença de catalisador básico para formação direta de outro éster, através da troca do resíduo alcoila. É a principal reação utilizada na produção de biodiesel, pois é realizada em uma única etapa. Esta reação requer matéria prima (óleo ou gordura) com baixa acidez e relativamente isenta de umidade. Conforme mostra a Figura 5, abaixo [44, 45].

Figura 5: Reação de Transesterificação.

A) Equação geral para uma reação de transesterificação; b) Equação de transesterificação de um TAG.

Fonte - Geris et al. Química Nova; vol 30, nº5, pg1370 - 2007

Nesta reação é promovida, a quebra da molécula do triacilglicerídeo, por uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. A molécula de triacilglicerídeo é convertida (em diglicerídeo, monoglicerídeo e em glicerol), produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como coproduto. A molécula do triacilglicerídeo é convertida em glicerol e três ésteres, de acordo com a reação mostrada na Figura 5. O glicerol tem alto valor agregado e é utilizado nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos. E por se tratar de um álcool, já existem alguns estudos que buscam utilizar a glicerina para obtenção de energia ^[46, 47].

A reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo:álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação ^[45, 48].

Na maioria das vezes o álcool utilizado é o metanol porque, devido ao seu menor tamanho em relação ao etanol, é mais reativo levando a melhores rendimentos de reação e também facilita a separação do glicerol formado no processo. O catalisador sempre é uma base forte, normalmente hidróxido de

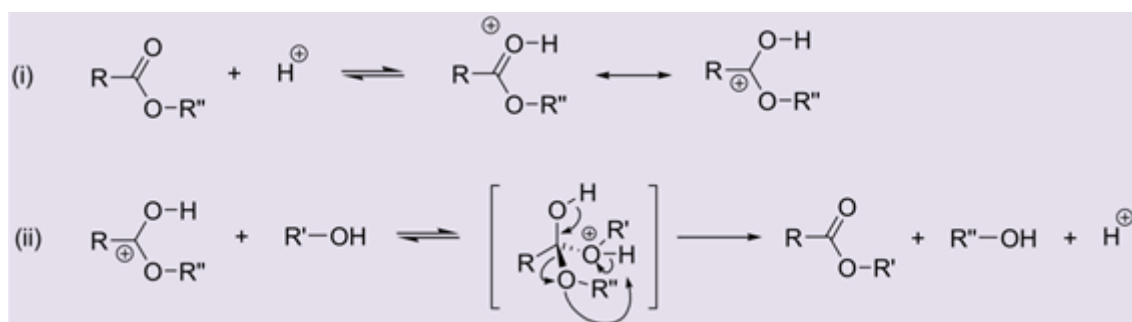
sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), pois, são os que conferem maiores rendimento e seletividade. Outros catalisadores podem ser usados, porém a maioria não tem o mesmo rendimento e leva a formação de sabões [41, 56].

A estequiometria da reação requer três moléculas do álcool para cada molécula de óleo ou gordura, porém, como se trata de uma reação reversível normalmente é utilizado o álcool em excesso. No caso do metanol usa-se na razão molar de 6:1 (álcool/óleo), e no caso do etanol usa 8:1 ou 12:1, isto desloca o equilíbrio da reação favorecendo a formação dos ésteres [46 - 49].

3.2.3.4 – Esterificação Ácida

A transesterificação catalisada por ácido não é muito utilizada, principalmente pelo fato da reação ser aproximadamente quatro mil vezes mais lenta que a catalisada por base. Nos casos em que o óleo ou a gordura apresentam acidez superior ao limite aceitável para a transesterificação alcalina, a esterificação ácida é a alternativa viável. A esterificação através da catalise ácida é uma reação de equilíbrio, onde o óleo não é totalmente consumido, e o produto deve ser removido junto com o álcool em excesso e a umidade, então repete se o processo, duas ou três vezes até a esterificação total do óleo [46].

Figura 6 - Equação geral para esterificação ácida.



Fonte - <http://qnint.s bq.org.br>

A catálise ácida não é afetada pela presença de ácidos graxos livres na matéria-prima, não produz sabão durante a reação, e catalisa, simultaneamente, reações de esterificação e transesterificação. O ácido

sulfúrico é o catalisador mais utilizado na catálise ácida, normalmente na ordem de 1% v/v. Nesse tipo de reação é utilizado excesso molar de álcool/óleo superior a 10/1, e as temperaturas utilizadas costumam ser próximas as de ebulição do álcool utilizado. O tempo de reação necessário é de no mínimo duas horas [45,49].

Alguns fatores influenciam a reação de transesterificação como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo: álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação.

3.2.3.5 – Controle de Qualidade

Todo biodiesel comercializado no Brasil precisa atender a diversos parâmetros que garanta a sua qualidade. As propriedades e os limites são estabelecidos em legislação específica. Por exemplo, excesso de água no biodiesel pode gerar corrosão e desgaste no motor. Teores residuais de álcool acima do valor estabelecido abaixa o ponto de fulgor tornando o biodiesel menos estável, prejudicando seu uso. Se o ponto de entupimento do filtro a frio for um valor acima do estabelecido o combustível pode congelar no tanque impossibilitando seu uso em lugares frios. Ou se possuir baixa estabilidade a oxidação, não poderia ser armazenado durante o período estipulado pelo fabricante. Então para que o biodiesel seja utilizado sem prejuízos ao motor e seu desempenho é necessário que ele atenda aos valores estabelecidos nas Resoluções emitidas pela ANP [31, 49].

Ficou estabelecida a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 4/2012, parte da Resolução ANP nº14/2012, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Todo o biodiesel comercializado deve atender a especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 4/2012 [31].

Este trabalho adotou os parâmetros e limites estabelecidos na Resolução ANP Nº 14, de 2012 e seu Regulamento técnico nº4, pois esta era a norma em vigor no ato das análises. Porém, esta resolução foi substituída pela Resolução ANP Nº45, de 25/08/2014, que atualmente esta em vigor.

A resolução determina que todo o biodiesel comercializado no país atenda aos limites expostos no Regulamento Técnico e que o biodiesel deve sempre ser acompanhado do boletim de análise. O boletim de análise deve ser emitido por laboratório próprio do produtor ou contratado, mas em ambos os casos o laboratório deve ser cadastrado junto a ANP.

3.3 – Características Físico – Químicas de óleos e Gorduras

O conhecimento das características físico-químicas dos óleos e gorduras é extremamente importante na química e produção do biodiesel. Essas características são determinadas pelos componentes químicos presentes nos óleos e gorduras. Conhecer a matéria prima é fundamental para garantir a qualidade do biocombustível final, evitando problemas em sua utilização nos motores. Os principais problemas gerados são formação de depósitos, queima incompleta com produção de gases e substâncias poluentes acima dos limites permitidos. Além disso, a escolha do processo adequado para a produção depende diretamente destas características, principalmente da acidez do óleo, propriedade que é determinada pela medida do Índice de Acidez (IA) ^[45, 71].

Algumas propriedades que frequentemente são determinadas além do Índice de Acidez são, Teor de Água, Índice de Iodo, a Massa Específica (ME), Composição Química de Ácidos Graxos ^[46, 49].

3.3.1 – Índice de Acidez

O Índice de Acidez mede principalmente os ácidos graxos livres. O Índice de Acidez é a principal propriedade a ser determinada na escolha do processo adequado de produção do biodiesel, e também é um dos parâmetros do controle de qualidade, a regulamentação da ANP limita seu valor a 0,50 mg de KOH/g. Para que possa ser escolhida como procedimento de obtenção do biodiesel a transesterificação alcalina, por exemplo, são recomendados óleos com acidez máxima de 0,5% ^[36, 45].

O Índice de Acidez é geralmente determinado por titulação ácido-base. No caso desse trabalho, a norma adotada para determiná-lo foi a ASTM D664 ^[71]. Utilizou-se o procedimento A dessa norma para determinação nos óleos.

Esse procedimento contempla Índice de Acidez de até 150 mg KOH/g. Nele a amostra é solubilizada em uma mistura de tolueno/2-propanol/água e titulada com solução de KOH em 2-propanol 0,1 mol/L padronizada com ftalato ácido de potássio. O Índice de Acidez é calculado pela equação:

$$IA = [(A - B) \times C \times 56,1]/m$$

Onde A é o volume de solução de KOH 0,1 mol/L consumido na titulação da amostra; B é o volume de solução de KOH 0,1 mol/L consumido na titulação do branco; C é a concentração da solução de KOH padronizada; 56,1 é a massa molar do KOH e m é a massa de amostra pesada ^[45, 49].

Uma forma comum de expressar a acidez do óleo é a porcentagem de acidez. Pode ser calculada usando com base no Índice de Acidez. Nesse trabalho foi utilizado o método *American Oil Chemists'Society* (AOCS) Ca 5a-40 ^[72]. Essa grandeza é geralmente expressa como porcentagem do ácido graxo presente em maior proporção. A expressão abaixo permite o cálculo da porcentagem de acidez na forma de ácido oleico.

$$\% \text{ acidez} = IA/1,99$$

Onde % acidez é a porcentagem de acidez como ácido oleico.

3.3.2 – Teor de Água

A determinação do teor de água é uma propriedade fundamental na produção do biodiesel. Os processos clássicos, transesterificação alcalina (uma etapa) e esterificação seguida de transesterificação (duas etapas), são influenciados negativamente em seus rendimentos por altos teores de água ^[50, 51]. Esta também é uma das propriedades do biodiesel a ser avaliada antes de sua comercialização, sendo que a legislação, através da Resolução 45/2014 da ANP estabelece que seu valor deva ser no máximo 200 ppm, sendo admitido no ato da fiscalização uma tolerância de + 50 mg/kg para o produtor, e + 150 mg/kg para distribuidor ^[31].

3.3.3 – Índice de Iodo

O Índice de Iodo está diretamente relacionado ao grau de insaturação nas cadeias dos ácidos graxos e influencia na qualidade e utilização do biodiesel. Óleos com altos Índices de Iodo são mais suscetíveis à oxidação comparados a outros que apresentam menores índices [45, 49, 52].

É um parâmetro muito utilizado na química de óleos e gorduras e se baseia na adição do iodo na dupla ligação, presente nos componentes insaturados dos óleos e gorduras. Esse índice é expresso como gramas de iodo que reage com 100 gramas de amostra [36].

Altos valores do Índice de Iodo representam alto grau de insaturação. A norma que especifica o biodiesel na Europa, EN 14214 [74], por exemplo, restringe o valor dessa grandeza a 130 g/100g, pois, biodiesel com altos índices de iodo, ou seja, altos teores de compostos insaturados tendem a sofrer reações de oxidação e polimerização levando a formação de depósitos[49]. A legislação brasileira ainda não estabeleceu um limite para este parâmetro.

3.3.4 – Massa Específica a 20°C

A Massa Específica é uma propriedade física que juntamente com outras propriedades pode caracterizar óleos e gorduras para produção de biodiesel. E também é um dos parâmetros do controle de qualidade do biodiesel. Ela está intrinsecamente relacionada à composição química, e o tamanho das moléculas do ésteres que compõem o óleo ou biodiesel é determinante para a massa específica. Esta propriedade relaciona a quantidade de matéria por volume, e a unidade oficial é o quilograma por metro cúbico kg/m^3 [52]. O Regulamento Técnico nº 4/2012 da ANP estabelece os valores para massa específica entre 850 e 900 kg/m^3 [31].

3.3.5 – Composição Química

Diversas propriedades químicas e físicas do biodiesel não estão relacionadas apenas aos processos de produção, mas à composição química dos óleos, ou seja, o perfil de Ácidos Graxos presentes. A composição química da matéria prima, ou seja, o perfil de ácidos graxos presentes é talvez a principal característica para prospecção da qualidade final do biodiesel. Um

exemplo é o caso do biodiesel de sebo bovino, rico em ácidos graxos saturados, que apresenta elevado ponto de entupimento de filtro a frio, características atribuídas aos componentes saturados em grande quantidade. Por outro lado, o mesmo biodiesel, possui boa estabilidade oxidativa, justamente devida a alta taxa de compostos saturados [37, 46, 49, 52].

Da mesma forma salientamos que o biodiesel de óleo de soja que devido a sua grande porcentagem de ésteres poli-insaturados apresenta ponto de entupimento de filtro a frio bastante baixos, normalmente abaixo de zero grau Celsius, e por outro lado, devido a sua composição rica em compostos insaturados apresenta baixa estabilidade oxidativa [36, 48].

Conhecer a composição química dos ácidos graxos presentes no óleo é, portanto, extremamente importante no que diz respeito à avaliação do potencial de determinado óleo para produzir biodiesel conforme as especificações técnicas [46].

As técnicas mais comuns para determinação da composição são a Cromatografia a Gás (CG) e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Para a análise por CG, os triacilgliceróis são convertidos em ésteres metílicos e analisados. A identificação é feita com base no tempo de retenção por comparação com padrões cromatográficos [12, 37, 77].

3.4 - Estabilidade Oxidativa

O tempo de indução ou estabilidade oxidativa é um importante parâmetro de qualidade do biodiesel. A estabilidade oxidativa é definida como a resistência de uma amostra a oxidação. É expressa pelo período de indução expresso em horas, que é o tempo entre o início da medição, até que ocorra um aumento brusco na formação de produtos de oxidação [49, 61].

O óleo diesel mineral apresenta altos valores de estabilidade oxidativa em relação ao biodiesel porque, é composto por longas cadeias de hidrocarbonetos parafínicos, oleofínicos e aromáticos, enquanto o biodiesel é formado por ésteres metílicos ou etílicos, sendo que o tamanho dos ésteres depende da matéria prima da qual o biodiesel foi produzido. Desta forma observa-se que biodiesel produzido a partir de gordura tem maior estabilidade oxidativa que aquele produzido a partir de óleos, devido ao fato de que as

gorduras apresentam maior percentual de compostos saturados que os óleos. E entre os óleos pode se verificar que quanto mais insaturada for a composição deste menor será a estabilidade do biodiesel obtido [53- 56].

O armazenamento é a principal etapa onde ocorrem os processos de oxidação. No tanque de combustível o biocombustível também está sujeito a oxidação, porém, como o tempo de permanência é muito menor espera-se que os efeitos causados também sejam menores, mesmo sabendo que o fator temperatura favorece o processo de oxidação. Assim a forma de se guardar o biocombustível é extremamente importante, e influencia diretamente na qualidade do produto [49].

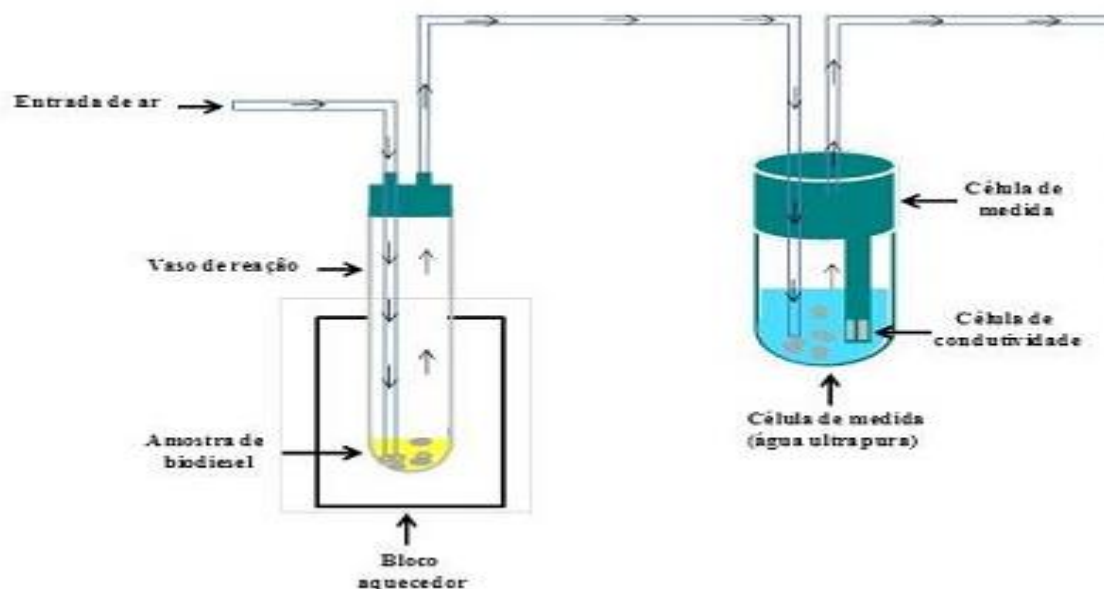
A oxidação é um processo de degradação do biodiesel que altera a sua qualidade, pois tende a modificar as características físico-químicas relevantes do biodiesel. Outra consequência é a formação de polímeros e sedimentos, que tendem a entupir filtros e bicos injetores. A presença de ar, luz, ou a presença de metais, bem como de temperaturas elevadas, facilitam o processo de oxidação [57, 58].

Nos estudos de oxidação de amostras de biodiesel têm sido aplicados vários métodos, incluindo os de via úmida, como o Índice de Acidez (IA), o Índice de Peróxidos (IP) e a Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (CEDP). O IP é o método menos adequado para o monitoramento da estabilidade à oxidação, pois tende a aumentar e depois decrescer, devido ao avanço dos processos oxidativos e à formação de produtos secundários de oxidação [58, 59]. O IA representa uma alternativa para o monitoramento da qualidade do biodiesel durante o armazenamento [49]. A CEDP também pode ser utilizada para determinar a estabilidade à oxidação do biodiesel, com ou sem a presença de antioxidantes. No entanto a norma oficial adotada pela ANP é a EN 14112 e 15751, de avaliação pelo método Rancimat® [49, 58 – 63].

O Rancimat tem como vantagens a redução de trabalho e consumo de reagentes, em relação ao método Active Oxygen Method -AOM. Porém a limpeza da vidraria tem sido citada como um fator crítico para reprodutibilidade dos resultados, devido às várias etapas com uso de diferentes detergentes ou soluções de limpeza, ocasionando diferenças no processo de lavagem e também nos resultados [49].

No Rancimat, o fluxo de ar passa pela amostra (em temperatura entre 100 e 140 °C), arrastando os ácidos carboxílicos voláteis gerados para um recipiente contendo água deionizada, onde é detectado um aumento na condutividade elétrica ^[61].

Figura 7 - Esquema de funcionamento do Rancimat.

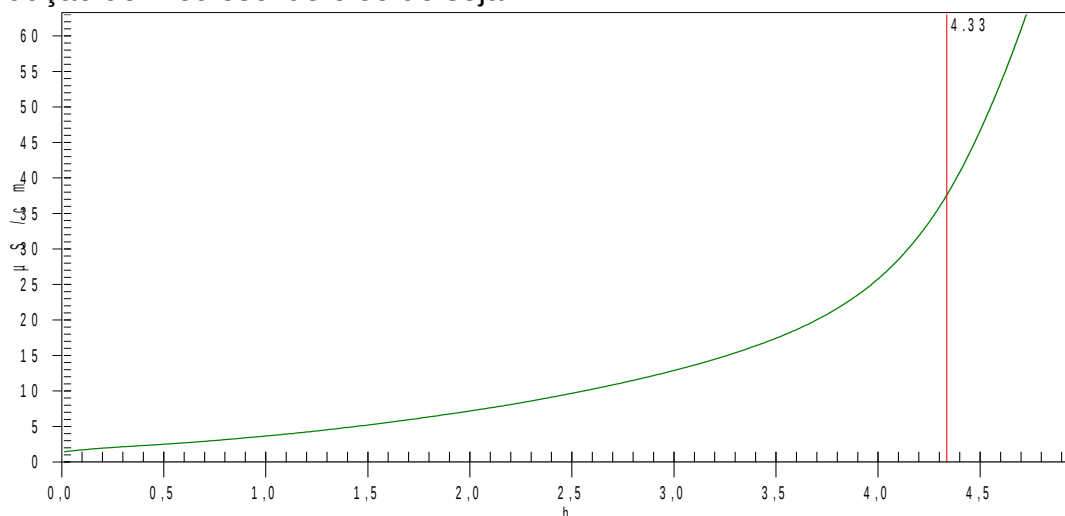


Fonte - <http://www.abq.org.br/biocom/2013/trabalhos/1801-15518.html> acessado em 15/12/14.

Aparelhos como o Rancimat® fornecem uma curva de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) em função do tempo. As projeções de retas passando pela linha de base e pela tangente, a partir do ponto de inflexão da curva se interceptam num ponto, este corresponde na escala de tempo ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa (Figura 8). Abaixo deste ponto, praticamente, não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis ^[61 - 63].

A especificação Europeia EN 14112 estabelece que a estabilidade à oxidação do biodiesel deva ser determinada a 110 °C pelo método Rancimat exigindo um valor mínimo de 6 h para o período de indução. Esta metodologia segue normalizada de acordo com a Norma EN 14112, e integra o Regulamento Técnico da ANP Nº 4, DE 2012 ^[31, 78].

Figura 8: - Curva de condutividade elétrica para determinação do período de indução de Biodiesel de óleo de soja.



Fonte - Labcom UFMS

Outro método estudado para avaliar a estabilidade oxidativa de combustíveis é PetroOXY. A sua vantagem é de apresentar boa repetibilidade nos resultados, menos tempo de análise e um instrumento pequeno comparado ao método do Rancimat. O PetroOXY tem de 2 a 5 vezes melhor reprodutibilidade do que o Rancimat, e o tempo médio de teste para definir o evento de oxidação no PetroOXY, normalmente é de 50 minutos. O que representa um grande ganho de tempo, em laboratório em comparação aos métodos convencionais que são o Rancimat e ASTM D 525104 [49, 86].

Os compostos voláteis produzidos na oxidação de diversos óleos, responsáveis pelo aumento de condutividade elétrica da água, foram analisados em um equipamento automatizado (Active Oxygen Method) que detectou os ácidos fórmico, acético, capríco, propiônico, butírico e valérico. Uma variação na predominância desses produtos foi verificada dependendo do tipo da amostra analisada. No óleo de girassol, houve predominância dos ácidos fórmico e capríco, enquanto que para o óleo de canola foram o fórmico e o acético; para os óleos de oliva, trioleína, amendoim, soja, milho e sebo foram o fórmico, acético e capríco, já para amostras de manteiga foram o fórmico, acético, capríco, butírico, valérico e propiônico [49, 86].

A estabilidade à oxidação representa um índice de qualidade do biodiesel, quando são relacionados tempo e condições de armazenamento de uma determinada amostra [52, 53]. O biodiesel apresenta a mesma susceptibilidade ao processo de oxidação que os óleos e gorduras que são

usados como matérias-primas. No biodiesel pode ocorrer oxidação por reações hidrolíticas, enzimáticas, foto-oxidativas e auto - oxidativas ou rancidez oxidativa. A rancificação oxidativa de ácidos graxos saturados é energeticamente desfavorável. Por outro lado, a presença de ligações duplas na cadeia diminui a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando sua oxidação [63].

A oxidação é originada a partir da reação do oxigênio atmosférico com os ácidos graxos insaturados dos óleos/gorduras, sendo acelerada pela presença de íons metálicos e luz, e inibida por compostos antioxidantes [54, 55]. Assim, quanto maior o teor de insaturação de um material graxo, mais suscetível a oxidação será seu biodiesel [64, 65].

3.4.1 – Reações Hidrolíticas

As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres [59]. No entanto o processo mundialmente mais usado para purificação de biodiesel produzido por meio de catálise alcalina homogênea consiste na lavagem com água. Assim diante disso, como consequência, o biodiesel precisa ser submetido a uma etapa adicional de secagem, normalmente feita através de aquecimento sob vácuo [60].

O estudo da absorção de água pelo biodiesel reveste-se de grande importância, dada a sua higroscopicidade pode transformar-se em produto fora da especificação durante a estocagem, pois esse efeito depende da natureza do processo produtivo da matéria-prima, bem como das condições e do tempo de estocagem. Estudos que revelaram que o biodiesel de mamona por conter em sua composição o grupo hidroxila, apresenta sistematicamente uma maior capacidade de retenção de água do que o biodiesel de soja. O estudo recomenda, por fim que um bom acompanhamento da evolução do teor de água deva ser conduzido até momentos antes da adição do biodiesel ao diesel [61].

3.4.2 – Oxidação Enzimática

Pode ocorrer também a oxidação enzimática, onde as enzimas lipoxigenases catalisam a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbônica poli-

insaturada, agindo nos ácidos graxos poli-insaturados, formando peróxidos e hidroperóxidos, responsáveis por várias reações de degradação [63].

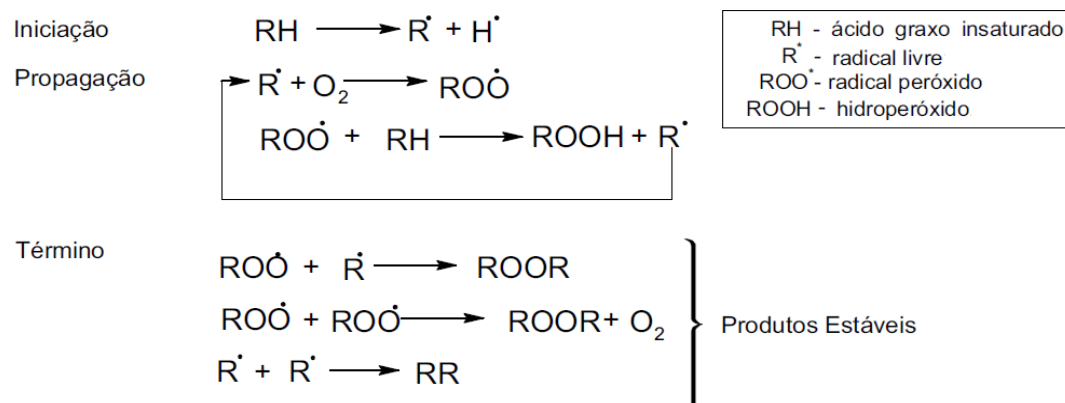
3.4.3 – Fotoxidação

Por ser sensível à luz, o biodiesel é suscetível à degradação por fotoxidação. A fotoxidação de compostos insaturados é provocada pela radiação UV na presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem energia de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), produzindo o estado singlete ($^1\text{O}_2$). A molécula de oxigênio encontra-se no estado fundamental na forma eletrônica triplete, em que dois de seus elétrons de maior energia tem *spins* paralelos em orbitais moleculares diferentes (molécula paramagnética).

Ao receber energia UV, na presença dos fotossensibilizadores, a transferência de energia promove a inversão do spin de um elétron da molécula de oxigênio transformando-a de triplete para oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). O oxigênio singlete é uma espécie muito reativa, pois apresenta dois elétrons antiparalelos no mesmo orbital molecular (espécie diamagnética) e é mais eletrofílico que o oxigênio triplete, reagindo aproximadamente 1500 vezes mais rápido com compostos que possuem alta densidade eletrônica, como por exemplo os ésteres dos ácidos graxos insaturados, levando à formação de aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos [62 – 65].

3.4.4 – Autoxidação

A autoxidação dos biodieseis deve-se à presença do oxigênio que reage com os ácidos graxos insaturados e ocorre com energia de ativação muito baixa (4-5 kcal mol⁻¹), o que torna difícil o seu controle. O processo é descrito como uma reação em cadeia e ocorre em três etapas distintas, conforme mecanismo abaixo:

Figura 9: Esquema Geral do Mecanismo de Autoxidação.

Fonte - (SILVA, *et al.*, 1999).

Etapa 1: Iniciação - Em condições favoráveis, na presença de luz e calor, ocorre a retirada de um hidrogênio alílico na molécula do ácido graxo, levando à formação de radicais livres.

Etapa 2: Propagação – Os radicais livres formados são vulneráveis ao ataque do oxigênio atmosférico, formando outros radicais e levando à formação dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) e sua estrutura está ligada à natureza dos ácidos graxos presentes. Estes radicais livres são os responsáveis pela propagação das reações oxidativas, tornando o processo autocatalítico.

Etapa 3: Término – Dois radicais juntam-se levando à formação de produtos secundários de oxidação, que são obtidos pela ruptura e rearranjo dos peróxidos, epóxidos, compostos voláteis e não voláteis de menor peso molecular que o ácido graxo originário.

A suscetibilidade do Biodiesel em sofrer reações de oxidação afeta sua qualidade, principalmente durante seu armazenamento, já que a presença de ar, luz, calor, ou até mesmo existência de metais favorecem sua oxidação. Com objetivo de amenizar e/ou evitar a oxidação devem-se manter as condições em que estes fatores estejam em níveis mínimos. Por outro lado, é possível retardar e/ou bloquear a formação de radicais livres através da adição de substâncias antioxidantes, as quais são responsáveis por interferir nos processos de oxidação [49,62, 65].

3.5 – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

As propriedades de fluxo a baixas temperaturas do biodiesel são um fator limitante para seu uso, principalmente em lugares muito frios. Em baixas temperaturas o biodiesel sofre a nucleação e a aglomeração de cristais, formando estruturas maiores que 10 μm , que impedem ou diminuem o fluxo dos combustíveis nas tubulações e nos filtros, podendo comprometer o desempenho e partida do motor [66, 67].

A temperatura que limita o fluxo sem restrição, para combustíveis conhecida como o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) é usada para definir a temperatura mais baixa, na qual um combustível pode fluir sem restrições.

Alguns estudos correlacionaram as propriedades do biodiesel à baixa temperatura, com dados retirados da curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) obtida no resfriamento da amostra. Garcia correlacionou o Ponto de Congelamento (P_c) com dados de DSC, encontrando os valores de P_c de 0 °C para o diesel, 11°C para o biodiesel Metílico de palma e de -19 °C para o biodiesel etílico de soja; enquanto que os PEFF para o biodiesel metílico de palma foi de 17 e de -4 °C para o biodiesel de soja [68, 69].

As propriedades de fluxo a frio de biodiesel esta diretamente relacionada a sua composição química. Biodiesel com alto percentual de ésteres insaturados tem menores PEFF, e quanto maior o percentual de ésteres saturados mais altos são os pontos de entupimento de filtro. Outro fator que interfere é o radical alquil proveniente do álcool da reação, biodiesel de álcool etílico tem menor PEFF que biodiesel produzido com metanol. Aditivos na concentração de 50 ppm apresentaram significativa melhora nas propriedades de fluxo diminuindo consideravelmente o PEFF [70].

Esses aditivos geralmente são compostos por copolímeros de baixa massa molar que são similares a estrutura e ponto de fusão das moléculas parafínicas de n-alcanos. Atualmente no mercado são dominantes os aditivos compostos por copolímeros de etileno éster vinílico.

3.6 – Teor de Éster e Teor de Metanol

O teor de éster é uma medida de extrema importância, pois indica a quantidade dos ácidos graxos convertidos em éster, ou seja, a eficiência do

processo de produção do biodiesel em quebrar as ligações entre o TAG e formar os ésteres correspondentes. É a medida da quantidade de ésteres presentes, essa propriedade demonstra o nível de sucesso da conversão dos triacilgliceróis em ésteres metílicos ou etílicos ^[36].

O procedimento adotado é o da norma europeia EN 14103 ^[81, 82]. O procedimento permite determinar a porcentagem de ésteres metílicos de ácidos graxo presente na amostra por cromatografia a gás com calibração por padrão interno, para teores maiores que 90% e é aplicado para biodiesel que apresente composição de ésteres entre C14 e C24 ^[12].

A amostra é analisada por cromatografia a gás, com detector por ionização em chama (FID). Uma injeção prévia com padrões cromatográficos é realizada para identificar os picos C14, C17 e C24:1 para definir o intervalo de quantificação e identificar o tempo de retenção do padrão interno (C17). O teor de éster é determinado pela equação:

$$TE = \{[(\sum A) - API / API] \times [CPI \times VPI / m]\} \times 100$$

Onde TE é o teor de éster; $\sum A$ é o somatório das áreas de todos os picos; API é a área do padrão interno; CPI é a concentração do padrão interno; VPI é o volume de solução de padrão interno; m é a massa de amostra pesada.

Os valores estabelecidos pela legislação são de no mínimo 96,5% em massa para o teor de éster, mas trabalhos com valores superior a 90% são aceitos como bem sucedidos.

Teor de Metanol

A presença de resíduos de álcool no biodiesel, metanol ou etanol, pode causar corrosão nas peças de alumínio e zinco, diminuir o ponto de fulgor, o índice de cetano e também a lubricidade do motor. Sua presença indica falta de eficiência no processo de lavagem do biodiesel. Biodiesel com alto teor de álcool é menos seguro para o transporte e armazenamento, além de ser menos eficiente e diminuir a vida útil do motor ^[12].

O metanol pode permanecer como resíduo no biodiesel. Um método para detectá-lo e quantificá-lo é a norma europeia EN 14110 ^[85]. Essa norma permite quantificar o metanol residual na faixa de 0,01 a 0,5% em

massa. A análise é feita por cromatografia gasosa e o metanol é detectado em um detector de ionização por chama (GC - FID).

O valor estabelecido por legislação pela ANP para o teor de metanol é no máximo, de 0,20% em massa.

4- Procedimentos Experimentais

4.1 - Obtenção da matéria prima (óleo de soja e sebo bovino)

O sebo bovino foi adquirido bruto, limpo e colocado em um recipiente com aquecimento para obtenção da gordura. Após derretido foi filtrado e efetuada a caracterização de acordo com as normas estabelecidas.

O óleo de soja utilizado foi adquirido comercialmente em supermercado. A caracterização atende as normas exigidas pela American Oil Chemistry Socyet (AOCS).

4.2 - Caracterização Físico – Química das matérias primas e dos Biodieseis

Na caracterização da matéria prima (óleo de soja e sebo bovino) e dos respectivos biodieseis produzidos foram analisados:

- I- Índice de Acidez
- II- Teor de água
- III- Índice de Iodo
- IV- Massa Específica a 20°C
- V- Composição Química por CG-FID

4.2.1. Índice de Acidez

O procedimento foi executado em um titulador potenciométrico automático da marca KEM modelo AT-500N equipado com um eletrodo de trabalho, um de referência prata/cloreto de prata preenchido com solução de cloreto de lítio em etanol 1 mol/L e sensor de temperatura. A concentração da solução do titulante, KOH em 2-propanol é 0,0733 mol/L. O valor do branco, igual a 0,2182 mL. Usa amostra com massa de aproximadamente 5,0g.

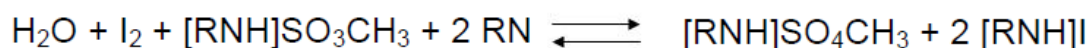
Figura 10: Titulador Potenciométrico Automático - KEM AT-500N



4.2.2. Teor de Água

A norma utilizada nesse trabalho foi a ASTM D 6304^[73]. Ela contempla a determinação do teor de água por titulação potenciométrica de Karl Fisher coulométrico. Uma alíquota da amostra é injetada na célula de titulação de Karl Fisher coulométrico onde iodo é gerado coulométricamente no ânodo e reage estequiometricamente com a água. Quando toda água é consumida o excesso de iodo é detectado por um eletrodo e tem-se o ponto final da titulação.

O princípio do método está baseado em uma reação de oxirredução com medição da quantidade de corrente utilizada para gerar I_2 (cátodo) que reage estequiometricamente com a água presente na amostra conforme reação abaixo:



Segundo a reação, I_2 reage quantitativamente com água. Essa reação forma a base para a determinação de água. Na titulação Karl Fisher Coulométrica, será produzido de modo eletroquímico o iodo necessário diretamente no eletrólito (bureta eletrônica). Entre a quantidade de carga elétrica e a quantidade de iodo produzido existe uma rigorosa relação quantitativa, a qual se utiliza nas dosagens precisas de iodo. A quantidade de água (ponto final da reação) é determinada por um eletrodo duplo de platina (eletrodo de pino de platina) quando há uma quantidade excedente de I_2 no meio. Desse modo aparece uma ddp que é alterada quando se consome

drasticamente o iodo livre e o potencial se altera novamente, indicando o ponto final da titulação [50, 51, 61].

O teor de água foi medido em um titulador de Karl Fischer coulométrico da marca KEM modelo MKC-610. Nas determinações foram utilizados volumes de aproximadamente 2 mL.

Figura 11: Titulador de Karl Fischer coulométrico - MKC-610.



4.2.3. Índice de Iodo

A especificação utilizada nesse trabalho é a EN 14111^[75] para determinação do Índice de Iodo no biodiesel, mas que também foi aplicada no óleo. De acordo com essa norma uma porção de amostra (0,13-0,15g) é misturada a 20 mL de solvente (ciclohexano/ácido acético1/1). Adiciona-se 25 mL do reagente de Wijs. O frasco é agitado suavemente, tampado e permanece no escuro por 60 minutos. O mesmo procedimento é realizado com o branco sem a amostra. Após o repouso adiciona-se 20 mL de sol. KI 100 g/L e 150 mL de água. A mistura é titulada com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L padronizada recentemente. A titulação pode ser manual ou potenciométrica. No caso de ser manual usa-se amido como indicador ^[49]. O Índice de Iodo é calculado pela seguinte equação:

$$II = [(V1 - V2) \times C \times 12,69]/m$$

Onde V1 é o volume de solução de tiosulfato de sódio consumido pelo branco; V2 é o volume de solução de tiosulfato de sódio consumido pela amostra; C é a concentração da solução de tiosulfato de sódio padronizada; m é a massa de amostra pesada.

O procedimento foi realizado em um titulador potenciométrico automático da marca KEM modelo AT-500N equipado com um eletrodo de platina combinado, preenchido com solução de KCl 3,33 mols/L. A solução de tiosulfato de sódio foi padronizada com dicromato de potássio [46].

4.2.4. Massa Específica a 20 °C

A Massa Específica pode ser determinada pelo método ASTM D 4052 [76]. Nesse método uma pequena quantidade de amostra é introduzida em um tubo oscilante. A mudança na frequência de oscilação causada pela mudança na massa do tubo é usada em conjunto com dados de calibração para determinar a Massa Específica da amostra. Para o sebo foi necessário utilizar a técnica ASTM D1298, porque o sebo é sólido a temperatura ambiente [83].

Usou-se na determinação dessa propriedade um densímetro digital automático da marca Anton Paar, modelo DMA - 4500M, calibrado com água processada no sistema Milli-Q da Millipore e ar seco.

Figura 12: Densímetro Digital da Anton Paar, modelo DMA - 4500M



4.2.5. Composição Química de Ácidos Graxos

Neste trabalho foi aplicada a técnica de GC - FID para determinar a composição da matéria prima, com calibração por padrão interno. O procedimento adotado é o da norma europeia EN 14103 [81].

Uma amostra (250 mg) é misturada a 5 mL de solução de heptadecanoato de metila 10 mg /mL (padrão interno). Uma alíquota é injetada. Para execução do procedimento utilizou-se um cromatógrafo Varian CP - 3800 com injetor automático e detector por ionização em chama (FID). Conforme mostra a figura 13 abaixo.

Figura 13: Cromatógrafo gasoso Varian CP – 3800



A coluna utilizada foi uma BPX 70 (SGE) com as dimensões 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de filme. Os parâmetros cromatográficos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros Cromatográficos da análise por GC - FID

<i>Parâmetros do injetor e detector</i>	
<i>Volume de injeção</i>	1µL
<i>Temp. do injetor (°C)</i>	200
<i>Detector</i>	FID
<i>Modo de injeção</i>	Split
<i>Razão de Split</i>	1:100
<i>Temp. do detector (°C)</i>	250
<i>Parâmetros do forno</i>	
<i>Taxa de aquecimento (°C/min)</i>	4
<i>Isoterma (min.)</i>	10
<i>Tempo de corrida total (min.)</i>	52
<i>Temperatura (°C)</i>	80
<i>Gás de arraste</i>	Hélio
<i>Fluxo</i>	1 mL/min.

Uma injeção prévia com padrões cromatográficos foi realizada para identificar os picos C14, C17 e C24:1 para definir o intervalo de quantificação e identificar o tempo de retenção do padrão interno (C17). O teor de éster é determinado pela equação:

$$TE = \{[(\sum A) - API / API] \times [CPI \times VPI / m]\} \times 100$$

Onde TE é o teor de éster; $\sum A$ é o somatório das áreas de todos os picos; API é a área do padrão interno; CPI é a concentração do padrão interno; VPI é o volume de solução de padrão interno; m é a massa de amostra pesada.

4.2.6. Estabilidade Oxidativa

As amostras de biodiesel de soja (BOS) e de sebo (BSB), e suas misturas foram analisadas de acordo com o método Rancimat®, segundo a Norma Europeia EN 14112, utilizando o equipamento de marca METROHM (Modelo Rancimat 873), pois esta é a norma estabelecida no Regulamento Técnico Nº 3/2014 ANP (Fig. 14).

Figura 14: Equipamento Rancimat - METROHM 873.



As amostras foram analisadas sob aquecimento na temperatura de 110°C e fluxo constante de ar 10 L.h^{-1} . O fator de correção da temperatura (ΔT) foi fixado em $0,9^{\circ}\text{C}$, conforme recomendado pela EN 14112. A quantidade de amostra utilizada foi de 3,0 g. Os produtos formados pela decomposição são arrastados por um fluxo de ar para dentro de uma célula condutivimétrica de medição abastecida por água destilada, que passa a dissolver os ácidos voláteis provenientes do biodiesel. A condutividade dessa célula é monitorada automaticamente, sendo o tempo de indução determinado no momento em que verificasse a elevação súbita da condutividade ^[49, 61]. A legislação Brasileira elevou o tempo mínimo da estabilidade à oxidação de 6h para 8h a partir de 1º de novembro de 2014 ^[31].

4.2.7. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

Para determinar essa propriedade foi utilizado o procedimento descrito na norma ASTM D6371 ^[80]. Um volume de 45 mL de cada amostra é resfriado previamente, em condições estabelecidas pela norma, e em intervalos de 1°C é succionada por uma pipeta ligada a um sistema de vácuo controlado que

possui uma malha metálica de 45 μ m. O procedimento é realizado até que, devido à solidificação da amostra, esta não consiga fluir para o recipiente no tempo de 60 segundos. Para a determinação desse parâmetro o equipamento utilizado foi o Automated CFPP Tester modelo AFP-101 da marca TANAKA Scientific Limited (Fig. 15).

Figura 15: Equipamento para teste do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio - AFP – 101 TANAKA



Essa característica está diretamente relacionada à composição química do combustível.

4.2.8. Teor de Éster

O procedimento de preparação das amostras, os solventes, o padrão interno, os parâmetros de injeção e do forno e a formula para calcular são os mesmos utilizados para identificar a composição química da matéria prima e estão descritos no item 4.2.5.

4.2.9 -Teor de Metanol

Para analisar o teor de metanol foi utilizada a norma europeia EN 14110 [85]. Essa norma permite quantificar o metanol residual na faixa de 0,01 a 0,5% em massa. Nesse método a amostra é aquecida a 80 °C em um frasco hermeticamente fechado para permitir o equilíbrio do metanol entre a fase líquida e gasosa. Após o atingido o equilíbrio, uma alíquota da fase gasosa é

injetada no cromatógrafo e o metanol é detectado em um detector de ionização por chama (FID). A figura 16 mostra o cromatógrafo utilizado a seguir.

Figura 16: Cromatógrafo Gasoso Shimadzu GC – 2010



O cromatógrafo utilizado foi um Shimadzu GC- 2010, com injetor automático AOC 5000. A quantificação é feita por padrão externo por meio de uma curva de calibração com três pontos: 0,01, 0,1 e 0,5% em massa. Um volume de 1 μ L da fase gasosa é injetado por um sistema de headspace. A coluna utilizada foi uma Restek Rtx-1 de sílica fundida e fase estacionária de 100% dimetil polisiloxano com as dimensões 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 3 μ m de filme. Os parâmetros cromatográficos são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros cromatográficos para determinação do metanol.

<i>Parâmetros do injetor e detector</i>	
<i>Volume de injeção</i>	1 µL
<i>Temp. do injetor (°C)</i>	150
<i>Detector</i>	FID
<i>Modo de injeção</i>	Split
<i>Razão de Split</i>	Split Less
<i>Temp. do detector (°C)</i>	150
<i>Parâmetros do forno</i>	
<i>Taxa de aquecimento (°C/min)</i>	4
<i>Tempo de corrida total (min.)</i>	52
<i>Temperatura (°C)</i>	80
<i>Isoterma (min.)</i>	10
<i>Gás de arraste</i>	Hélio
<i>Fluxo</i>	10 mL/min.

Os valores estabelecidos pela legislação são de no máximo de 0,20% em massa.

4.3. Produção do Biodiesel

O método escolhido para produção do biodiesel foi a transesterificação alcalina, em única etapa porque, as matérias primas escolhidas apresentaram índice de acidez na faixa recomendada para este tipo de reação na literatura. E foi escolhido o metanol como álcool a ser usado na reação, pois facilita a separação da glicerina e melhora o rendimento e o tempo da reação se comparado ao etanol^[36].

As especificações dos reagentes utilizados nas reações para produção de biodiesel são mostradas na tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes utilizados nas reações do biodiesel.

Dados	Metanol	Hidróxido de sódio
Marca	CHEMCO	VETEC
Grau	PA	PA
Pureza mínima	99,9%	99,9%
MM	32,04 g/mol	40,00 g/mol
Teor de água	0,2%	-
Densidade	0,7918g/mL	

No caso do biodiesel de óleo de soja (BOS), foi utilizado o óleo com temperatura na faixa de 35°C a 40°C, monitorada por termômetro digital, e com agitação, e o tempo de reação foi de 40 min. A proporção de catalisador utilizado foi de 1% em massa, com relação ao óleo, conforme relata a literatura [44, 49], ou seja, para cada 100 mL de óleo de soja foi utilizado 0,919g de NaOH micro pérola, pois a massa específica do óleo de soja é 0,919 g.mL⁻¹ [35 – 37]. A quantidade de metanol foi utilizada em excesso com relação ao óleo, na razão molar de 6:1, e os cálculos foram realizados, com dados da massa molar do óleo (MMo), e também os dados fornecidos pelo produtor do metanol, como segue [45]. A dissolução do hidróxido de sódio em metanol para preparo do metóxido foi realizada com auxílio de ultrassom.

MMo = 902,89 g.mol⁻¹, ou seja;

1mol de óleo = 902,89g

e

100 mL de óleo - 91,9 g, portanto em 100 mL de óleo tem-se x mol de óleo:

1mol de óleo ----- 902,89g

X ----- 91,9 g

X = $\frac{91,9\text{g} \times 1 \text{ mol de óleo}}{902,89\text{g}}$

∴ (portanto)

X = 0,10 mol, ou seja cada 100 mL de óleo equivale a 0,1 mol.

Como o metanol é utilizado na razão molar de 6:1, serão necessários 0,6 mols de metanol que correspondem a:

1 mol metanol = 32,04g $\therefore$ 0,1 mol = 3,204 g, como é necessário 0,6 mols, teremos; 0,6 mol MeOH = 6x 3,204g

$$0,6 \text{ mol MeOH} = 19,224\text{g}.$$

A densidade do metanol é 0,7918 g/mL, logo:

$$1\text{mL} \text{ ----- } 0,7918\text{g}$$

$$Y \text{ ----- } 19,224\text{g}$$

$$Y = \frac{19,224\text{g} \times 1\text{mL}}{0,7918\text{g}}$$

$Y = 24,3 \text{ mL}$, ou seja para cada 100 mL de óleo de soja foi utilizado 25mL de MeOH, e 0,92g de NaOH, que corresponde a 1% da massa de óleo utilizada.

Para o sebo bovino foi utilizado o mesmo procedimento no calculo das quantidades de álcool e catalisador, porém, neste caso foi necessário um ajuste do procedimento experimental, pois algumas literaturas indicavam 1% de catalisador, sebo a 60°C, com tempo de reação de 30 min a 1hora, e este procedimento não foi eficiente [12, 38, 44]. Após diversos testes chegou se aos melhores resultados na obtenção do biodiesel de sebo bovino (BSB), com as seguintes condições, 0,5% de catalisador, sebo a 85°C e 1hora de reação. Os cálculos das quantidades de álcool e catalisador foram efetuados para cada 100 mL de sebo, como segue.

$\text{MMsb} = 886,63 \text{ g/mol}$, item 4.2.5 e a massa especifica do sebo é 0,901 g/mL avaliada conforme procedimento detalhado no item 4.2.4 anteriormente.

Catalisador.

$$100\text{mL sebo} = 90,1\text{g}$$

$$0,5\% \text{ de } 90,1 \rightarrow (0,5/100) \times 90,1 = 0,45\text{g}.$$

Para cada 100mL de sebo foi utilizado 0,45g de NaOH micro perola.

Álcool.

$$100\text{mL sebo} = 90,1\text{g e,}$$

$$1\text{mol sebo} \text{ ----- } 886,63\text{g}$$

$$X \text{ ----- } 90,1\text{g}$$

$$X = \frac{90,1\text{g} \times 1 \text{ mol de óleo}}{886,63\text{g}}$$

∴ (portanto)

$X = 0,10$ mol, ou seja cada 100 mL de sebo equivale aproximadamente a 0,1 mol.

Como o metanol é utilizado na razão molar de 6:1, foram necessários 0,6 mols de metanol que correspondem a:

1 mol metanol = 32,04g ∴ 0,1 mol = 3,204 g, como é necessário 0,6 mols, teremos; $0,6 \text{ mol MeOH} = 6 \times 3,204\text{g}$

$$0,6 \text{ mol MeOH} = 19,224\text{g}.$$

A densidade do metanol é 0,7918 g/mL, logo:

$$1\text{mL} \text{ ----- } 0,7918\text{g}$$

$$Y \text{ ----- } 19,224\text{g}$$

$$Y = \frac{19,224\text{g} \times 1\text{mL}}{0,7918\text{g}}$$

$Y = 24,3$ mL, ou seja para cada 100 mL de sebo também foi utilizado 25mL de MeOH, e 0,45g de NaOH.

As reações foram realizadas em béqueres de vidro boro, e a temperatura monitorada por termômetro de mercúrio, em chapa de aquecimento com agitação, com um agitador magnético Fisatom 752 e ajustado para 400 RPM.

O procedimento de preparo dos biodieseis foi o seguinte; o béquer com a matéria prima na temperatura adequada, dotado do imã para agitação magnética foi colocado na chapa, e a seguir o metóxido recém preparado foi adicionado aos poucos, com auxílio de uma bureta. O monitoramento e a taxa de conversão das reações foram realizados por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e RMN de ^1H respectivamente [42, 45, 48]. Para CCD foi selecionada a mistura adaptada hexano/éter etílico/ ac. acético nas proporções 90/10/2 em volume [46, 61].

Após o termino da reação a mistura contendo o biodiesel e glicerina foi transferida para um funil de separação e guardada em repouso e abrigo da luz por 12 horas, para separação da glicerina. Decorrido o tempo necessário a glicerina foi transferida para outro recipiente e o biodiesel foi submetido ao

processo de lavagem. Inicialmente foi efetuada duas lavagens com solução levemente acida, de HCl, pH entre 4,5 e 5,5 e na sequencia mais três lavagens apenas com água deionizada. Após a lavagem o biodiesel foi seco com sulfato de magnésio (MgSO_4) anidro.

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro da marca Bruker de 7,05 Tesla, modelo DPX300 (300,13MHz para frequência do hidrogênio). Foram utilizadas sondas com 5 mm de diâmetro interno, com detecção no modo direto (dual). Os espectros de ^1H (SFO1 = 300,13 MHz) foram obtidos utilizando a sequência de pulso zg, largura espectral (SWH) média de 15 ppm, tempo de aquisição (AQ) 7,02 s, tempo de espera entre cada aquisição 1,00 s, sendo acumulados (ns) 8 FIDs. Eles foram processados um zero-filling (SI=TD) e com multiplicação exponencial (LB = 0,30Hz).

5 – Resultados e Discussões

A avaliação das propriedades Físicas e Químicas das matérias primas foi necessária antes da produção do biodiesel, para a escolha do melhor processo de transformação, a fim de que fosse obtido um biodiesel de boa qualidade. A composição química dos biodieseis obtidos foi determinada por CG-FID, e utilizada para ponderar a contribuição de alguns grupos químicos, que podem influenciar no comportamento fluidodinâmico e oxidativo das amostras ^[45, 77].

5.1 – Propriedades Físico-Químicas das Matérias Primas

O óleo de soja e o sebo tiveram suas propriedades avaliadas para a escolha do método mais adequado a obtenção dos biodieseis.

5.1.1 – Índice de Acidez

O índice de acidez é uma dos parâmetros mais importantes nas matérias primas para se escolher a rota de obtenção do biodiesel.

Para o óleo de soja o índice de acidez foi de 0,1510 mg KOH/g e a porcentagem de acidez foi de 0,07%. Os valores medidos no sebo foram 0,0803 mgKOH/g para o índice de acidez e a porcentagem de acidez foi de 0,04%.

Como os valores da acidez do óleo e do sebo foram menores que 0,5%, foi possível escolher a transesterificação alcalina em uma única etapa como rota de obtenção dos biodieseis, de acordo com a literatura. O fato das matérias primas terem baixa acidez, leva a obtenção de biodiesel com bom rendimento, baixa saponificação e emulsões.

5.1.2 – Teor de Água

A presença de umidade na matéria prima diminui o rendimento porque favorece a saponificação e também dificulta a separação da glicerina pois, junto com o sabão se forma emulsão. Outros problemas gerado pela alta umidade na matéria prima é a hidrólise dos ésteres formados e a proliferação

de microorganismos ^[40, 49]. Como a literatura recomenda valores de água muito próximo de zero, o sebo foi aquecido entre 80°C e 85°C por duas horas antes da reação, para remoção de água, porque o sebo é muito higroscópico ^[12, 14]. Com o óleo de soja não foi necessário este procedimento.

Os valores observados foram: para o óleo de soja 0,09% e do sebo 0,1%. Os valores encontrados estão bem abaixo dos 0,5% aceito pela literatura, e indicou a obtenção de biodiesel com bom rendimento e com pouca formação de emulsão.

5.1.3 – Índice de Iodo

O índice de Iodo é uma medida das insaturações presentes na matéria prima. No Brasil ainda não há limites especificados mas a legislação Europeia estabeleceu como valor máximo aceitável 130g de I_2 / 100g de amostra ^[49]. O valor medido para o óleo de soja foi 115,35 g de I_2 / 100g de amostra, enquanto o sebo apresentou 27,92 g de I_2 / 100g de amostra, valores próximos ao observado na literatura.

Os valores observados na matéria prima mostrou que tanto o óleo quanto o sebo estavam adequados a produção de biodiesel. Os resultados também indicam que o sebo possui uma quantidade bem menor de compostos insaturados, conforme mostra a literatura.

5.1.4 – Massa Específica 20°C

A massa específica do óleo ou gordura esta diretamente relacionada com a composição química de suas moléculas. Conforme mencionado no item 4.2.4 as normas utilizadas foram a ASTM D4052 para o óleo de soja e a ASTM D1298 para o sebo ^[76, 83]. E os valores medidos foram 0,919 g.cm⁻³ para o óleo de soja e 0,901 g.cm⁻³ para o sebo. Como a massa específica do óleo é maior que a do sebo, podemos prever que este possui uma quantidade de ésteres com cadeia carbônica maior que o sebo.

Conforme os dados das propriedades Físicas e Químicas mostradas na tabela 5 a seguir podemos efetivamente escolher a transesterificação alcalina como processo para produção do biodiesel.

Tabela 5: Propriedades do óleo de soja e do sebo

Propriedade	Unidade	Óleo de soja	Sebo
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,1510	0,0803
Porcentagem de Acidez	%	0,07	0,04
Teor de Água	%	0,09	0,1
Índice de Iodo	g de I ₂ / 100g	115,35	27,92
	Amostra		
Massa Específica	g.cm ⁻³	0,919	0,901

Os valores das propriedades físicas e químicas da matéria prima levaram a escolher o procedimento de transesterificação alcalina em única etapa, como rota de obtenção dos biodieseis.

5.2- Produção de biodiesel

Os biodieseis foram obtidos conforme procedimentos experimentais descritos no item 4.3., para a produção do biodiesel de óleo de soja (BOS), foram utilizados 1200 mL de óleo, divididos em quatro bateladas, duas de 100mL para conferir o procedimento e duas de 500mL. Quanto ao biodiesel de sebo bovino (BSB), após o ajuste do procedimento para 0,5% de catalisador, temperatura do sebo em 85°C e 1 hora de reação foram transesterificados 1200mL de sebo, divididos em 8 etapas, 4 com 100mL cada e mais 4 com 200mL.

Os biodieseis produzidos tiveram diversos parâmetros avaliados para acompanhar a reação, e confirmar a formação dos ésteres e posteriormente verificar se a qualidade do biodiesel produzido atende as especificações legais. Só então foram preparadas as misturas.

5.2.1- Cromatografia em Camada Delgada - CCD

Em análise preliminar por CCD, utilizando sílica como fase estacionária, Hexano: Acetato de etila: ácido acético 9:1:0,2 (v/v/v) como eluente e iodo como revelador, foi possível notar a ocorrência da reação de transesterificação, pois o biodiesel apresentou uma mancha com fator de retenção maior, comparado com a mancha do óleo de soja e do sebo. Isto se deve aos triglicerídeos do óleo e do sebo apresentarem uma polaridade maior, quando comparados com os ésteres metílicos presentes no BOS e BSB, mantendo assim uma afinidade maior com a fase estacionária, e migrando menos. Foi notada também a presença de uma única mancha para os biodieseis, podendo-se concluir que ocorreu a formação do biodiesel ^[42].

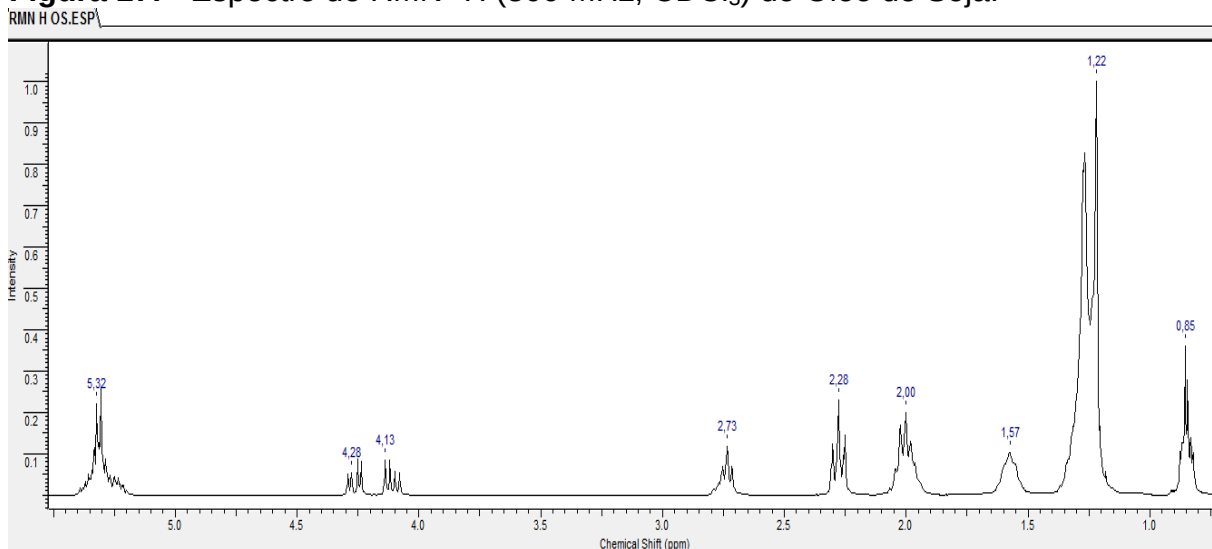
5.2.2 - RMN ¹H

BOS

O espectro de RMN ¹H comprovou a formação do biodiesel e possibilitou verificar sua pureza. No espectro de RMN ¹H do BOS, observou-se os seguintes sinais: um singleto em $\delta = 3,63$ ppm o qual pode-se atribuir aos hidrogênios metílicos do grupo éster, pois os mesmos aparecem tipicamente na região entre $\delta = 3,5 - 3,7$ ppm; um tripleto em $\delta = 2,27$ ppm atribuído aos hidrogênios metilênicos α -carbonila; e um mutipletto na região de $\delta = 2,0$ a $\delta = 1,0$ ppm referente aos grupos metilênicos da cadeia carbônica dos ésteres. O sinal em $\delta = 5,31$ ppm refere-se aos prótons olefínicos e a sua média intensidade está relacionada à alta quantidade de ésteres insaturados presentes.

Comparando os espectros de RMN ¹H do óleo de soja, com o espectro dos ésteres-metílicos, pode se observar o desaparecimento total do deslocamento químico referente aos glicerídeos em $\delta = 4,1-4,3$ ppm. A ausência destes sinais no espectro do éster metílico sugere que ocorreu o consumo total do óleo utilizado como matéria-prima. O solvente utilizado foi o clorofórmio Deuterado. Confirmação da produção do biodiesel por RMN ¹H, conforme mostras os espectros abaixo nas figuras 17 e 18.

Figura 17: - Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do Óleo de Soja.



A fórmula do Linoleato de metila, principal componente do biodiesel de óleo de soja ajuda associar os principais sinais do espectro;

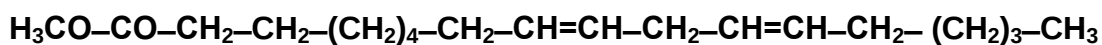
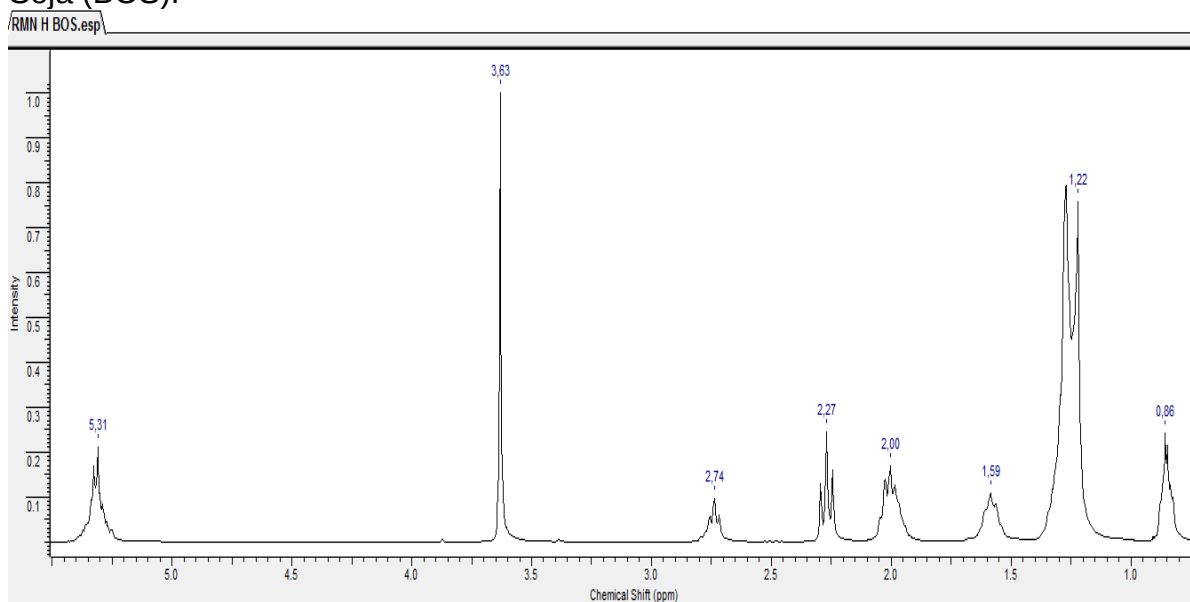


Figura 18: - Espectros de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do biodiesel de óleo de Soja (BOS).



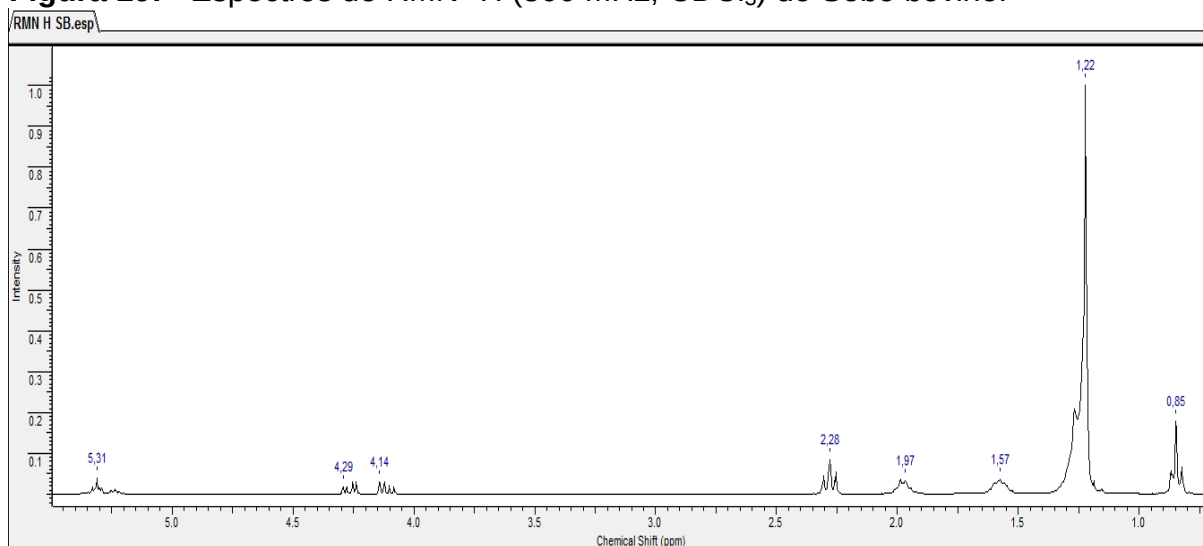
BSB

O espectro de RMN ^1H comprovou a formação do biodiesel e possibilitou verificar sua pureza. Nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear Protônica do sebo bovino (figura 19), pode-se observar os prótons olefínicos, em $\delta = 5,31$ ppm, que aparecem entre $\delta = 5,24$ a $5,34$ ppm; os prótons

metilênicos do glicerol (triglicerídeos) aparecem na faixa de $\delta = 4,07$ a $4,31$ ppm representados por dublo-dubletes; os prótons metílicos são observados como triplete em $\delta = 0,85$ ppm; os prótons alfa-carbônicos são observados como triplete em $\delta = 2,28$ ppm.

No espectro de RMN 1H do BSB (figura 20), observou-se os seguintes sinais: um singlete em $\delta = 3,63$ ppm o qual pode-se atribuir aos hidrogênios metílicos do grupo éster, pois estes aparecem na região entre $\delta = 3,5 - 3,7$ ppm; um triplete em $\delta = 2,27$ ppm atribuído aos hidrogênios metilênicos α -carbonila; e um mutipeto na região de $\delta = 2,0$ a $\delta = 1,0$ ppm referente aos grupos metilênicos da cadeia carbônica dos ésteres. O sinal em $\delta = 5,31$ ppm refere-se aos prótons olefínicos e a sua baixa intensidade está relacionada com a pouca quantidade de ésteres insaturados presentes, e também observamos os prótons metílicos como triplete em $\delta = 0,85$ ppm. Comparando os espectros de RMN 1H do Sebo bovino, com o espectro dos ésteres-metílicos, pode se observar o desaparecimento total do deslocamento químico referente aos glicerídeos em $\delta = 4,1-4,3$ ppm. A ausência destes sinais no espectro do éster metílico sugere que ocorreu o consumo total do sebo utilizado como matéria prima. Os espectros de RMN 1H do sebo e seu biodiesel são mostrados nas figuras 19 e 20 a seguir.

Figura 19: - Espectros de RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) do Sebo bovino.



A fórmula do Linoleato de metila, principal componente do biodiesel de óleo de soja ajuda associar os principais sinais do espectro;

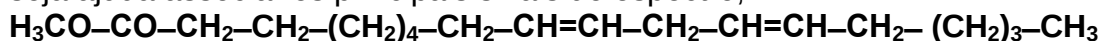
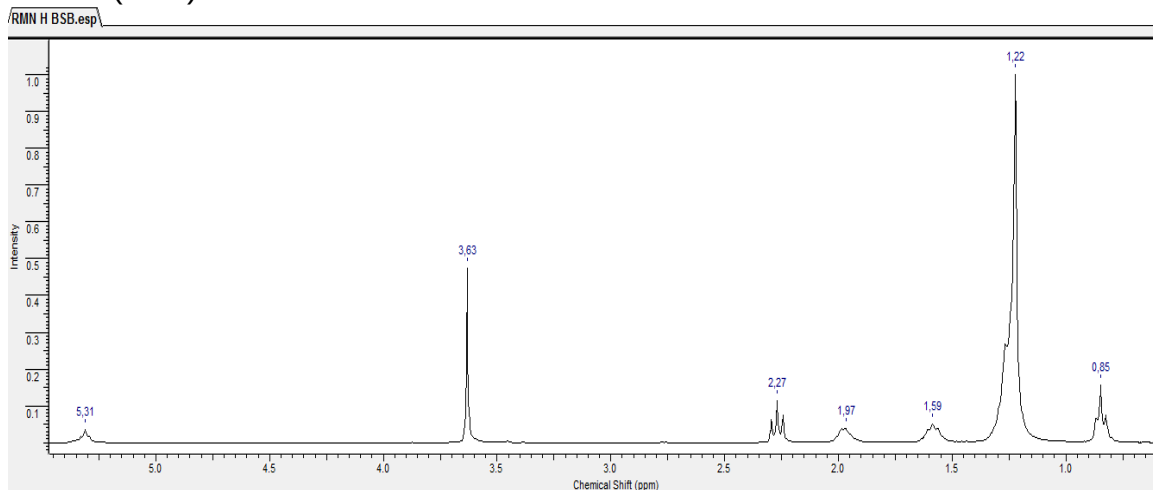


Figura 20: - Espectros de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do biodiesel do Sebo bovino (BSB).



5.2.3 - Teor de Éster e Metanol

Os dois biodieseis produzidos foram analisados por CG-FID para verificar o perfil dos ésteres que formam o biodiesel e verificar o rendimento da reação e se havia resíduos de metanol, do processo de produção lavagem e secagem. Os parâmetros cromatográficos encontram descritos no item 4.2.8., e os cromatogramas seguem abaixo.

Figura 21: Cromatograma do Biodiesel de óleo de soja - BOS

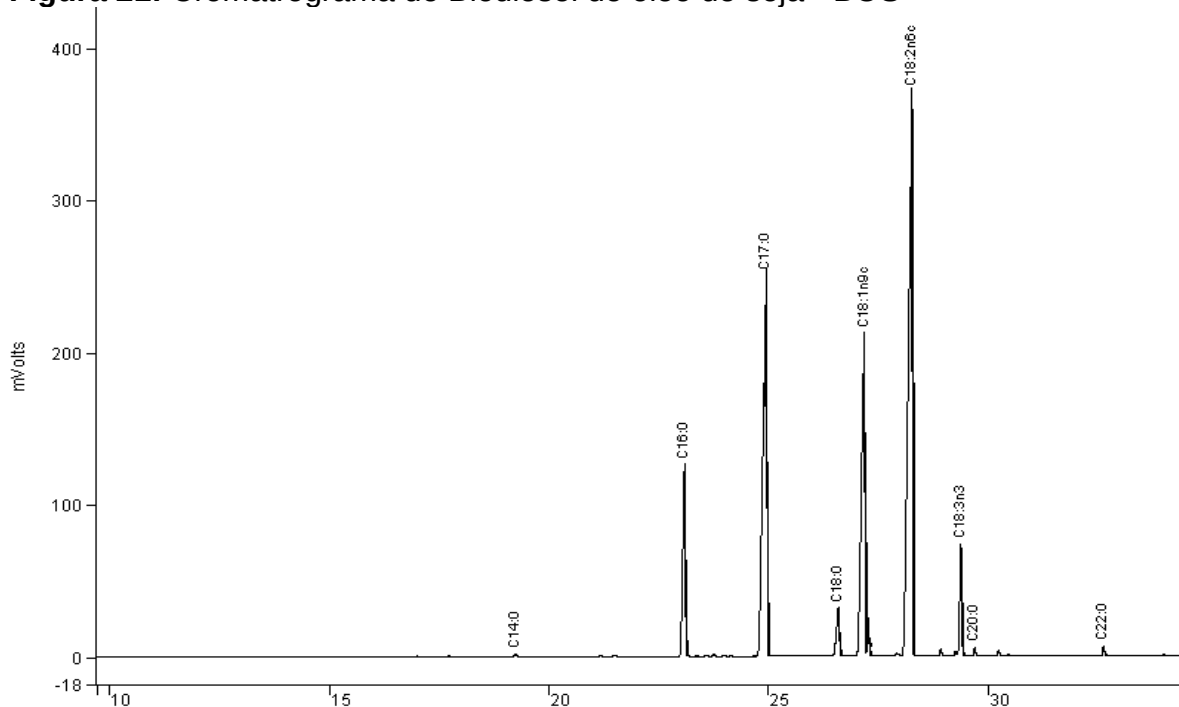
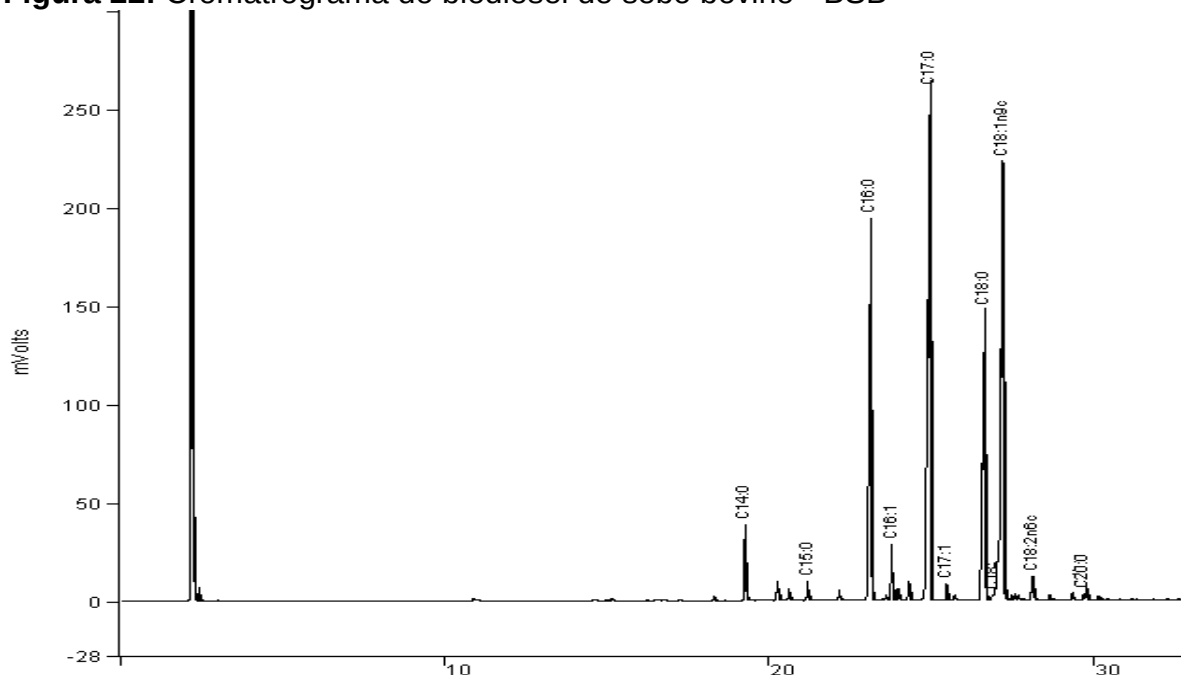


Tabela 6: Composição Química do biodiesel óleo de Soja

Nome/ Número de Carbonos	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Concentração (%)	Tempo de Retenção (min)
Mirístico C 14:0	242	0,12	19,2
Palmítico C 16:0	270	10,91	23,0
Esteárico C 18:0	298	3,15	26,6
Oléico C 18:1 (9)	296	26,65	27,1
Linoléico C 18:2 (9,12)	294	51,76	28,2
Linolênico C 18:3 (9,12,15)	292	5,59	29,3
Araquídico C 20:0	326	0,80	29,7
Behênico C 22:0	354	1,00	32,6
Total de Ésteres		99,98	

A análise por cromatografia gasosa CG – FID mostrou que a composição dos ésteres formados é condizente com a composição descrita na literatura. O pico do C17:0 é referente ao padrão interno. O total de ésteres insaturados em BOS é de 84,00% e o de ésteres saturados é de 15,98%. A quantidade de ésteres insaturados é maior que a de saturados concernente com a estabilidade oxidativa menor que o parâmetro legal e justificando o observado baixo PEFF. O teor de ésteres verificado foi de 96,5%, valor que atende aos parâmetros legais e mostra a eficiência do procedimento da reação de transesterificação [87].

O biodiesel de sebo bovino após os procedimentos de produção também foi submetido a análise por CG-FID para verificar o teor de ésteres presentes, os parâmetros de análise, método adotado e condições do equipamento foram os mesmos de BOS, e estão expostos no item 4.2.8 descrito anteriormente. O cromatograma segue abaixo, na figura 22 e também sua análise.

Figura 22: Cromatograma do biodiesel de sebo bovino - BSB**Tabela 7:** Composição Química do biodiesel de sebo bovino - BSB

Nome/ Número de Carbonos	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Concentração (%)	Tempo de Retenção (min)
Mirístico (C 14:0)	242	5,13	19,23
Pentadecanóico (C 15:0)	256	1,20	21,16
Palmítico (C 16:0)	270	25,04	23,11
Palmitoléico (C 16:1 (9))	268	3,82	23,75
Margárico (C 17:0)	284	3,08	24,94
Estearico (C 18:0)	298	22,76	26,62
Oléico (C 18:1 (9))	296	34,51	27,18
Linoléico (C 18:2 (9,12))	294	2,60	28,11
Araquídico (C 20:0)	326	1,37	29,77
Não Identificado	-	0,40	-
Total		99,91	

A análise de CG-FID do BSB mostrou valores de composição química de acordo com os valores encontrados na literatura. O pico do C17:0 é em grande parte referente ao padrão interno, a área referente ao padrão interno foi subtraída e o restante era pertencente ao C17:0, realmente presente no biodiesel de sebo conforme consta na literatura ^[87]. Sendo que o total de éster insaturado é de 40,93% e de ésteres saturados é de 58,98%. A maior quantidade de ésteres saturados que insaturados, é concernente com a

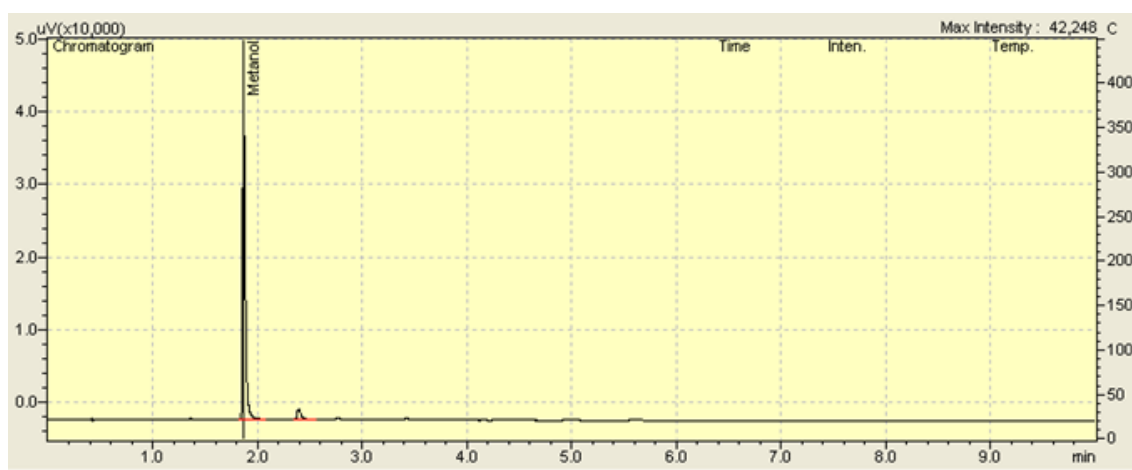
inferência a cerca deste biodiesel ter dificuldade de atender aos parâmetros de Ponto Entupimento de Filtro a Frio, PEFF, e também a cerca de sua alta estabilidade oxidativa uma vez que os ésteres saturados, são mais resistentes a oxidação. O valor observado do Teor de éster foi de 94,7%, o que não atende a legislação, cujo valor mínimo é 96,5%, porém, demonstra boa eficiência da reação.

Teor de Metanol

Metanol residual no biodiesel é altamente prejudicial a qualidade do combustível, pois aumenta sua acidez, diminuí a estabilidade oxidativa e o ponto de fulgor, e ainda ocasiona desgaste no motor por corrosão, portanto, obter um biodiesel praticamente isento de metanol é muito importante. A legislação estabelece que o valor máximo aceitável de metanol ou etanol no biodiesel é de 0,20% em massa.

Os biodieseis obtidos, BOS e BSB após o processo de produção lavagem e secagem foram submetidos a análise por CG-FID, para averiguação do teor de metanol residual. O procedimento experimental, a norma, os dados do equipamento e os parâmetros utilizados são descritos no item 4.2.8. na parte experimental. Os resultados seguem abaixo.

Figura 23: Cromatograma CG-FID do BOS, Teor de metanol

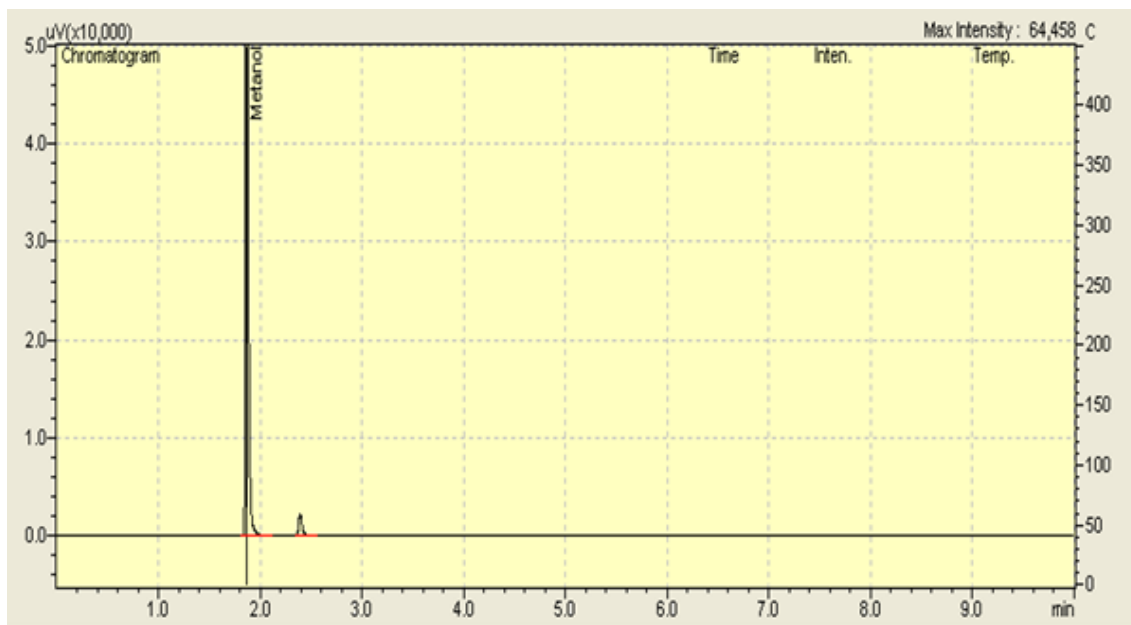


No caso do biodiesel de óleo de soja, o cromatograma é mostrado na figura 23, e o valor encontrado para o Teor de metanol foi de 3,54 ppb ou

$\mu\text{g/kg}$, que convertido em porcentagem equivale a $3,5 \cdot 10^{-7}\%$, ou seja esta dentro do valor estabelecido.

A seguir é mostrado o cromatograma para o BSB, Na figura 24.

Figura 24: Cromatograma CG-FID do BSB, para Teor de metanol.



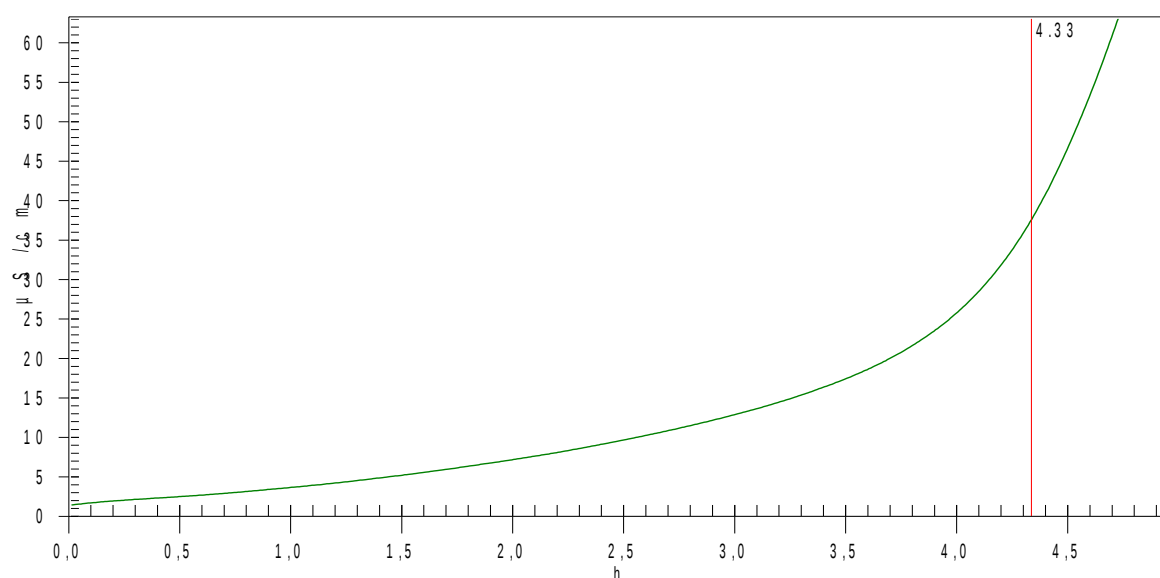
Através da análise cromatográfica do biodiesel de sebo, o valor do teor de metanol observado foi de 7,13 ppb, que equivale a aproximadamente $7,1 \cdot 10^{-7}\%$, também dentro dos parâmetros legais, o que assegura a boa qualidade do biodiesel produzido.

5.2.4 - Estabilidade Oxidativa

O período de indução é avaliado com base na curva de condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$), obtida no decorrer do método, versus o tempo. É construído no gráfico duas retas, uma inclinada e outra nivelada à curva, que se interceptam em um ponto que na escala do tempo equivale ao tempo de indução, que é obtida através do próprio software do Rancimat®. Vários estudos mostram que o período de indução obtido através deste método é conferido com os parâmetros de qualidade derivados da degradação do biodiesel como índice de acidez e viscosidade cinemática [61].

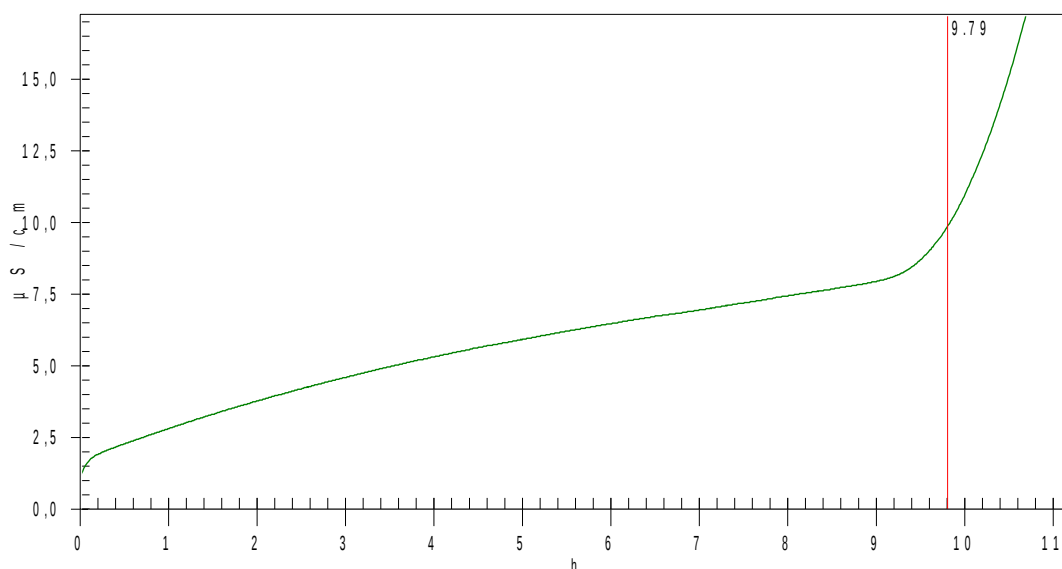
A avaliação da estabilidade oxidativa permite fazer inferências sobre a vida útil do biodiesel e é um dos parâmetros a ser avaliados na determinação da qualidade do biodiesel. É uma propriedade que depende diretamente da quantidade e da posição de insaturações presentes no biodiesel. O procedimento experimental, a norma e os parâmetros utilizados são descritos no item 4.2.6. na parte experimental. Os resultados, obtidos para os biodieseis BOS e BSB são mostrados nas figuras a seguir.

Figura 25: Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de óleo soja - BOS.



O biodiesel de óleo de soja apresentou o tempo de Indução de 4,33 horas confirmando o que a literatura diz a respeito da dificuldade deste biodiesel em atender os parâmetros da legislação que é de no mínimo 6,00 horas. Esta baixa estabilidade do biodiesel de óleo de soja é atribuída ao fato de que a maioria dos seus ésteres (62%), serem insaturados.

Figura 26: Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de sebo bovino - BSB.



O biodiesel de sebo bovino apresentou um tempo de indução 9,79 horas, o que está acima do valor mínimo exigido pela legislação que é de 6,0 horas. Esta alta estabilidade do biodiesel de sebo é atribuída ao fato, da maior parte dos seus ésteres constituintes serem saturados.

Naturalmente outros fatores como umidade, e resíduo de metanol também contribuem para a oxidação do biodiesel e não apenas a composição química, porém, os dois biodieseis analisados foram avaliados e estes 2 parâmetros se encontravam dentro dos valores estabelecidos pela legislação, para garantir um biodiesel de boa qualidade.

O RANP Nº 45/2014, elevou o valor mínimo exigido da estabilidade oxidativa de 6,0 hs para 8,0 hs a partir de novembro de 2014, no entanto, como as medidas nos biodieseis foram efetuadas antes desta data o valor considerado foi de 6,0 horas, conforme determinava a legislação na época das análises [31].

5.2.5 - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio - PEFF

O biodiesel solidifica-se parcialmente ou perde sua fluidez em baixas temperaturas suspendendo o fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, dificultando a partida do motor. O Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) é a medida da menor temperatura em que um líquido pode fluir sem

causar problemas. Em regiões de clima frio, este é um importante parâmetro a ser determinado, pois este procedimento simula a temperatura na qual o combustível poderá congelar nos motores ^[61]. Esta propriedade também está diretamente associada a composição química dos ésteres que formam o biodiesel, ao tamanho do éster e a quantidade de insaturações presentes. Quanto maior for a cadeia do éster, mais resistente a cristalização ele será. E por outro lado, quanto maior for o percentual de insaturados menor será o PEFF observado.

No Brasil o valor estabelecido na maioria dos estados é 19,0°C, porém, o valor recomendado pela ANP é 9,0°C, no entanto, para os estados da região centro sul, onde ocorrem temperaturas mais baixas em determinados períodos do ano, a legislação é variável e o valor depende do mês ^[31]. Conforme mostrado na tabela 17 a seguir.

Tabela 8: Valores de PEFF detalhado por estado e mês.

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte - Resolução ANP Nº45/2014, Regulamento Técnico ANP Nº 3, tabela 3

O procedimento experimental, o equipamento e a norma utilizada nesta análise foram descritos no item 4.2.7 anteriormente. Os valores observados foram; BOS - 4,0°C e o BSB demonstrou o PEFF de 15°C.

Quanto ao PEFF o biodiesel de óleo de soja, atende os parâmetros legais com relativa tranquilidade, com 13°C a menos que o recomendado pelo órgão regulador, e com menos 23°C com relação a legislação. Já o biodiesel de sebo teve o PEFF em 15°C, valores que não atenderiam a legislação nos estados do centro -sul do Brasil, onde estamos em nenhum período do ano.

Os valores encontrado de PEFF para BOS e BSB, são coerentes com os valores observados na literatura, e demonstram o mencionado na introdução do trabalho, isto é, a facilidade de atender este parâmetro pelo biodiesel com

alto percentual de compostos insaturados, e a dificuldade do biodiesel de sebo em atender este parâmetro legal, devido ao seu alto percentual de ésteres saturados.

5.2.6 - Parâmetros físico - químicos

Os dois biodieseis produzidos, tiveram seus parâmetros físico – químicos avaliados, quanto a: Índice de Acidez, Teor de Água, Índice de Iodo, Massa Específica a 20° C, Ponto de Entupimento de Filtro a Frio e Estabilidade Oxidativa. Todos os procedimentos experimentais estão descritos no item 4.2 em seus subitens.

Utilizam-se esses parâmetros no monitoramento de alterações durante a estocagem do biodiesel, sendo alguns usados preliminarmente para a reclassificação de lotes de combustíveis quanto a sua qualidade. No caso do índice de acidez e teor de água se o biodiesel estiver armazenado por 6 meses, estes parâmetros devem ser reavaliados antes do embarque. Os dois biodieseis ainda foram avaliados quanto ao seu aspecto que deve se mostrar Límpido e Isento de Impurezas (LII). A tabela 9 mostra os valores das propriedades físico - químicas medidas para BOS e BSB.

Tabela 9: Parâmetros físico – químicos dos biodieseis BOS e BSB.

Características	BOS	BSB	Limite	Norma
Aspecto	LII	LII	LII	-
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,18	0,12	0,50 (Máx.)	EN14104
Teor de água (ppm)	483	495	500 (máx.)	EN ISO 3104
Massa Específica a 20 °C (kg/m³)	885	874	850-900	EN ISO 3675
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	117	31	NC	EN 14111
Estabilidade Oxidativa (hora)	4,33	9,79	6hs (min)	EN14112
PEFF (°C)	- 4,0	15,0	19 (Máx.)	EN116
Teor de éster (% massa)	96,5	94,7	96,5% (min)	EN14103
Teor de metanol (% massa)	3,5.10 ⁻⁷	7,1.10 ⁻⁷	0,20% (max)	EN14110
Ponto de fulgor °C	121	139	100 (mín.)	EN ISO 3679

Os valores medidos nas análises de BOS e BSB, mostrou que o biodiesel obtido é de boa qualidade e atende os parâmetros exigidos na legislação na grande maioria dos itens, exceto no teor de éster para o BSB que foi de 94,7% enquanto o valor mínimo exigido é de 96,5%. Isto evidencia a dificuldade experimentada no procedimento de transesterificação, onde foram necessários diversos ajustes no procedimento, até chegarmos aos melhores fatores com o uso de 0,5% de catalisador e temperatura de reação de 85°C.

Além disso, ficou evidenciado o exposto na literatura quanto a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel de óleo soja, que não conseguiu atender ao parâmetro mínimo de 6,0 horas estabelecido pela ANP, e cujo valor foi de 4,33 horas. Também foi comprovado a facilidade do biodiesel de sebo bovino a se cristalizar, e cujo valor de PEFF foi de 15°C não atendendo o estabelecido na legislação, para o estado de Mato Grosso do Sul.

Desta forma, fica justificado este trabalho uma vez que o exposto na literatura foi confirmado experimentalmente através de análises laboratoriais, e os dois biodieseis obtidos mostraram as deficiências apontadas como o esperado.

5.3 - Estudo da Misturas

Os biodieseis de sebo e soja, após terem sido avaliados e demonstrarem atender a diversos parâmetros de qualidade, foram misturados partindo inicialmente com 90% de biodiesel de soja e 10% de biodiesel de sebo, e aumentando em 5% de BSB a cada nova mistura, até atingir 50% de cada biodiesel. O volume das misturas foi determinado pela quantidade a ser utilizada nas análises. As misturas obtidas são detalhadas na tabela 19.

Tabela 10: Misturas dos biodieseis de óleo de soja e sebo bovino

Amostra	% BOS	Volume	% BSB	Volume	V. Total
M1	90%	45,0 mL	10%	5,0 mL	50,0 mL
M2	85%	42,5 mL	15%	7,5 mL	50,0 mL
M3	80%	40,0 mL	20%	10,0 mL	50,0 mL
M4	75%	37,5 mL	25%	12,5 mL	50,0 mL
M5	70%	35,0 mL	30%	15,0 mL	50,0 mL
M6	65%	32,5 mL	35%	17,5 mL	50,0 mL
M7	60%	30,0 mL	40%	20,0 mL	50,0 mL
M8	55%	27,5 mL	45%	22,5 mL	50,0 mL
M9	50%	25,0 mL	50%	25,0 mL	50,0 mL

A Figura 27 mostras as misturas de BOS e BSB preparadas.

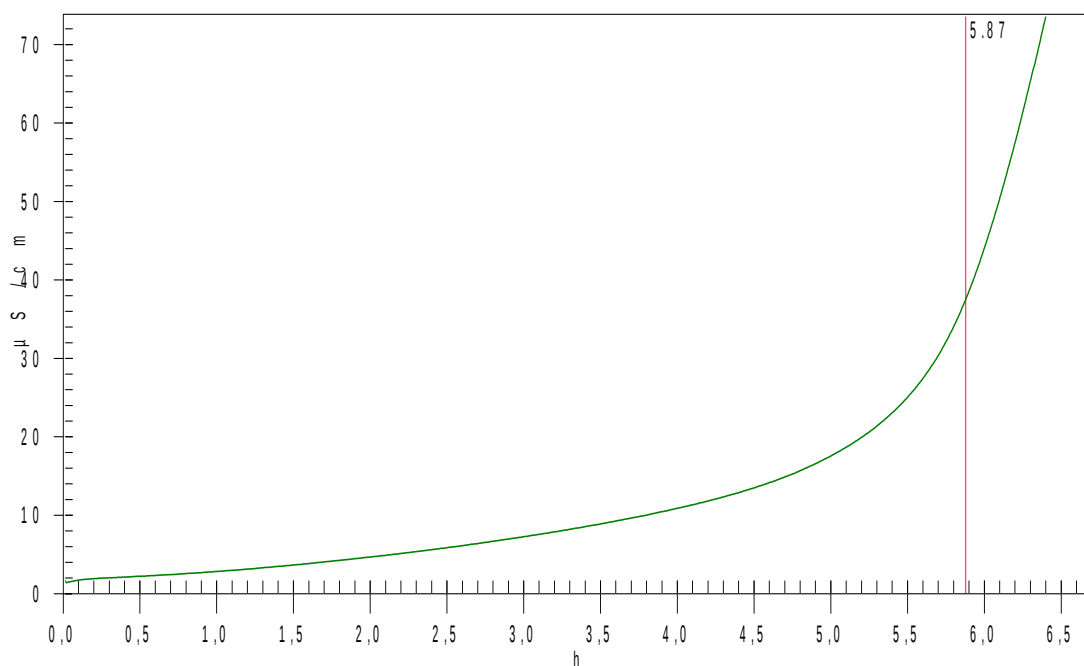
Figura 27: Misturas de BOS e BSB

A seguir as amostras foram submetidas a análises da Estabilidade Oxidativa e do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, e os resultados foram avaliados comparando se com os resultados dos biodieseis puros, e os valores da legislação.

Ficou evidente o aumento da estabilidade oxidativa da mistura à medida que se aumentava a proporção de biodiesel de sebo. O resultado do tempo de

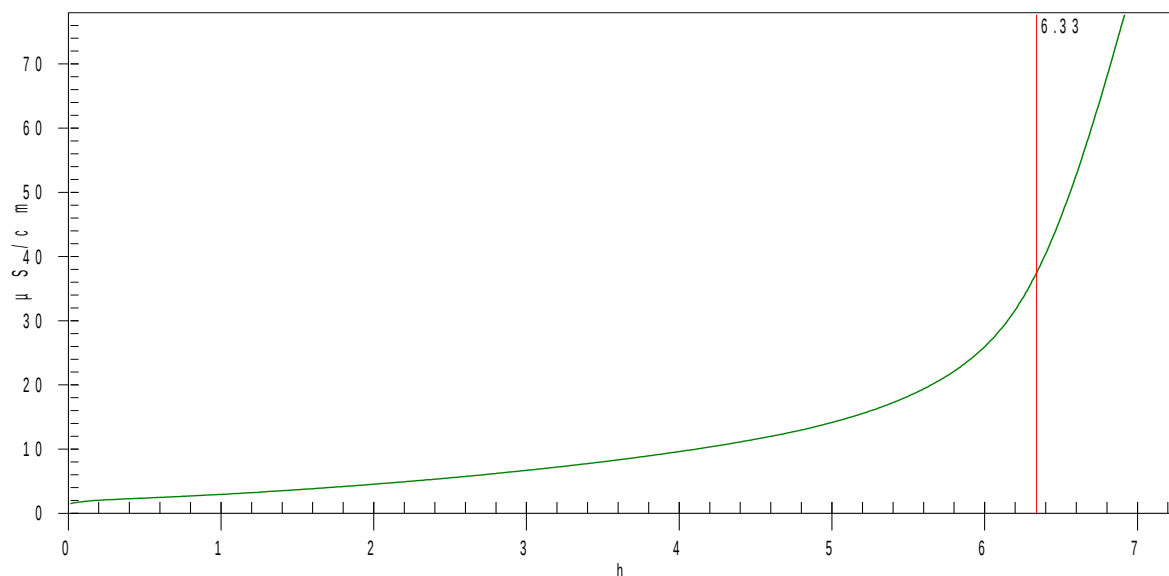
indução da amostra M2, que continha 85% de biodiesel de óleo de soja e 15% do biodiesel de sebo bovino foi de 4,43 horas, apenas um pouco acima do valor do BOS puro. Mas a medida que se aumentou a proporção de BSB, a estabilidade à oxidação foi aumentando e com 40% de BSB, o tempo de Indução já estava próximo ao valor aceito em 5,87 horas como se observa na figura 28.

Figura 28: Gráfico da amostra M7 – 60% de BOS e 40% de BSB



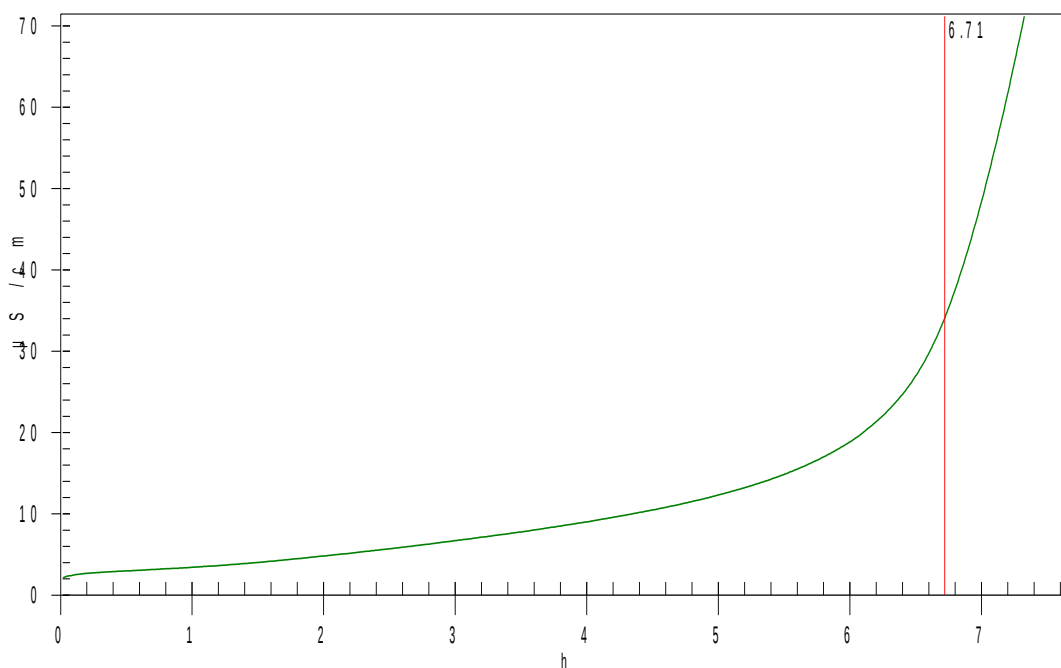
O valor do tempo de indução de M7 embora estivesse bem próximo ao limite estabelecido ainda não havia atingido o mínimo necessário. Porém, as amostras M8 com 45% e M9 com 50% de biodiesel de sebo bovino, conseguiram atender ao valor estabelecido, 6,33 e 6,71 horas de tempo de Indução, conforme se observa nas figuras 29 e 30.

Figura 29: Gráfico da amostra M8 – 55% de BOS e 45% de BSB



A mistura M9 foi a que apresentou maior estabilidade oxidativa.

Figura 30: Gráfico da amostra M9 – 50% de BOS e 50% de BSB



A análise dos tempos de indução mostrou que as misturas contendo a partir de 45% de biodiesel de sebo atende aos parâmetros estabelecidos, e que com 50% de BSB a mistura fica mais resistente a oxidação. Estes resultados são coerentes, uma vez que com a diminuição do percentual de biodiesel de óleo de soja, também foi diminuindo a concentração de ésteres insaturados e

aumentando o percentual de ésteres saturados provenientes do biodiesel de sebo.

Quanto ao ponto de entupimento de filtro a frio, foi observado que a medida que se aumenta a proporção de biodiesel de sebo este valor aumenta, em média um grau Celsius a cada 5% de BSB. Iniciando com $-2,0^{\circ}\text{C}$ para a mistura M1, com 10% de BSB e finalizando com $7,0^{\circ}\text{C}$ na mistura M9 com 50% de cada biodiesel.

Todas as misturas atenderam aos parâmetros quanto ao ponto de entupimento de filtro a frio, para o Estado de Mato Grosso do Sul – BR e os estados das regiões Sudeste, Centro Oeste, Norte e Nordeste, para todos os meses do ano. As misturas também atenderam aos parâmetros quanto a PEFF para os estados da região Sul na maioria dos meses do ano, exceto nos meses de maio a setembro, quando o valor exigido passa a ser de $5,0^{\circ}\text{C}$. No caso dos estados da região Sul do Brasil, apenas as misturas de M1 a M7 atenderiam ao valores exigidos de ponto de entupimento de filtro a frio. A tabela 17 (pagina 65), traz os valores de ponto de entupimento de filtro a frio exigidos em vários estados brasileiros, detalhada por meses do ano. Os estados deixados fora da tabela, o valor de PEFF exigido é de $19,0^{\circ}\text{C}$.

A mistura M9 foi a que apresentou a maior temperatura de PEFF, se mostrando a mais suscetível a cristalizar. Este resultado é bastante coerente, uma vez que esta amostra M9, com 50% de BSB é a com maior proporção de ésteres saturados que as demais.

A tabela 11 mostra os valores da Estabilidade Oxidativa e do PEFF para cada uma das misturas e também dos dois biodieseis puros.

Tabela 11: Estabilidade Oxidativa e PEFF dos biodieseis de óleo de soja e sebo bovino

Amostra	Estabilidade Oxidativa [Norma EN14112]		Ponto de Entupimento de Filtro a Frio [Norma EN116]	
	Resultado	Limite	Resultado	Limite
BOS Puro	4,33h	6,0 hs	- 4,0°C	14°C (Nov-Abr)*
BSB Puro	9,79h	6,0 hs	15,0°C	14°C (Nov-Abr)*
M1	3,23h	6,0 hs	-2,0°C	14°C (Nov-Abr)*
M2	4,43h	6,0 hs	0,0°C	14°C (Nov-Abr)*
M3	4,69h	6,0 hs	1,0°C	14°C (Nov-Abr)*
M4	4,89h	6,0 hs	2,0°C	14°C (Nov-Abr)*
M5	5,23h	6,0 hs	3,0°C	14°C (Nov-Abr)*
M6	5,69h	6,0 hs	4,0°C	14°C (Nov-Abr)*
M7	5,87h	6,0 hs	5,0°C	14°C (Nov-Abr)*
M8	6,33h	6,0 hs	6,0°C	14°C (Nov-Abr)*
M9	6,71h	6,0 hs	7,0°C	14°C (Nov-Abr)*

6 – Conclusões

As matérias primas obtidas apresentaram qualidade a produção de biodiesel, e devido a baixa acidez foi possível utilizar a transesterificação alcalina que é mais rápida, gera maior rendimento e melhor separação do glicerol que os demais processos.

As condições descritas na literatura para as transesterificações do óleo de soja são plenamente aplicáveis. Já para o sebo bovino foi necessário um ajuste no procedimento, e as melhores condições foram com 0,5% de catalisador e temperatura de 85°C, nestas condições a reação de transesterificação do sebo gera o melhor rendimento, e melhora a separação do glicerol.

Os dois biodieseis produzidos atenderam as exigências da legislação na grande maioria dos itens testados, exceto para o teor de éster que o BSB apresentou 94,7% enquanto a legislação determina que seja no mínimo 96,5%.

O biodiesel de óleo de soja apresentou como esperado estabilidade oxidativa abaixo do valor mínimo exigido.

O biodiesel de sebo bovino puro assim como descrito na literatura apresentou Ponto de Entupimento de Filtro a Frio 15°C, acima do valor cobrado na literatura, que vai de 8°C nos meses mais frios até 14°C nos meses mais quentes no Estado do Mato Grosso do Sul.

A análise por cromatografia gasosa do biodiesel de óleo de soja mostrou uma composição química percentual dos ésteres que o compõe condizente com os valores descritos na literatura. Sendo o éster Linoléico (C18:2), o principal componente com 51,76% do total de ésteres presentes. O biodiesel de óleo de soja possui em sua composição 84,00% de ésteres insaturados, o que lhe assegura boa resistência a cristalização e consequente baixo ponto de entupimento de filtro a frio.

A análise cromatográfica do biodiesel de sebo bovino demonstrou uma composição química percentual dos ésteres que o compõe, conforme os valores descritos na literatura. Sendo o éster Oleico (C18:1) o presente em

maior quantidade na sua composição com 34,51% do total de ésteres que compõe o BSB, seguido pelo ácido Palmítico (C16:0) com 25,04%. O biodiesel de sebo apresenta sua composição química com 40,93% de ésteres saturados, o que explica sua alta tendência a cristalização e também a alta estabilidade oxidativa.

As misturas dos biodieseis de óleo de soja e do sebo bovino mostrou ser capaz de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel à medida que se aumenta a proporção do biodiesel de sebo. Ou seja, à medida que aumenta o percentual de ésteres saturados a resistência aos processos oxidativos aumenta, sendo os melhores resultados obtidos com 45% e 50% de biodiesel de sebo. Então neste caso é recomendado uma mistura contendo 50% de BSB, que possui a maior estabilidade oxidativa.

Foi observado que o aumento da proporção de biodiesel de sebo bovino provoca aumento na Temperatura do ponto de Entupimento de Filtro a Frio, devido à diminuição percentual de ésteres insaturados provenientes do biodiesel de óleo de soja, e aumento percentual de ésteres saturados provenientes do biodiesel de sebo.

Como foi observado um aumento de 1,0°C no PEF, a cada aumento de 5% de biodiesel de sebo, o valor máximo recomendado para a mistura é de 50%, pois, com este percentual o valor foi de 7,0°C, apenas um grau abaixo do valor aceito para a região centro sul do Brasil.

As misturas M8 e M9, com 45% e 50% de biodiesel de sebo, atenderam a todos os parâmetros legais, tanto em relação à estabilidade oxidativa quanto ao ponto de entupimento de filtro a frio. Isto mostra que as misturas dos dois biodieseis nessas proporções, é uma alternativa viável para solução dos problemas de qualidade relativos a cada um dos biodieseis, e poder ter aplicação imediata na indústria, uma vez, não é necessário nenhum ajuste a planta produtora.

Entre as perspectivas de trabalhos futuros está a possibilidade de desenvolver um método aplicável para produzir biodiesel, com etanol e propanol, através de catalise heterogênea.

7- REFERÊNCIAS

- 1- https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf
Acessado em setembro de 2014.

- 2- Duarte, A; **BiodieselBr**; pg 24, 2008.

- 3- Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krah, J.; Ramos, L. P. **Manual de Biodiesel**, 1ª ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

- 4- GOLDEMBERG, J; **Biomass and energy**; Química nova, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

- 5- Nuno Carvalhais, et al.; **Global covariation of carbon turnover times with climate in terrestrial ecosystems**; NATURE; VOL 514 , pg 214, OCT 2014.

- 6- Associação Brasileira de Energia Eólica, www.portalabeeolica.org.br

- 7- **Global Atlas Geothermal** – Disponível em [http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/Global Atlas Geothermal.pdf](http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/Global_Atlas_Geothermal.pdf) Acessado em 25/09/14

- 8- Antonio Otávio T. Patrocínio, et.al.; **Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais**; Química Nova vol.33 no.3 São Paulo 2010

- 9- Vichi e Mansor; **Energia, Meio Ambiente e Economia: o Brasil no contexto mundial**; *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 757-767, 2009

- 10- E.C. Bortoni et al.; **Online optimal power distribution between units of a hydropower Plant**; *Renewable Energy* 75, 30-36, 2015.

- 11- **Anuário Estatístico da ANP.**
<http://www.anp.gov.br/?pg=66833#Seo4> Consultado em 05/03/2014

- 12-Marques, M. V. et al. **A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel**. *Analytica*, São Paulo, n. 33, p. 72-87, fev./mar. 2008.

- 13- <http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biomassa>
Acessado em 27/10/14.

- 14- Claudemiro de Lima Júnior, et. al; **Potencial de Aproveitamento Energético de Fontes de Biomassa no Nordeste do Brasil**; Revista Brasileira de Geografia Física, v.07, n. 02, 207-221(2014).

- 15- (<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>) Consultado em Abril e 14 de agosto de 2013.

- 16- Pinto, A. C. et al. **Biodiesel: An Overview**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 16, n. 6, pg. 1313-1330, 2005.

- 17- <http://www.anp.gov.br/?pg=60467&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1414089369559> Acessado em 23/10/14

- 18- **Anuário Estatístico ANP**, disponível em tabela 4.1
http://www.anp.gov.br/?pg=66833#Se_o_4 consultado em 07/03/2014.

- 19- **Anuário de Agroenergia**; Disponível em
http://www.agricultura.gov.br/arg_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/anuario_agroenergia/index.html Consultado em 23/10/14.

- 20- <http://www.anp.gov.br/?pg=57994&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1414098390441> Acessado em 23/10/14

- 21- **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. – v. 1 – Brasília : Conab, 2013- v. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>

- 22- **BOLETIM DO ETANOL** Nº 02/2014 Disponível em www.anp.gov.br

- 23- Nogueira, Luiz Augusto Horta, et al.; **"Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável."**; *Rio de Janeiro, BNDES/CGEE* (2008).

- 24- SANTOS, J. R. A.; GOUVEIA, E. R. **Produção de bioetanol de bagaço de cana de açúcar**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v. 11, n. 1, p. 27-33, 2009.

- 25- ANDRIETTA, Maria da Graça S. et al; "**Bioetanol: Brasil, 30 anos na vanguarda.**"; *Revista Multiciência: Construindo a História dos produtos naturais*; 1-16, 2006.
- 26- Monica Dan, et al; **From wood wastes to hydrogen e Preparation and catalytic steam reforming of crude bio-ethanol obtained from fir wood**; *Renewable Energy* 74, 27-36 (2015)
- 27- B. Gutierrez-Rivera et al; **Bioethanol production from hydrolyzed sugarcane bagasse supplemented with molasses "B" in a mixed yeast culture**; *Renewable Energy* 74, 399 – 405, (2015).
- 28- PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>Acesso em:10 de setembro de 2014.
- 29-<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/historico.html> consultado em 07/03/2014.
- 30- Pinto, A. C. et. al; **Biodiesel: an overview**; *J. Braz. Chem. Soc.* 16, 6b, pg 1313, 2005.
- 31- Resolução Nº 45, ANP e Regulamento Técnico Nº 3/2014 ANP, disponível em anp.gov.br Acessado em 19/11/14.
- 32- Franco et al; **BIODIESEL DE MICROALGAS: AVANÇOS E DESAFIOS**; *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 3, 437-448, 2013
- 33-[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Comentarios/lspa_201401comentarios.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Comentarios/lspa_201401comentarios.pdf) consultado em 06/03/2014.
- 34-http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201303_1.shtm consultado em 06/03/2014.
- 35- Dorsa, R. **Tecnologias de Óleo Vegetais**. Campinas: Ed. Ideal, 2004.

- 36-BARRERA-ARELLANO, D.; **Óleos e Grãos**; 6:10, 1993.
- 37- KNOTHE, G., et al. **A Historia dos Combustíveis Derivados de Óleos Vegetais. Manual do Biodiesel**. 1. São Paulo : Edgard Blucher, 2006.
- 38- Fernandes Júnior et al – **Caracterização de resíduo sólido formado em biodiesel de sebo bovina** - Quim. Nova, Vol. 35, No. 10, 1901-1906, 2012
- 39-Bueno, C.R.F. et al; **Produção e aplicação do sebo bovino- SP**; Textos para Discussão, n. 32, p. 1-17, ago. 2012.
- 40-Associação Brasileira de Reciclagem Animal <http://abra.ind.br/views/download/diagnostico.pdf> , 2012; acessado em outubro de 2013.
- 41- NOGUEIRA, R.G.; GONÇALVES, M.A.B.; **O efeito estufa pode ser reduzido com a produção e a utilização do biodiesel**; Revista Processos Químicos, p. 51-59, jul./dez. de 2007.
- 42- Froehener et al; **Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade**; Quim. Nova, Vol. 30, No. 8, 2016-2019, 2007.
- 43-Oliveira, D. M. de et al.; **Avaliação da Estabilidade a Oxidação e do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Biodieseis derivados de blendas de sebo bovino com óleo de soja**; Revista de Iniciação Científica da Ulbra – Nº 10/2012.
- 44- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., *Química Orgânica*, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006
- 45- Geris et al.; **Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas praticas de Química Orgânica**; Química Nova, Vol 30, Nº5, pgs 1369 – 1373, 2007.
- 46- ANDREU, Maxwell P.; **Síntese e Caracterização do Biodiesel de Dez Procedências de Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.) Cultivadas em Chapadão do Sul/MS**; Dissertação - UFMS, 2010.

- 47- BAIRD, C; **Química ambiental**; 2º Ed. São Paulo: ARTMED EDITORA S. A. 2002. 4. 195-211.
- 48- FERRARI, A. R. et. al; **Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico química e consumo em gerador de energia**; Química Nova, 28(1): 19-23, 2005.
- 49- Teixeira, Geuza A. de A.; **Avaliação do tempo de vida útil de biodiesel metílico obtido a partir da mistura de sebo bovino e óleos de soja e babaçu**; Tese de Doutorado; UFPB - João Pessoa, 2011.
- 50- VIEIRA, J. A. V. et al; **Remoção e Reabsorção de Água em Biodiesel de Mamona e Soja**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.
- 51- VIEIRA, J. A. V. et al; **Estudo de higroscopicidade do biodiesel**. Petro e Química, 64-68, 2006.
- 52- KNOTHE, G., **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**, *Fuel Processing Technology*, **86: 1059, 2005**.
- 53- DORADO, M. P. et al; **Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil**; *Fuel*, 2003, 82, 1311.
- 54- KNOTHE, G. et al; **Cetane Numbers of Branched and Straight-Chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester**. *Fuel*, v. 82, p. 971-975, 2003.
- 55- TAN, C. P. et al; **Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods**; *Food Chemistry* v. 76, p. 385-389, 2002.
- 56- VELASCO, J. et al; **Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry**. *Food Chemistry*, v. 85, p. 623-632, 2004.

- 57- DUNN, R. O. **Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)**; *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1071-1085, 2005.

- 58- HILL, S. E.; **A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods**. *Inform*, 5(1):104, 1994.

- 59- GUTIÉRREZ ROSALES, F.; **Determinación de la estabilidad oxidativa de aceite de oliva vírgenes: comparación entre el método del oxígeno activo (A.O.M.) y el método Rancimat**; *Grasas Y Aceites*, 40(1):1, 1989.

- 60- MAN, J. M.; MAN, L.; **Automated AOM test for fat stability**; *J. American Oil Chemists' Society*, 61(3):534, 1984.

- 61- Rial, Rafael C., **Avaliação da Ação do Extrato de Gengibre em Biodiesel de Soja: Comparação com Antioxidantes Comerciais**; Dissertação; UFMS - Campo Grande 2014.

- 62- BERGER, K.; HAMILTON, R.; **Developments in Oils and Fats**. London: Chapman & Hall, 1995.

- 63- GORDON, M. et al; **The development of oxidative rancidity in foods**. In: **Antioxidants in food**. England: Woodhead publishing, 2001.

- 64- SILVA, F. et al; **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante**. *Química Nova*, 1, pp. 94-101, 1999.

- 65- DUNN, R. O. **Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils**, *Journal American Oil Chemists Society*, **76: 109, 1999**.

- 66- SORIANO, JR N. U. et al ; **Ozonied vegetable oil as pour point depresant neat biodiesel**. *Fuel*, **85: 25, 2005**.

- 67- KNOTHE, G., **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**, *Fuel Processing Technology*, **86: 1059, 2005**.
- 68- GARCIA, C. C. et.al; **Influência da concentração do biodiesel metílico de palma no comportamento de misturas biodiesel/diesel**, I Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, Brasília-DF, **2006**.
- 69- SOLDI, R. A. et al; **Aditivo Redutor dos Pontos de Névoa do Biodiesel dos óleos de soja e de palma e de suas misturas com o petrodiesel**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.
- 70- Dabdoub, J. M. et al; **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**; *Quím. Nova*, **2009**, 32, 776.
- 71- American Society for Testing and Materials; ASTM D664.
- 72- American Oil Chemists' Society; AOCs Recommended Practice Ca 5a-40
- 73- American Society for Testing and Materials; ASTM D6304.
- 74- European Committee for Standardization, EN 14214.
- 75- European Committee for Standardization, EN 14111.
- 76- American Society for Testing and Materials; ASTM D4052.
- 77- Rita C. M. Faria; **Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel:diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas**; *Quím. Nova* vol.30 no.8 São Paulo 2007
- 78- European Committee for Standardization, EN 14112.
- 79- American Society for Testing and Materials; ASTM D93.

- 80- American Society for Testing and Materials; ASTM D6371.
- 81- European Committee for Standardization, EN 14103.
- 82- Gunstone, F. D.; Harwood, J. L. Dijkstra, A. J. *The Lipid Handbook*, 3^a ed. Nova Iorque: Editora CRC Press, 2007.
- 83- American Society for Testing and Materials; ASTM D1298.
- 84- BERSET, C.; CUVELIER, M.-E. Méthodes d'évaluation du degré d'oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxydant. **Sciences des aliments**, v. 16, n. 3, p. 219-245, 1996.
- 85-European Committee for Standardization, EN 14110.
- 86- Santos, Anne G.D.; Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino; Dissertação – UFRN; Natal 2010.**
- 87- Marques *et al.*; **Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por Cromatografia Gasosa utilizando Oleato de Etila como Padrão interno; *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 4, 978-980, 2010**

Anexo A

Resolução ANP Nº14/ 2012 e Regulamento Técnico ANP Nº 4/2012

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012

Nota:

Revogada pela Resolução ANP nº [45](#), 25.8.2014 – DOU 26.8.2014 – efeitos a partir de 26.8.2014.

A Diretora-Geral da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 390, de 10 de maio de 2012;

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel no óleo diesel a ser comercializado;

Considerando o disposto no inciso XVIII, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005, que estabelece que cabe à ANP especificar a qualidade do biodiesel, e

Considerando a Lei [12.490](#), de 16 de setembro de 2011 que, acrescenta e dá nova redação a dispositivos previstos na Lei nº [9.478](#)/1997, além de ampliar a competência da ANP para toda a Indústria de Biocombustíveis, definida como o conjunto de atividades econômicas relacionadas com produção, importação, exportação, transferência, transporte, armazenagem, comercialização, distribuição, avaliação de conformidade e certificação da qualidade de biocombustíveis,

Resolve:

Art. 1º Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 4/2012 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

Parágrafo único. A partir de 1º de janeiro de 2010 o teor de biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel é de 5%, em volume.

Das Definições

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I - Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante desta Resolução;

II - Óleo diesel A: combustível de uso rodoviário, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural. Não deve conter biodiesel;

III - Óleo diesel B: combustível de uso rodoviário, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural. Deve conter biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente;

Osmar Nunes de Freitas

IV - Óleo diesel BX: combustível de uso rodoviário, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural. Deve conter biodiesel em proporção definida (X%) quando autorizado o uso específico ou experimental conforme legislação vigente;

V - Produtor: pessoa jurídica ou consórcios autorizados pela ANP a exercerem a atividade de produção e comercialização de biodiesel;

VI - Distribuidor: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, etanol combustível, biodiesel, óleo diesel B, óleo diesel BX e outros combustíveis automotivos;

VII - Revendedor: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de revenda varejista que consiste na comercialização de combustível automotivo em estabelecimento denominado posto revendedor;

VIII - Transportador-Revendedor-Retalhista (TRR): pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício das atividades de transporte e revenda retalhista de combustíveis, de óleos lubrificantes e graxas envasados, óleo diesel B e óleo diesel BX.

IX - Importador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de importação;

X - Exportador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de exportação;

XI - Refinaria: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de refino de petróleo;

XII - Adquirente: pessoa jurídica autorizada pela ANP, responsável pela aquisição e armazenamento de biodiesel, para garantir o estoque regulatório necessário a fim de assegurar o abastecimento nacional de biodiesel;

XIII - Boletim de Análise: documento da qualidade emitido por laboratório cadastrado na ANP de acordo com a Resolução ANP nº [46](#), de 09 de setembro de 2011, ou outra que venha substituí-la, que contenha informação(ões) e resultado(s) do(s) ensaio(s) realizado(s), conforme Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

XIV - Certificado da Qualidade: documento emitido por Produtor, Adquirente e Importador que comprove o atendimento do produto comercializado à especificação da ANP. Deve conter todos os requisitos constantes do Artigo 5º, § 8º, da presente Resolução.

XV - Volume Certificado: quantidade segregada de produto em um único tanque, caracterizada por Certificado da Qualidade;

XVI - Firma inspetora: pessoa jurídica credenciada pela ANP, conforme legislação vigente, para a realização das atividades de adição de marcador aos PMC, de adição de corante ao etanol anidro combustível, com base em regulamentos da ANP, e de controle da qualidade dos produtos indicados pelas Portarias ANP nº [311](#), de 27 de dezembro de 2001, [312](#), de 27 de dezembro de 2001 e [315](#), de 27 de dezembro de 2001;

XVII - Aditivo: produto constituído de um ou mais componentes ativos, com ou sem diluente, que agrega características benéficas ao combustível automotivo.

XVIII - Componente ativo: constituinte do aditivo que melhora as propriedades do biodiesel.

XIX - Diluente: constituinte que, adicionado ao componente ativo, facilita a sua solubilidade no biodiesel;

XX - Terminal de carregamento: local de carregamento do produto, no país de origem;

XXI - Controle da Qualidade: conjunto de atividades necessárias para comprovar o atendimento à especificação da ANP de um produto, dentre as quais consta a emissão de Certificado da Qualidade;

XXII - Laboratório cadastrado: laboratório que, para realizar ensaios físico-químicos em biodiesel para emissão de Certificado da Qualidade ou de Boletim de Análise, foi cadastrado na ANP conforme Resolução ANP nº [46](#), de 09 de setembro de 2011, ou outra que venha a substituí-la.

Da Comercialização

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Distribuidores, Refinarias, Importadores e Exportadores de biodiesel autorizados pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão realizar a mistura óleo diesel A/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedado ao Revendedor e ao Transportador-Revendedor-

Retalhista adquirir e comercializar biodiesel diretamente de Refinaria, Produtor, Importador ou Exportador.

Art. 4º O Distribuidor e o Adquirente ficam obrigados a recusar o recebimento do produto caso constatem qualquer não-conformidade presente no Certificado da Qualidade ou após realização de análise de amostra representativa. Tal não-conformidade deverá ser comunicada ao Centro de Relações com o Consumidor da ANP, cujo telefone encontra-se disponível no sítio www.anp.gov.br, no prazo máximo de 48 (quarenta e oito) horas, considerando-se somente os dias úteis, e informando:

I - Data da ocorrência;

II - Número e data de emissão da Nota Fiscal e;

III - CNPJ do emitente da Nota Fiscal.

Da Certificação do Biodiesel

Art. 5º O Produtor, o Adquirente e o Importador ficam obrigados a garantir a qualidade do biodiesel a ser comercializado em todo o território nacional e a emitir o Certificado da Qualidade de amostra representativa, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos da especificação constante no Regulamento Técnico ANP nº 4/2012, parte integrante desta Resolução.

§ 1º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 2º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do Produtor, do Adquirente ou outro(s) contratado(s) por estes, o(s) qual(is) deverá(ão) ser cadastrado(s) pela ANP conforme Resolução ANP nº 46, de 09 de setembro de 2011, ou outra que venha a substituí-la.

§ 3º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor e o Adquirente deverão emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados constantes do(s) Boletim(ns) de Análise que tenham recebido do(s) laboratório(s) cadastrado(s) pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o(s) laboratório(s) responsável(is) por cada ensaio.

§ 4º Caso o produto não seja comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, a partir da data de certificação constante do Certificado da Qualidade, a característica massa específica a 20 °C deverá ser novamente analisada. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 °C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 5º No caso da importação de biodiesel, a análise de amostra representativa e a emissão do Certificado da Qualidade deverão ser realizadas por Firma Inspetora, contratada pelo Importador, atestando que o produto atende ao Regulamento Técnico ANP nº 4/2012, parte integrante desta Resolução.

I - A Firma Inspetora deverá ser cadastrada na ANP ou poderá contratar laboratório cadastrado junto à ANP para emissão do Boletim de Análise.

II - A Firma Inspetora ficará obrigada a apresentar os Boletins de Análise emitidos pelo(s) laboratório(s) contratado(s), caso seja solicitado pela ANP.

§ 6º O Certificado da Qualidade referente ao produto comercializado deverá conter:

I - os resultados das análises dos parâmetros especificados, com indicação dos métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP nº 4/2012, parte integrante desta Resolução;

II - o tanque de origem e a identificação do lacre da amostra-testemunha, previsto no art. 6º deste regulamento;

III - a data de produção do biodiesel;

IV - o material graxo e o álcool utilizado para obtenção do biodiesel;

a) Caso seja usado mais de um tipo de material graxo, devem ser informadas suas respectivas proporções;

V - a identificação do aditivo utilizado na fase de produção, quando for o caso, cabendo classificar o tipo;

a) Após a aditivação, o biodiesel deverá permanecer de acordo com a sua especificação técnica.

VI - identificação própria por meio de numeração sequencial anual, inclusive no caso de cópia emitida eletronicamente;

VII - assinatura do químico responsável pela qualidade do produto na empresa, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no Conselho Regional de Química;

VIII - indicação do laboratório cadastrado na ANP responsável por cada ensaio efetuado e da identificação de cada Boletim de Análise utilizado para compor o respectivo Certificado da Qualidade, atentando ao disposto no § 11 deste artigo.

§ 7º Em qualquer situação, o Boletim de Análise deverá ser emitido por laboratório cadastrado conforme as regras estabelecidas na Resolução ANP nº 46 de 9 de setembro de 2011, ou regulamentação superveniente que venha a substituí-la.

§ 8º O Boletim de Análise deverá ser firmado pelo químico responsável pelos ensaios laboratoriais efetuados, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 9º Para documentos emitidos eletronicamente, é obrigatória a assinatura digital, efetivada mediante utilização de certificado digital válido, de propriedade do responsável pela assinatura do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Análise.

§ 10º O Produtor, o Adquirente e a Firma Inspectora somente poderão utilizar o Boletim de Análise como Certificado da Qualidade quando o mesmo for emitido por laboratório próprio, cadastrado na ANP, e contemplar todas as características necessárias à certificação do produto.

§ 11º O Produtor, o Adquirente e o Importador deverão comunicar previamente à ANP, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio www.anp.gov.br, as seguintes informações referentes ao(s) laboratório(s) cadastrado(s), responsável(is) pelas análises utilizadas para compor o Certificado da Qualidade:

I - razão social;

II - número de cadastro do laboratório;

III - endereço completo;

IV - métodos utilizados para realização das análises.

§ 12º As informações previstas no § 11 deverão ser enviadas em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio: www.anp.gov.br.

Art. 6º Deverão ser mantidas pelo Produtor, Adquirente e Importador, em local protegido de luminosidade e de aquecimento, duas amostras-testemunha de 1 (um) litro cada, representativas do Volume Certificado, devidamente identificadas com o número do Certificado da Qualidade e de seu respectivo lacre.

§ 1º Cada amostra-testemunha deverá ser armazenada em recipiente de 1 (um) litro de capacidade, com batoque e tampa plástica.

§ 2º O recipiente indicado no § 1º deste artigo deverá ser lacrado, com lacre de numeração controlada, que deixe evidências no caso de violação.

§ 3º Deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária:

I - as amostras-testemunha, pelo prazo mínimo de 1 mês, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Adquirente e Importador;

II - o Certificado da Qualidade, acompanhado dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, quando for o caso, pelo prazo mínimo de 12 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Importador e Adquirente.

§ 4º O Certificado da Qualidade deverá ser obrigatoriamente rastreável às suas respectivas amostras-testemunha e Boletins de Análise.

Art. 7º O Produtor, o Importador e o Adquirente deverão enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, todas as informações constantes dos Certificados da Qualidade emitidos no mês de referência e respectivos Volumes Certificados, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio www.anp.gov.br.

§ 1º Os agentes citados no caput deste artigo deverão enviar os dados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP www.anp.gov.br.

§ 2º Quando não houver comercialização de biodiesel em um determinado mês, o Produtor e o Adquirente deverão enviar obrigatoriamente o formulário eletrônico informando esta situação.

§ 3º No caso da importação do biodiesel, quando houver comercialização do produto, o Importador ficará obrigado a enviar o formulário eletrônico citado no § 1º deste artigo.

Dos Documentos Fiscais

Art. 8º A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE) emitidos por Produtor, Adquirente e Importador, para fins de entrega e referentes às operações de comercialização do produto, deverão indicar o número do Certificado da Qualidade e do lacre da amostra-testemunha correspondentes ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende a especificação estabelecida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte constante desta Resolução.

Das Disposições Finais

Art. 9º O não atendimento às regras estabelecidas na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº [9.847](#), de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº [2.953](#), de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos Produtores, Importadores e Adquirentes de biodiesel, o prazo de até 60 dias a partir da publicação desta Resolução para atendimento ao limite da característica Teor de Água estabelecido no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender ao limite constante da Resolução ANP nº [7](#), de 19 de março 2008.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº [7](#), de 19 de março de 2008, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

MAGDA MARIA DE REGINA CHAMBRIARD

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 4/2012

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel nacional ou importado e estabelece a sua especificação.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de repetitividade e de reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa obtida segundo os métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual, ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ISO 5555 - Animal and vegetable fats and oils - Sampling.

As características constantes da Tabela I de Especificação do Biodiesel deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa

NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM D445	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)
ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter
ASTM D4530	Determination of carbon residue (micro method)
ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM D5453	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel,

	diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels
ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

2.3. Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN 10370	Petroleum Products - Determination of carbon residue - Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission

	spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives -Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products -Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X -ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN

					14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771 - -	6584 (8) -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diácilglicerol, max.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triácilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)

Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

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

(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Anexo B

Regulamento Técnico ANP Nº 3/2014 da Resolução ANP Nº45/ 2014

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2014

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel nacional ou importado e estabelece a sua especificação.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de repetibilidade e de reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa obtida segundo os métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual, ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ISO 5555 - Animal and vegetable fats and oils - Sampling.

As características constantes da Tabela I de Especificação do Biodiesel deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel

NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras -Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos -Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM D445	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)
ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter
ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel,

D5453	diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels
ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

D2.3. Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method
EN 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry

EN 14109	Fat and oil derivatives -Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN 16294	Petroleum Products And Fat And Oil Derivatives - Determination of Phosphorus Content In Fatty Acid Methyl Esters (Fame) - Optical Emission Spectral Analysis With Inductively Coupled Plasma (ICP OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products -Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X -ray fluorescence spectrometry

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg	0,50	14448	664	EN

	KOH/g		-	-	14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

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

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	Ja n	Fe v	Ma r	Ab r	M ai	Ju n	J ul	Ag o	Se t	O ut	No v	De z
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14