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

CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DE BIODIESEL COMERCIAL DE SOJA E SUAS MISTURAS

Leandro Fontoura Cavalheiro

Orientador: Luíz Henrique Viana

Co-Orientador: Lincoln Carlos Silva Oliveira

Campo Grande, MS - 2013

Unidade IX – Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx3345-7010
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
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DE BIODIESEL COMERCIAL DE SOJA E SUAS MISTURAS

Leandro Fontoura Cavalheiro

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

Orientador: Prof. Dr. Luíz Henrique Viana

Co-Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva Oliveira

Campo Grande, MS – 2013

Unidade IX – Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx3345-7010
79070-900 *Campo Grande (MS)*
http://www.ufms.br e-mail: pgquimica.propp@ufms.br

AGRADECIMENTOS

• À Deus pela vida, família, amigos, por tudo

• À minha família pelo incentivo e apoio constante

• Ao Prof. Dr. Luiz H. Viana pela oportunidade, orientação e apoio na realização deste trabalho.

• Ao Prof. Dr. Lincoln C. Silva Oliveira pela coorientação e apoio.

• Aos meus amigos do LABCOM-MS, Renato Vilela, Marcelo Misutsu, Mayara Ramos, Joyce Mara, Érica Fontes, Tamires Kéller, Valmir, Maxwell Parrela e ao técnico Francisco Santos, pelo suporte, incentivo e apoio.

• À CAPES pelo suporte financeiro

• À UFMS e ao Instituto de Química pela estrutura física e pela oportunidade.

"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina"

Cora Corolina

Unidade IX – Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067xx 3345-7009 Fone 067xx3345-7010
79070-900 *Campo Grande (MS)*
http://www.ufms.br e-mail: pgquimica.propp@ufms.br

CAVALHEIRO, Leandro F., Caracterização dos Resíduos Sólidos de Biodiesel Comercial de soja e suas Misturas, Dissertação(Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 05 de Agosto de 2013

RESUMO

Este trabalho objetivou estudar a evolução da formação de depósitos e seus possíveis agentes potencializadores em amostras de biodiesel e suas misturas com diesel. Deste modo, amostras de biodiesel puro e misturado com diesel foram armazenadas em duas condições de temperaturas, uma a ambiente (em torno de 30°C) e outra de 4°C a 10°C num período de 12 meses. As propriedades que podem afetar a sua estabilidade foram monitoradas em intervalos de três meses através de ensaios utilizando metodologias padronizadas por órgãos internacionais recomendadas pelo órgão de fiscalização e regulamentação do governo, a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis). Os resultados obtidos indicam que a formação de depósitos no Biodiesel de soja é intensificada a baixas temperaturas na presença de água dissolvida, sendo que monoglicerídeos são os principais agentes indutores.

Palavras-chave: Biodiesel de óleo de soja, Resíduo sólido, Monitoramento, Monoacilglicerídeos.

CAVALHEIRO, Leandro F., Caracterização dos Resíduos Sólidos de Biodiesel comercial de soja e suas Misturas, Dissertação(Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 05 de Agosto de 2013

ABSTRACT

This study investigated the evolution of deposit formation and its possible potentiating agents in samples of biodiesel and its blends with diesel. Thus, samples of pure biodiesel and mixed with diesel fuel were stored under two temperatures, one at ambient (around 30 ° C) and another 4 ° C to 10 ° C over a period of 12 months. The properties that can affect its stability are monitored every three months by testing using standardized methodologies for international institutions recommended by the institution of government supervision and regulation, the ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels). The results indicate that the formation of deposits in soy Biodiesel is enhanced at low temperatures in the presence of dissolved water, and monoglycerides are the main inducing agents.

Keywords: Biodiesel from soybean oil, solid waste, Monitoring, Monoglycerides

Lista de Figuras

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para produção de Biodiesel (ANP). **2**
Figura 2 – Evolução histórica dos biocombustíveis no Brasil **6**
Figura 3– Reação geral de transesterificação onde R1, R2 e R3 são cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R4 representa o grupo alquila do álcool. (PIVESSO, 2011) **9**
Figura 4– Mecanismo da reação de transesterificação em presença de catalisador básico a) e de um catalisador ácido b). **10**
Figura 5– Mecanismo de reação da formação de sabões. **10**
Figura 6 – Reação geral de esterificação ácida a) e seu mecanismo b). **11**
Figura 7 - Processo de produção do biodiesel **13**
Figura 8– Evidência de depósitos em usinas produtoras de biodiesel **16**
Figura 9– Reação de oxidação do Fe e formação de radicais livres **17**
Figura 10– Formação de hidroperóxidos e radicais alquila **18**
Figura 11– Reações de oxidação do biodiesel **18**
Figura 12– Coleta de Biodiesel no tanque de armazenamento **20**
Figura 13– Esquema de divisão das amostras **22**
Figura 14– (a) Amostras em temperatura ambiente e (b) estocadas em temperaturas de 4ºC a 10°C **23**
Figura 15– Esquema do ensaio de estabilidade á oxidação pelo RANCIMAT **26**
Figura 16– Gráfico gerado pelo software RANCIMAT **26**
Figura 17- Rancimat Biodiesel 873 **27**
Figura 18– Equipamento automático de medição do ponto de entupimento de filtro a frio AFP-101da TANAKA **28**
Figura 19– Esquema do tubo capilar do viscosímetro **29**
Figura 20- Viscosímetro Cinemático Automático AKV-202 **30**
Figura 21- Titulador de Karl Fischer coulométrico MKC-610 **31**
Figura 22- Titulador potenciométrico automático AT-500N **32**
Figura 23- Cromatograma obtido de uma mistura de padrões de glicerina livre e total, mono, di e triacilglicerídeos. **36**
Figura 24– Cromatograma de uma amostra de biodiesel obtida de uma análise de teor de éster. **38**
Figura 25– Cromatograma do esteril livre(Stigmastanol), esteril glicosideo(β-sitosterol β-D-glicosideo) e do esteril ester(Estearato de colesteril). **40**
Figura 26– Esteróis e antioxidantes. **40**
Figura 27– Kit de filtração á vácuo. **42**
Figura 28– Amostras B100 A1 e B1(a) e, B100 A2 e B2(b). **44**
Figura 29– Amostras B100 A3 e B3. **44**
Figura 30– Amostras B100 B5(a) e B4(b). **45**
Figura 31– Amostras B100 A5(a) e A4(b). **45**
Figura 32– Estrutura da molécula de t-butilhidroquinona, TBHQ. **47**

Figura 33– Mecanismo de ação dos antioxidantes **47**
Figura 34– Gráfico do tempo de indução em 12 meses nas condições A e B para B100. ..... **48**
Figura 35– Gráfico do Índice de iodo durante 12 meses nas condições A e B para B100. ..... **50**
Figura 36- Gráfico do teor de água durante 12 meses nas condições A e B para B100. ..... **51**
Figura 37- Gráfico do índice de acidez durante nove meses nas condições A e B para B100. **52**
Figura 38– Gráfico da evolução do teor de éster em 12 meses para as amostras de B100 nas condições A e B de armazenamento. **54**
Figura 39- Gráfico do Ponto de entupimento de filtro durante 12 meses nas condições A e B para B100. ..... **56**
Figura 40– Aspecto da amostra B20 B2 ..... **57**
Figura 41– Gráfico da contaminação total ao longo de 12 meses nas condições A e B de armazenamento **58**
Figura 42– Cromatograma dos resíduos sólidos da amostra B100 B5 ..... **59**
Figura 43– Estrutura química da monopalmitina(a) e da monoestearina(b) **60**
Figura 44- Gráfico do tempo de indução da amostra do perfil inicial **78**
Figura 45- Gráfico do tempo de indução da amostra A1 ..... **79**
Figura 46- Gráfico do tempo de indução da amostra B1 ..... **79**
Figura 47- Gráfico do tempo de indução da amostra A2 ..... **80**
Figura 48- Gráfico do tempo de indução da amostra B2 ..... **80**
Figura 49- Gráfico do tempo de indução da amostra A3 ..... **81**
Figura 50- Gráfico do tempo de indução da amostra B3 ..... **81**
Figura 51- Gráfico do tempo de indução da amostra A4 ..... **82**
Figura 52- Gráfico do tempo de indução da amostra B4 ..... **82**
Figura 53- Gráfico do tempo de indução da amostra A5 ..... **83**
Figura 54- Gráfico do tempo de indução da amostra B5 ..... **83**
Figura 55– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra do perfil inicial **84**
Figura 56– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra A2 ..... **84**
Figura 57– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra B2 ..... **85**
Figura 58– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra A3 ..... **85**
Figura 59– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra B3 ..... **86**
Figura 60– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra A4 ..... **86**
Figura 61– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra B4 ..... **87**
Figura 62– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra B5 ..... **87**
Figura 63– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra A5 ..... **88**
Figura 64 – Cromatograma do teor de éster da amostra do perfil inicial **88**
Figura 65 – Cromatograma do teor de éster da amostra A3 ..... **89**
Figura 66 – Cromatograma do teor de éster da amostra B3 ..... **89**
Figura 67 – Cromatograma do teor de éster da amostra A4 ..... **90**
Figura 68 – Cromatograma do teor de éster da amostra B4 ..... **90**
Figura 69 – Cromatograma do teor de éster da amostra A5 ..... **91**
Figura 70– Cromatograma do teor de éster da amostra B5 ..... **91**

Lista de tabelas

Tabela 1 - Exemplos de biocombustíveis (OLIVEIRA, SOARES e SANTOS, 2008)..... **8**
Tabela 2 - Percentual das matérias primas utilizadas para produção de matéria prima utilizada para produção de Biodiesel por região em março de 2013. (NEVES e ALMEIDA, 2013).... **12**
Tabela 3- Parâmetros do processo de produção do biodiesel..... **21**
Tabela 4 – Relação de códigos das amostras..... **23**
Tabela 5 – Ensaios e equipamentos..... **24**
Tabela 6 – Preparo das soluções analíticas..... **34**
Tabela 7 – Níveis de concentração da glicerina, monooleína, dioleína e trioleína **35**
Tabela 8 - Parâmetros do injetor on column e do detector para determinação de glicerina livre e total, mono, di e triacilglicerídeos **35**
Tabela 9 Parâmetros do forno para determinação de glicerina livre e total, mono, di e triacilglicerídeos. **36**
Tabela 10 - Parâmetros do injetor e detector para determinação do Teor de éster..... **38**
Tabela 11 - Parâmetros do forno para determinação do Teor de éster **38**
Tabela 12 – Perfil inicial do Biodiesel **43**
Tabela 13 – Ciclos de ensaios realizados **46**
Tabela 14 – Valores do tempo de indução em 12 meses nas condições A e B para B100..... **48**
Tabela 15 – Índice de iodo durante 12 meses nas condições A e B para B100. ..... **49**
Tabela 16 – Valores de viscosidade cinemática durante 12 meses nas condições A e B para B100. ..... **50**
Tabela 17- Valores de Teor de água durante 12 meses nas condições A e B para B100. ..... **51**
Tabela 18 - Valores de índice de acidez durante nove meses nas condições A e B para B100. ..... **52**
Tabela 19- Valores de mono, di, triacilglicerídeos, glicerina livre e total durante 12 meses nas condições A e B para B100 ..... **53**
Tabela 20 – Valores de teor de éster durante 12 meses nas condições A e B para B100..... **54**
Tabela 21 - Valores de Ponto de entupimento de filtro a frio durante 12 meses nas condições A e B para B100. ..... **55**
Tabela 22 - Valores de Ponto de entupimento de filtro a frio durante 12 meses para as amostras nas condições A e B para B5. ..... **57**
Tabela 23 Valores de Ponto de entupimento de filtro a frio durante 12 meses para as amostras nas condições A e B para B20. ..... **57**
Tabela 24 - Valores de Contaminação total(mg/kg) durante 12 meses nas condições A e B para B100. ..... **58**

Lista de Siglas e Abreviaturas

ABNT-NBR	Associação brasileira de normas técnicas.
ANP	Agência Nacional de petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemestrys' Society
ASTM	American Society for Testing and materials
B100	Biodiesel no teor de 100% de pureza
B2	Mistura óleo diesel biodiesel a 2%
B20	Mistura óleo diesel biodiesel a 20%
B5	Mistura óleo diesel biodiesel a 5%
CFPP	Could Filter Plugging Point
CG	Cromatografia Gasosa
CG-DIC	Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
EN	European Normalization
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
ISO	International Organization for Standardization
MSTFA	N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida
PEFF	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
PET	Polyethylene terephthalate
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
RANP	Resolução da Agência Nacional do Petróleo
SG	Esteril-Glicosídeos
TBHQ	t-butilhidroquinona
Temp.	Temperatura
UFMS	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 4
2.1 Objetivo Geral 4
2.2 Objetivos específicos 4
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 5
3.1 Histórico 5
3.2 Biocombustíveis 7
3.3 Biodiesel 8
3.1.1 Reação de transesterificação e esterificação na produção de Biodiesel 9
3.3.2 Processo de produção 13
3.4. Controle de qualidade 15
4 METODOLOGIA 20
4.1 Coleta e preparação das misturas 20
4.2 Condições de estocagem 22
4.3 Metodologia de ensaios 23
4.3.1 Estabilidade à oxidação 25
4.3.2 Ponto de entupimento de filtro a frio 28
4.3.3 Viscosidade Cinemática a 40ºC 29
4.3.4 Teor de água 30
4.3.5 Índice de acidez 32
4.3.6 Índice de iodo 33
4.3.7 Glicerol Livre e Total, Mono, Di e Triacilgliceróis 34
4.3.8 Teor de éster 37
4.3.9 Esteróis livres, SG e estéril ester por CG-DIC 39
4.3.10 Contaminação total 41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 42
5.1 Perfil inicial e ciclos de ensaios 42
5.2 Ciclo de ensaios do monitoramento 46
5.2.1 Estabilidade oxidativa 46
5.2.2 Índice de iodo 49

5.2.3 Viscosidade cinemática 50

5.2.4 Teor de água e índice de acidez..... 51

5.2.5 Determinação de Glicerol Livre e Total, Mono, Di e Triacilgliceróis 53

5.2.6 Teor de éster 54

5.2.7 Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)..... 55

5.2.8 Ponto de entupimento de filtro a frio para B5 e B20 56

5.3 Ciclo de ensaios de caracterização dos resíduos 57

5.3.1 Contaminação total 57

5.3.2 Esteróis livres, SG e esteril éster por CG-DIC 59

6 CONCLUSÕES.....61

8 REFERENCIAS 63

9 ANEXOS 68

ANEXO I – Resolução Nº14 de 2012 da ANP.....68

ANEXO II – Gráficos do tempo de indução das amostras 78

ANEXO III – Cromatogramas dos da determinação de glicerol total, glicerina livre, mono, di e triglicerídeos das amostras B100. 84

ANEXO IV – Cromatogramas obtidos das determinações de teor de éster das amostras de B100..... 88

1. INTRODUÇÃO

O petróleo foi o grande precursor de geração de energia por combustíveis a base de combustão. Os combustíveis derivados de petróleo não demoraram muito para se tornarem fundamentais na geração de renda, recursos e assim movimentarem parte da economia do mundo (GOLDEMBERG, 2009). Porém essa fonte tem limites que começam a preocupar a economia. Outro ponto que passa a somar como efeito negativo ao uso do petróleo como fonte de combustíveis é decorrente ao aumento das emissões de CO_2 que é um dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Então a escassez do petróleo somado aos danos ao meio ambiente caracteriza a busca de uma alternativa, de preferência renovável e de custo compatível.

A pesquisa por combustíveis que não prejudiquem o meio ambiente e que contribuam com a oferta global no setor de transportes vem se tornando mais frequente (GOLDEMBERG, 2009). Os biocombustíveis se encaixam perfeitamente nesse cenário.

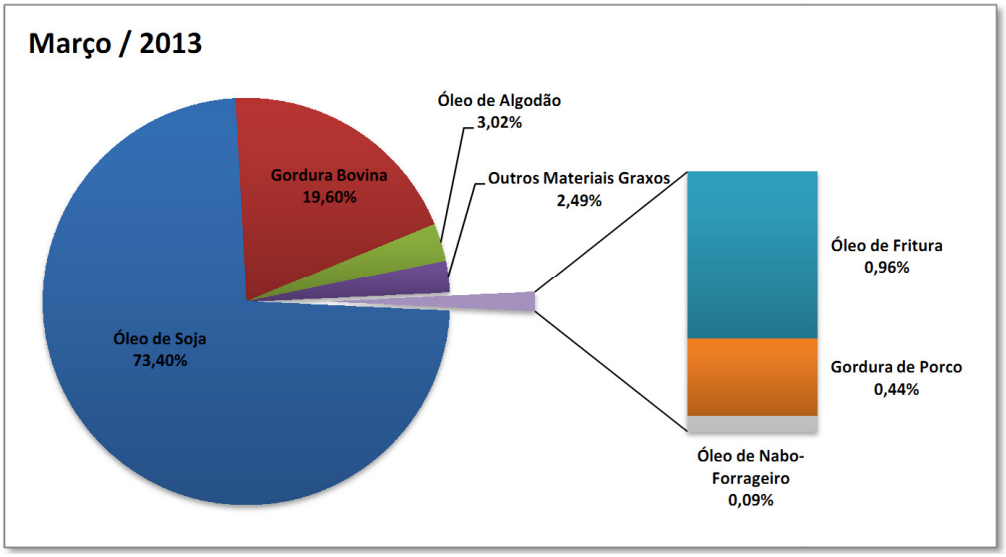
O etanol e o biodiesel são as principais fontes de energia renováveis representantes dos biocombustíveis. O biodiesel recentemente está ganhando mais espaço, pois possui propriedades semelhantes ao diesel, um combustível derivado de petróleo muito utilizado pelas frotas de caminhões, ônibus, tratores e demais máquinas que exijam uma alta potência (MONYEM e VAN GERPEN, 2001). Assim a busca pela substituição do diesel pelo biodiesel reflete numa contribuição positiva para o futuro da economia e do meio ambiente. Dentre as vantagens estabelecidas pelo uso do biodiesel não se pode deixar de citar a sua importância na contribuição da diminuição do efeito estufa e também por ser biodegradável, garantindo uma outra forma de energia limpa para a futura geração.

No Brasil o biodiesel ainda não é utilizado de maneira a substituir totalmente o diesel. A ANP - Agência Nacional do Petróleo- que é o órgão responsável pela fiscalização e regularização de combustíveis derivados do petróleo, gás natural e biocombustíveis - estabelece através da resolução Nº 4 de 2010 a adição de 5% de Biodiesel ao Diesel.

No processo de produção de biodiesel podem ser utilizados óleos de origem vegetal ou gordura de animais. Na figura 1 podemos verificar que dentre os diversos óleos disponíveis como matéria prima para o biodiesel, o óleo de soja é o mais utilizado (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). Isso é devido a fatores como clima, geografia, disponibilidade, propriedade de armazenamento, desempenho e economia. O óleo de soja é

geralmente escolhido como fonte de matéria prima do biodiesel e de muitos objetos de estudo. (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005).

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para produção de Biodiesel (ANP).



A etapa de processamento está diretamente ligada a qualidade do biodiesel (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2006). As propriedades desse biocombustível são ligadas aos componentes presentes como coprodutos do seu processo de produção como glicerina livre e ligada, ácidos graxos livres, catalizadores, álcool residual e materiais insaponificáveis (esteróis livres ou esterificados, tocoferóis e glicosídeos esterificados) (WANG, TANG, et al., 2010).

Deste modo, monitorar os fatores responsáveis pela sua produção e armazenamento é de fundamental importância para garantir um combustível de qualidade, que pode ser comprometida dependendo das estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou por possuir contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção e/ou formados durante o armazenamento do biodiesel.

Um indicador visual que pode estar relacionado a qualidade desse biocombustível é a presença de resíduos insolúveis. Em se tratando de Biodiesel de origem vegetal, há relatos da presença de esteróis livres, esteril-esteres, esteril-glicosídeos e esteril-glicosídeos esterificados nos resíduos sólidos (VAN HOED, VERHE e DEMEESTERE, 2008) (BONDIOLI, CORTESI e MARIANI, 2008). A causa da deposição pode também estar relacionada à natureza de ésteres saturados, sendo monoacilglicerídeos prováveis agentes indutores (PIVESSO, 2011). Uma forma de estudar a natureza desses resíduos assim como

sua composição é monitorar a produção, armazenamento e consequente estabilidade do biodiesel a diferentes temperaturas simulando condições de inverno e verão num intervalo de tempo. Uma vez que a reação de transesterificação pode ser incompleta, é provável a geração de depósitos provenientes desta, assim como um produto de sua oxidação.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Monitorar e caracterizar a formação de resíduos sólidos de biodiesel comercial (B-100) de óleo de soja e suas misturas (B-X).

2.2 Objetivos específicos

- Coletar biodiesel de óleo de soja e preparar misturas de B-X nas proporções de 5% e 20%, e armazenamento das amostras.
- Caracterização inicial para obter um perfil das amostras;
- Monitoramento dos parâmetros que podem influenciar na formação dos resíduos durante 12 meses;
- Caracterização dos resíduos sólidos a fim de estudar sua natureza e posterior comparação com os valores que serão obtidos do monitoramento;
- Investigar a influencia dos resíduos no ponto de entupimento de filtro a frio, viscosidade e estabilidade a oxidação;
- Investigar a influencia do Índice de acidez e do teor de água na formação de resíduos;
- Comparar os valores que serão obtidos no ensaio de contaminação total com os valores do monitoramento.
- Identificar os compostos presentes nos resíduos sólidos

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Histórico

A revolução industrial marcou o inicio da ampliação do uso de energia mundial. Este uso foi disseminado pela exploração do petróleo junto com o surgimento dos automóveis movidos a combustão (UNEMET - BRASIL, 2007). O petróleo é uma mistura de componentes derivados de restos fósseis acumulados durante anos.

Apesar de conter misturas de vários componentes com diferentes pontos de ebulição, foi devido o uso de um deles, a gasolina, que ocorreu o aceleramento do mercado de energia. Com a explosão do mercado automotivo iniciada em 1908, o petróleo se transformou definitivamente em uma das fontes de energia mais utilizada. Somente em 1930 com o surgimento da indústria petroquímica é que foi possível aproveitar vários outros subprodutos do petróleo além da gasolina : gás liquefeito, naftas, óleo diesel, querosenes, óleos combustíveis, asfaltos, lubrificantes, solventes, parafinas, coque de petróleo e resíduos (FARIAS e SELLITTO, 2011).

Porém, após conflitos no oriente médio, redentor das maiores fontes de petróleo, desencadearam as crises do petróleo que começaram em 1973 com o “primeiro choque do petróleo”. Consequentemente houve uma mudança nas politicas energéticas no mundo em relação ao uso desse produto, fazendo com que os países passassem a reconsiderar novas alternativas de fontes de energia(FARIAS e SELLITTO, 2011).

No Brasil, com a tentativa do governo em amenizar a crise foi criado um programa que visava estimular o uso de biocombustíveis com o álcool como carro-chefe, o Proálcool – Programa Nacional do Álcool. A partir dai o álcool passou a ser utilizado inicialmente na mistura com a gasolina nas proporções de 4,5% e 15% em 1979. Posteriormente passou a ser também comercializado como Etanol hidratado para ser utilizado como combustíveis para carros movidos a álcool(ANP).

Com o segundo choque de petróleo em 1980, a adição de álcool à gasolina passou a ser obrigatória na proporção de 22% em 1985 e chegou até 25% na década de 90. Isso alavancou as vendas de carros movidos á álcool representando 90% do total de venda dos automóveis(ANP). Em 2003 com o lançamento dos carros bicombustíveis estava claro a consolidação do álcool como principal biocombustível no Brasil.

No mesmo ano o governo federal criou um grupo de trabalho interministerial que tinha como objetivo apresentar estudos sobre a viabilidade do uso de combustíveis derivados de óleos vegetais e gorduras animais (ANDREU, 2010). Em 2005 foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB – que tem como objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética nacional focando na inclusão social e no desenvolvimento regional (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA).

Figura 2 – Evolução histórica dos biocombustíveis no Brasil

Em 2008 com o "Terceiro choque do petróleo" o governo passou a tornar obrigatório a adição de 2% de biodiesel ao diesel. A mistura é chamado de BX, onde X é o percentual de biodiesel adicionado. No Brasil esse percentual de mistura é determinado pelo Conselho

Nacional de Política Energética(CNPE). Mais recentemente, a partir de 2010 o CNPE estabeleceu a obrigatoriedade do B5(ANP).

3.2 Biocombustíveis

A demanda de energia aumentou bem como a busca por fontes que não estejam colaborando com o aumento de emissão de gás carbônico na atmosfera. A busca por fontes de energia renováveis criaram um novo parâmetro energético mundial. Uma vez que o petróleo é a principal fonte energética na maioria dos países, a sua não muito distante probabilidade de escassez e o consequente aumento dos preços preocupam o mundo todo (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009). Para solucionar esses problemas o uso em larga escala da energia proveniente de biomassa é uma grande opção. Surgem então outras fontes como alternativas aos combustíveis derivados do petróleo , os biocombustíveis (UNEMET - BRASIL, 2007).

Biocombustíveis podem ser definidos como combustíveis derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcialmente ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou outro tipo de geração e energia (ANP). Existe uma variedade muito grande de tecnologias para conversão energética da biomassa disponível que pode ser aplicada em pequena ou grande escala. Elas incluem gaseificação, métodos de produção de calor, recuperação de energia de resíduos sólidos e com maior ênfase os biocombustíveis (GOLDEMBERG, 2009). Na tabela 1 é possível verificar um resumo dos principais biocombustíveis existentes e suas matérias prima com seus processos de obtenção e suas composições.

Tabela 1 - Exemplos de biocombustíveis (OLIVEIRA, SOARES e SANTOS, 2008)

Biocombustíveis	Matéria Prima	Processo de obtenção	Composição química
Carvão Vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares	Fermentação anaeróbica	Etanol
Biogás	Todo tipo de biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de vários gases, essencialmente CO e H_2
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocraqueamento	Mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

O Brasil se tornou um dos pioneiros na utilização de fontes de energia renováveis com cerca de 45% da energia oriunda desse tipo de recurso. Os biocombustíveis mais utilizados no Brasil são o etanol e em escala crescente o Biodiesel, ambos agregando 19% dos combustíveis no país(MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA).

3.3 Biodiesel

O biodiesel é o principal exemplo da transformação da biomassa em energia ao se tratar de biocombustíveis. Por possuir características semelhantes ao diesel de petróleo é utilizado em misturas ou pode ate mesmo ser seu substituto. O biodiesel apresenta várias vantagens sobre o diesel derivado do petróleo. Além de não ser tóxico, é proveniente de fontes renováveis de energia, tem melhor qualidade de emissões durante o processo de combustão, apresenta quase o mesmo desempenho no que diz respeito ao torque e a potência geradas.

Segundo a definição da ANP na sua resolução N.º 14 de 2012: “Biodiesel – B100 – é um 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".

Apesar dos motores ciclo diesel serem desenvolvidos originalmente para uso com óleos vegetais (DIESEL, 1912), o uso direto destes óleos atualmente não é aconselhável, isto devido à evolução tecnológica dos motores e problemas ao meio ambiente. Devido ao alto valor de viscosidade, os óleos vegetais são submetidos a um processo de reestruturação em suas cadeias moleculares para se adequarem ao uso em motores ciclo diesel, evitando assim uma perda de potência ou ate mesmo um desgaste maior do motor (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009). O óleo vegetal é transformado através de duas possibilidades de reação química, a transesterificação ou a esterificação.

3.1.1 Reação de transesterificação e esterificação na produção de Biodiesel

Na transesterificação os triacilglicerídeos presentes nos óleos vegetais e animais são convertidos a ésteres de ácidos graxos. Nessa reação os Triacilglicerideos dos óleos vegetais e de gorduras animais reagem com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador gerando como produto uma mistura de alquilesteres de cadeia linear e como coproduto o glicerol.

Figura 3– Reação geral de transesterificação onde R1, R2 e R3 são cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R4 representa o grupo alquila do álcool. (PIVESSO, 2011)

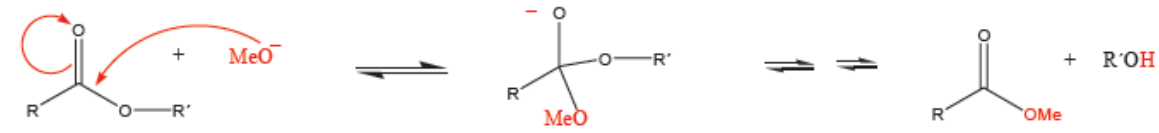
Os álcoois mais utilizados nessa reação são o etanol e o metanol. O metanol é mais aplicado na produção de biodiesel comercial por ser reativo e deste modo utiliza uma temperatura menor num tempo reduzido. Uma desvantagem do uso do etanol é possuir uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, o que dificulta sua separação (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

Para a total quebra de um mol de triacilglicerideo em esteres de ácidos graxos, são necessários três moles de álcool, mas para um melhor rendimento(deslocar a reação para o lado dos produtos) o álcool é adicionado em excesso. Então ao se utilizar o metanol a razão geralmente adotada é de 6:1, já para o etanol seria de 9:1 ou até 12:1 (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009). Essa diferença de quantidade entre os dois álcoois se deve a uma maior polaridade do metanol, pois uma cadeia mais curta lhe confere uma maior reatividade.

Outro fator considerável nessa reação é a presença de catalisadores. Os catalisadores utilizados podem ser ácidos ou básicos. Os catalisadores básicos são mais utilizados em reações de transesterificação, acelerando a reação mais eficientemente do que na presença de mesma quantidade de um catalisador ácido. Isso confere maior rendimento e seletividade da reação, além de não gerar problemas relacionados à corrosividade dos equipamentos (ALBUQUERQUE, 2006). Porém catalisadores básicos podem apresentar problemas quando a umidade e o teor de ácidos graxos livres são altos(acima de 0,5% e de 1% respectivamente), o que pode ocasionar a formação de sabões. A formação de sabões dificulta o processo de separação das fases ésteres/glicerol.

Figura 4– Mecanismo da reação de transesterificação em presença de catalisador básico a) e de um catalisador ácido b).

a)



b)

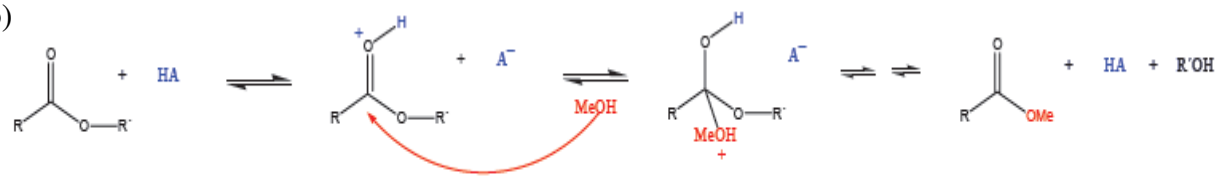
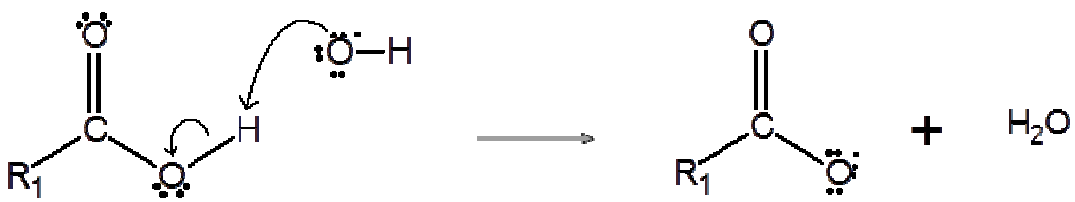


Figura 5– Mecanismo de reação da formação de sabões.



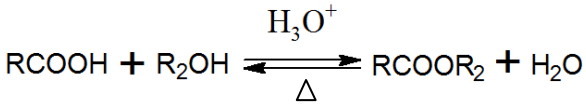
Os álcalis mais utilizados para a catálise básica nas reações de transesterificação compreendem o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio, etóxido de sódio, carbonatos, propóxido de sódio e butóxido de sódio, sendo os dois primeiros citados os mais utilizados (TAVARES, 2009). Já dentro os catalisadores ácidos incluem o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e sulfônicos orgânicos (TAVARES, 2009).

A reação de esterificação é indicada quando a matéria prima possui elevado teor de ácidos graxos livres. A esterificação é realizada com um catalisador ácido. O ácido mais comum empregado é o ácido sulfúrico e, geralmente na reação de esterificação ácida o metanol é o álcool escolhido por fatores já discutidos anteriormente. Os produtos dessa reação são os mesmo que da reação de transesterificação, ésteres de ácidos graxos e glicerol. Porém, durante a reação de esterificação há formação de água que deve ser retirada ao longo do processo(ANDREU, 2010).

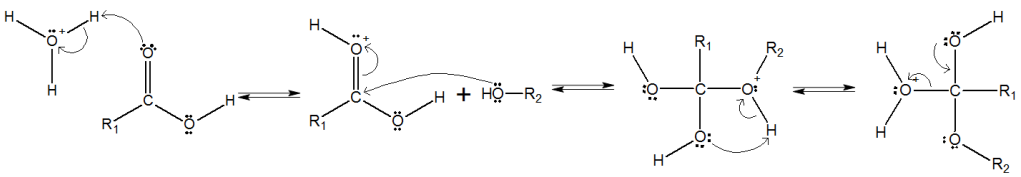
Assim como na transesterificação a esterificação é uma reação de equilíbrio, mas diferentemente os produtos são mais solúveis, pois nem todo ácido graxo é convertido a éster, o que leva a necessidade da repetição do processo em alguns casos de até três vezes para atingir valores satisfatórios de rendimento (ANDREU, 2010). Para que a reação inversa de hidrólise não ocorra é necessário uma grande quantidade de álcool, maiores que utilizadas na reação de transesterificação (SOLOMOS e FRUHLE, 2009).

Figura 6 – Reação geral de esterificação ácida a) e seu mecanismo b). (SOLOMOS e FRUHLE, 2009)

a)

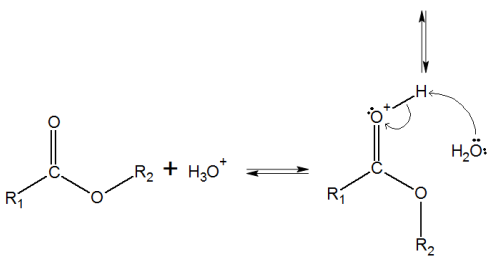


b)



Problemas:

1. Requer grandes quantidades de álcool (razões superiores a 10/1)
2. Equilíbrio com formação de água
3. Dependendo da acidez: multi-etapas



3.3.2 Matéria-prima

A produção de biodiesel se inicia com a escolha da matéria-prima que pode ser um óleo de origem vegetal, gordura animal ou até mesmo óleo usado em frituras. A escolha da matéria prima depende inicialmente da disponibilidade e custo de produção, que por sua vez estão relacionados com alguns parâmetros como presença de umidade e ácidos graxos livres. Na escolha da matéria prima, analisar esses parâmetros significa buscar a melhor relação do custo-benefício relacionados com a taxa de conversão do óleo ou gordura no produto final, o biodiesel.

Geralmente a escolha é feita priorizando a mínima presença de umidade e acidez, pois o pré-tratamento da matéria prima gera mais gastos no processo de produção. Os procedimentos de preparação da matéria prima tem como objetivo criar melhores condições para a realização da reação para uma melhor taxa de conversão.

Em princípio todos os óleos enquadrados na categoria de óleos fixos e triacilglicerídicos podem ser usados para produção de biodiesel. Entre as principais fontes de óleo vegetal utilizados para produção de biodiesel no Brasil podemos citar o óleo de palma, de dendê, óleo de amendoim, de algodão, de macaúba, óleo derivado do nabo-forrageiro e principalmente o óleo de soja que ocupa maior importância e disponibilidade nacional e da região Centro-Oeste.

Tabela 2 - Percentual das matérias primas utilizadas para produção de matéria prima utilizada para produção de Biodiesel por região em março de 2013. (NEVES e ALMEIDA, 2013)

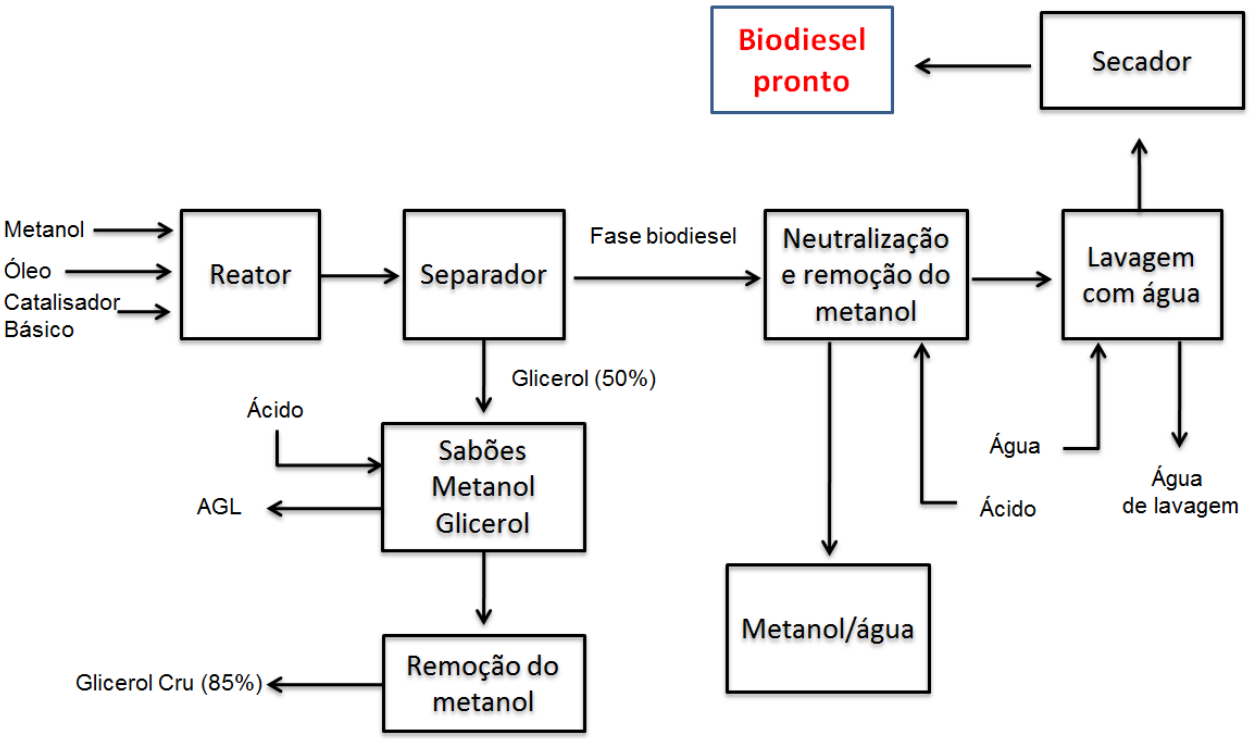
Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	14,11%	49,98%	90,96%	45,36%	74,57%
Gordura Bovina		32,29%	5,39%	48,23%	23,35%
Óleo de Algodão	18,19%	17,73%	1,26%	1,52%	0,05%
Outros Materiais Graxos	67,71%		1,00%	0,83%	
Óleo de Fritura usado			0,92%	4,04%	0,09%
Gordura de Porco			0,01%		1,60%
Gordura de Frango					0,01%
Óleo de Palma / Dendê					
Ácido Graxo de Óleo de Soja			0,46%		
Óleo de Macaúba				0,02%	
Óleo de Nabo-Forrageiro					0,33%

Dentre as fontes de gordura animal incluem gordura bovina, de frango e de porco, assim como óleo de peixe. Já o óleo de fritura usado pode ser obtido de restaurantes, lanchonetes industriais e também de processamento doméstico.

3.3.2 Processo de produção

O processamento do óleo vegetal para a produção de biodiesel envolve apenas algumas etapas não muito complexas. Em resumo essas etapas envolvem a preparação da matéria prima, a reação de transesterificação ou esterificação, a separação das fases e recuperação dos solventes, reagentes e subprodutos.

Figura 7 - Processo de produção do biodiesel



Como a fonte que mais tem disponibilidade de mercado e que consequentemente é a mais utilizada é o óleo de soja, o esquema de processo a ser apresentado é o de produção de biodiesel de óleo de soja:

- A preparação da matéria prima envolve a retirada de umidade e acidez. Isso é possível através da degomagem e da evaporação. A degomagem é a lavagem do óleo com água para a

retirada de impurezas que compreendem principalmente os fosfatídeos. Essas substancias coloidais também chamadas de "goma" são facilmente hidratáveis e se tornam insolúveis na presença de água, favorecendo sua remoção. A evaporação compreende na evaporação da água e consequentemente na diminuição da umidade.

- A etapa de reação de transesterifcação consiste na transformação do óleo em ésteres metílicos ou etílicos, dependendo do álcool utilizado, o metanol ou o etanol respectivamente. Primeiro o álcool é colocado junto com o catalisador básico para formar um metóxido ou etóxido de sódio ou de potássio, dependendo do álcool e catalisador escolhidos. O óleo vegetal refinado é inserido no reator junto com o alcóxido na proporção de 6:1 na temperatura de 60°C, dando origem à mistura de metil-éster, glicerol, metanol e triacilglicerídeo.
- A etapa de separação é realizada num decantador, onde são separadas a fase de glicerol que contém o glicerol, o álcool, o catalisador e possíveis sabões, e a fase biodiesel contendo os ésteres e também álcool residual.
- A recuperação dos reagentes, solventes e subprodutos envolve o tratamento da fase glicerol e da fase de biodiesel. Na fase de glicerol é adicionada primeiramente um ácido para transformação dos sabões em ácidos graxos livres. Posteriormente o metanol é removido por destilação, restando apenas o glicerol cru(85%). A fase de biodiesel é neutralizada com adição de ácido e o metanol é retirado através da destilação. Para a retirada do ácido residual, o biodiesel passa por um processo de lavagem com água. A água então é removida por secagem numa torre de secagem originando o produto final, o biodiesel.

O processo de produção está diretamente ligada a qualidade final do biodiesel (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006). As propriedades desse biocombustível são ligadas aos componentes presentes no seu processo de produção como água, glicerina livre e ligada, ácidos graxos livres, catalizadores, álcool residual e materiais insaponificáveis (esteróis livres ou esterificados, tocoferóis e glicosídeos esterificados) (WANG, TANG, et al., 2010). Da mesma forma a qualidade da matéria prima também tem influência na qualidade do produto final.

3.4. Controle de qualidade

A qualidade do biodiesel depende de vários fatores que compreendem a composição dos óleos e gorduras, o processo de produção e até mesmo o seu manuseio, ou seja, transporte e armazenamento. Na transesterificação há formação de compostos intermediários, além do catalisador, álcool e glicerol que podem permanecer como resíduos. Esses contaminantes podem provocar alguns problemas operacionais nos motores, como formação de depósitos, corrosão dos componentes internos e entupimento de filtro (ANDREU, 2010).

Para que o biodiesel apresente propriedades apropriadas e consequentemente não cause problemas de incompatibilidade com motores a diesel é necessário que atenda a alguns parâmetros de qualidade. Esses parâmetros são definidos através de metodologias padronizados por órgãos internacionais como a ASTM(American Society for Testing and materials), ISO(International Organization for Standardization), métodos europeus(EN) ou ainda aqueles ligados ao campo da óleoquímica como a American Oil Chemestrys' Society (AOCS) e no Brasil existe a ABNT-NBR(Associação brasileira de normas técnicas). O governo tem papel fundamental na garantia de qualidade do biodiesel e atua como um órgão de fiscalização e regulamentação através da ANP(Agência Nacional de Petróleo), que estabelece os parâmetros e especificações padrão para garantir um Biodiesel de qualidade através da resolução Nº 14 de 2012(Anexo I).

A ANP tem as funções de estabelecer as normas regulatórias, autorizar e fiscalizar as atividades relacionadas à produção, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, importação, exportação, distribuição, revenda e comercialização e avaliação de conformidade e certificação de biocombustíveis (ANP).

Para garantir um biodiesel de qualidade é fundamental monitorar os fatores envolvidos na sua produção e armazenamento. A qualidade desse biocombustível depende das estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes e dos contaminantes presentes da matéria prima, do processo de produção ou que são eventualmente formados durante o armazenamento do biodiesel. Esses ésteres podem sofrer variações tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de ramificações na cadeia. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A absorção de água e a degradação oxidativa

durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a diminuição da estabilidade do biodiesel. (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009)

3.5 Depósitos no Biodiesel

O aparecimento de depósitos no biodiesel é um fator preocupante para toda a cadeia de logística da produção e comercialização de biodiesel. Os relatos sobre seu surgimento não são novos, mas à medida que o biodiesel toma uma importância maior no mercado de combustíveis os depósitos também começam a obter um espaço de destaque.

Segundo a ANP, a cristalização ou solidificação do biodiesel surge até mesmo em pleno verão do Rio de Janeiro. O maior problema enfrentado é que durante a certificação do biodiesel, exigido pela ANP para a comercialização do biocombustível, não há evidências de não conformidade á legislação. O problema é relatado durante a sua distribuição e armazenamento. A figura abaixo mostra a ocorrência de depósitos provenientes de biodiesel em tubulações de transferências numa usina produtora de biodiesel.

Figura 8– Evidência de depósitos em usinas produtoras de biodiesel

O diesel pode apresentar sedimentos que naturalmente aparecem depois de muito tempo expostos ao ar em altas temperaturas, isso é devido á oxidação de suas estruturas

mudando quimicamente o combustível. O biodiesel é mais suscetível a essas alterações, uma vez que geralmente apresentam grau de instauração significativo nas cadeias dos ácidos graxo (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2006).

Além do oxigênio a água dissolvida é também pode favorecer a oxidação e consequentemente a formação de sedimentos provenientes dessa oxidação. O biodiesel tem maior capacidade de absorver água do que o Diesel. Enquanto o diesel pode absorver cerca de 50 ppm o biodiesel pode absorver 1500 ppm de água (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2006). A resolução Nº 14 de 2012 estabelece uma quantidade máxima de água no biodiesel de 350ppm. A água livre pode colaborar com a proliferação de microorganismos formando borras que podem entupir filtros de combustíveis ou também colaborar com um aumento da acidez (BüCKER e AL., 2009).

A presença de metais também pode afetar neste processo ajudando como catalisador da reação de oxidação favorecendo a rápida degradabilidade do biodiesel. O Ferro é um dos metais que pode induzir as reações de oxidação do biodiesel em contato com o oxigênio, colaborando com a formação de peróxidos e radicais livres (PIVESSO, 2011).

Figura 9– Reação de oxidação do Fe e formação de radicais livres

$$4Fe(s) + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

$$RH + Fe^{3+} \rightarrow R^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+}$$

$$2O_2^{-} + 2H^{+} \rightarrow O_2 + H_2O_2$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + OH^{\bullet}$$

$$O_2^{-} + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH^{-} + OH^{\bullet}$$

Nesse processo ocorre primeiro a oxidação do ferro em contato com o oxigênio, o que resulta em indução de formação de radicais alquilas($R^{\bullet}$) com a interação de hidrocarbonetos(RH), peróxidos(H_2O_2) e radicais livres ($OH^{\bullet}$). As reações que se seguem

podem ocorrer através da presença ou não do ferro, sendo que com sua presença esse processo ocorre mais rapidamente. (PIVESSO, 2011)

A formação de peróxidos se dá pela reação dos radicais alquilas com o oxigênio. Os peróxidos então reagem com os hidrocarbonetos resultando em outros radicais alquila juntamente com hidroperóxidos.

Figura 10– Formação de hidroperóxidos e radicais alquila

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

Sem a presença do ferro a formação dos peróxidos e dos hidroperóxidos se dá pela formação de radicais livres derivados de ácidos graxos($RCOOR^{\bullet}$) em presença da luz e calor, num processo denominado auto oxidação. Esses radicais são devidos a retirada do hidrogénio do carbono alílico na molécula do ácido graxo(RCOORH) no seu processo de formação. O radical formado($RCOOR^{\bullet}$) reage com o oxigênio do ar e se torna um radical peroxido. Esse radical peroxido reage com um éster derivado de ácido graxo formando um novo radical($RCOOR^{\bullet}$). A reação continuará até que dois radicais livres reajam um com o outro ou um peróxido reaja com um radical livre na etapa final (CARAMIT, 2012).

Figura 11– Reações de oxidação do biodiesel

$$RCOORH + calor \longrightarrow RCOOR^{\bullet} + H^{+}$$

$$RCOOR + O_2 \longrightarrow RCOOROO^{\bullet}$$

$$RCOOROO^{\bullet} + RCOORH \longrightarrow RCOOROOH + RCOOR^{\bullet}$$

$$RCOOR^{\bullet} + RCOOR^{\bullet} \longrightarrow RCOOR\text{-}RCOOR$$

$$RCOOROO^{\bullet} + RCOOR^{\bullet} \longrightarrow RCOOROO\text{-}RCOOR$$

Os produtos formados são mais estáveis podendo constituir moléculas grandes com altos pontos de ebulição, facilitando assim a tendência de se precipitarem separados do combustível. Esses produtos compreendem produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo de peróxidos(epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (RAMALHO e JORGE, 2006).

Dentre os estudos existentes sobre biodiesel, é muito difícil encontrar algum abordando a natureza de resíduos sólidos e sua influência na qualidade do Biodiesel.

Pesquisas como a de “Fang e McCormick”(2006) relataram que a oxidação das espécies de peróxido não são os únicos mecanismos para crescimento do peso molecular e formação de material insolúvel em biodiesel, eles identificaram vários outros mecanismos pelos quais o biodiesel pode degradar. Em particular, aldeídos formados pela decomposição dos peróxidos também podem polimerizar via condensação aldólica.

Em se tratando de Biodiesel de origem vegetal, há relatos da presença de esteróis livres, esteril-esteres, esteril-glicosídeos e esteril-glicosídeos esterificados nos resíduos sólidos (VAN HOED, VERHE e DEMEESTERE, 2008) (BONDIOLI, CORTESI e MARIANI, 2008). Esses compostos estariam presentes no óleo vegetal, e sua quantidade dependeria da qualidade de tratamento e purificação do óleo. A causa da deposição pode também estar relacionada à natureza de ésteres saturados, sendo monoacilglicerídeos prováveis agentes indutores (PIVESSO, 2011).

4 METODOLOGIA

4.1 Coleta e preparação das misturas

As amostras de biodiesel foram coletadas no estado de Mato Grosso do Sul numa fábrica de biodiesel no dia 08/02/2012. Com área total de 70 mil m², a unidade produz o combustível limpo a partir de óleos vegetais provenientes de matéria-prima diversificada, como soja, algodão, cambre e sebo. Foram coletados 30 litros de B100 em um ponto de amostragem localizado diretamente num dos tanques de armazenamento da fábrica (fig.12).

Figura 12– Coleta de Biodiesel no tanque de armazenamento

O biodiesel coletado é de origem vegetal com matéria-prima proveniente de óleo de soja e sua produção foi via rota metílica como consta na Tabela 4.1 descrevendo os parâmetros do processo. Para a comercialização do biodiesel a ANP exige um certificado constatando a análise de parâmetros de qualidade em conformidade com valores especificados com a resolução Nº14 de 2012(anexo I). No momento da coleta o biocombustível já possuía esse certificado e estava com os parâmetros dentro das especificações de qualidade exigidas.

Tabela 3- Parâmetros do processo de produção do biodiesel

Parâmetro de processo	
Capacidade de produção (m³/dia)	150
Tipo de processo	Contínuo
Rota do processo	Metílica
Catalisador	Metóxido de Sódio
Matéria–prima	Óleo de Soja
Origem	Vegetal
Pré-tratamento	Degomado
Tipo de reator	2 Reatores em série
Temperatura de transesterificação(°C)	65
Separação do glicerol	Decantação
Separação do Metanol/Etanol	Destilação
Separação da umidade	Vaso flash sob vácuo
Tempo máximo de estocagem	5 dias

O diesel foi coletado em uma distribuidora de combustíveis de Campo Grande no dia 07/02/2012 antes de ser misturado ao Biodiesel. Ao chegar ao laboratório, foi realizado um ensaio conforme a norma EN 17078 para determinação do teor de biodiesel visando comprovar a autenticação do Diesel A isento de Biodiesel. Tal ensaio utiliza a técnica de espectroscopia na região do infravermelho. Como o diesel e biodiesel apresentam funções químicas distintas, os espectros de infravermelho desses combustíveis contém bandas específicas, permitindo assim sua distinção e quantificação sem interferências. O biodiesel apresenta uma banda intensa em aproximadamente 1700 cm^{-1} que refere-se ao estiramento C=O de éster, já o diesel não. O equipamento escolhido foi o Nicolet iS5 FT-IR da Thermo Scientific, obtendo resultado positivo na ausência de biodiesel.

As misturas de biodiesel e diesel foram preparadas nas proporções volumétricas BX, onde X representa a porcentagem de biodiesel adicionado no diesel. Assim o estudo envolverá duas proporções da mistura: B5 e B20, além do biodiesel B-100 correspondendo 5%, 20% e 100% de biodiesel respectivamente. As amostras de biodiesel se suas misturas

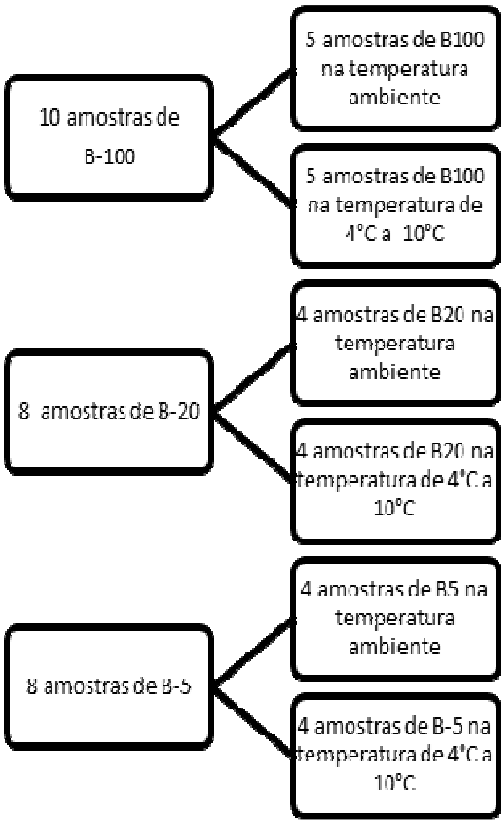
foram transferidas para frascos âmbar PET segundo as condições de estocagem definidas, integralizando um total de 26 frascos de 1L.

4.2 Condições de estocagem

As amostras foram estocadas durante um período de 12 meses com o objetivo de observar a formação dos resíduos sólidos e assim caracterizá-los. Nas condições comuns de mercado, podemos estimar um prazo em que o biodiesel permanece em estoque de aproximadamente seis meses. O tempo de estocagem de um ano foi escolhido para abranger um intervalo maior de segurança na coleta de dados.

Este trabalho simulou duas condições de temperatura, uma a temperatura ambiente e outra na faixa de 4ºC a 10 ºC aproximadamente(fig.14). Foi feita uma divisão que estabeleceu um total de 26 frascos, as quais originaram:

Figura 13– Esquema de divisão das amostras



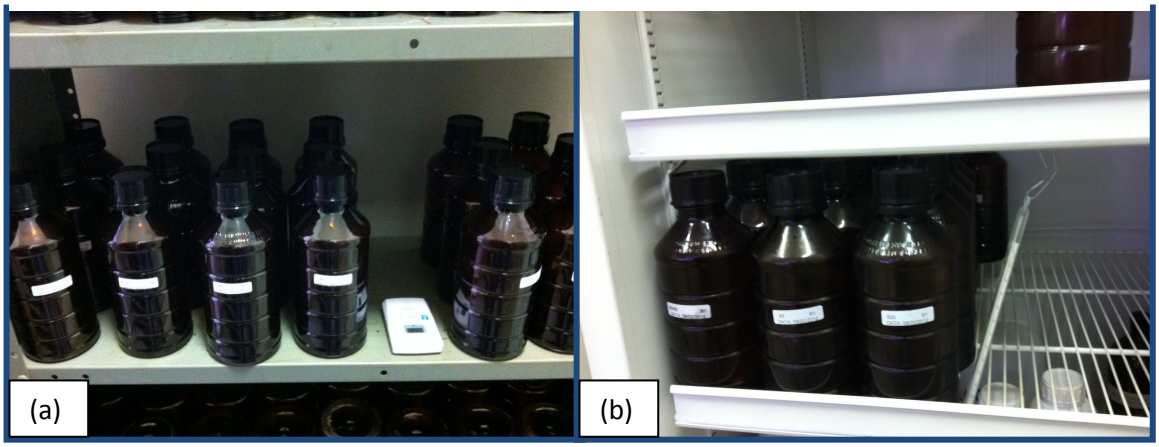
Para identificação das amostras foram estabelecidos os seguintes códigos para cada frasco:

B X (A ou B)(n)

Onde:

- X corresponde a porcentagem de biodiesel na amostra
- A, Corresponde à condição de temperatura ambiente
- B, corresponde à condição de temperatura na faixa de 4° C a 10° aproximadamente
- (n), corresponde ao período de armazenamento da amostra, sendo:1 = 1º mês, 2 = 3 º mês, 3 = 6 º mês, 4 = 9 º mês e 5 = 12 º mês.
- Para as misturas B5 e B20 a numeração foi diferente, pois as análises começaram em maio, ou seja a partir do terceiro mês de armazenamento. Deste modo para B5 e B20 a numeração correspondente é: 1 = 3 º mês, 2 = 6 º mês, 3 = 9 º mês e 4 = 12 º mês

Figura 14– (a) Amostras em temperatura ambiente e (b) estocadas em temperaturas de 4ºC a 10°C



Deste modo as amostras receberam os seguintes códigos:

Tabela 4 – Relação de códigos das amostras

B100		B20		B5	
Temp.A	**Temp. B**	**Temp. A**	**Temp. B**	**Temp. A**	**Temp. B**
B100 – A1	B100 – B1	B20 – A1	B20 – B1	B5 – A1	B5 – B1
B100 – A2	B100 – B2	B20 – A2	B20 – B2	B5 – A2	B5 – B2
B100 – A3	B100 – B3	B20 – A3	B20 – B3	B5 – A3	B5 – B3
B100 – A4	B100 – B4	B20 – A4	B20 – B4	B5 – A4	B5 – B4
B100 – A5	B100 – B5				

4.3 Metodologia de ensaios

Na primeira etapa foi separado dois litro de amostra de Biodiesel para análises que visam estabelecer o perfil inicial do B100 e a homogeneidade das amostras. Em paralelo o

Biodiesel coletado possui um certificado com resultados emitidos por um laboratório credenciado pela ANP. Em função disso a primeira batelada de ensaios foi realizada com o intuito de acompanhar a evolução da formação de precipitados e possíveis agentes potencializadores. Deste modo os ensaios realizados na caracterização do perfil são os mesmos listados na tabela para monitoramento, (tabela 5). E não abrangem todos os parâmetros exigidos para certificação. Foram utilizados ensaios indicados pelo órgão fiscalizador através da resolução Nº14 de 2012 da ANP(ANEXO I).

Tabela 5 – Ensaios e equipamentos

Grupo	Objeto de estudo	Ensaio	Norma	Equipamento
1	Monitoramento de propriedades que afetam a qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem e que possivelmente colaborariam na formação de resíduos sólidos	Estabilidade a oxidação	EN 14112	Rancimat Biodiesel 873
		Ponto de entupimento de filtro a frio	ASTM D6371	AFP 101 - Tanaka
		Viscosidade cinemática	ASTM D445	AKV 202
		Teor de água Karl Fisher	ASTM D6304	MCU 610 - KEM
		Índice de acidez	ASTM D664	AT 500N – Tanaka
		Índice de iodo	EN 14111	AT 500N – Tanaka
		Mono, di e triacilglicerol por CG-DIC	EN 14105	GC 2010 - Shimadzu
		Teor de éster	EN 14103	GC 2010 - Shimadzu
2	Caracterização dos resíduos sólidos	Contaminação Total	EN 12662	Kit de filtração á vácuo
		Esteróis livres, SG e estéril ester por CG-DIC	----------	GC 2010 - Shimadzu

A sistemática foi definida para serem realizados ensaios a cada três meses durante o período de 12 meses de estocagem e passaram por dois grupos de ensaios. O primeiro grupo tem como finalidade o monitoramento das propriedades que afetam a qualidade do biodiesel, quanto a sua estabilização decorrente do processo de estocagem e que possivelmente colaborariam na formação de resíduos sólidos.

O segundo grupo caracteriza os resíduos sólidos quanto a sua natureza, pois em decorrência da revisão bibliográfica constante, e de verificar na coleta do biodiesel que se tratava de origem vegetal, o perfil de precipitado poderia ser diferente(LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009).

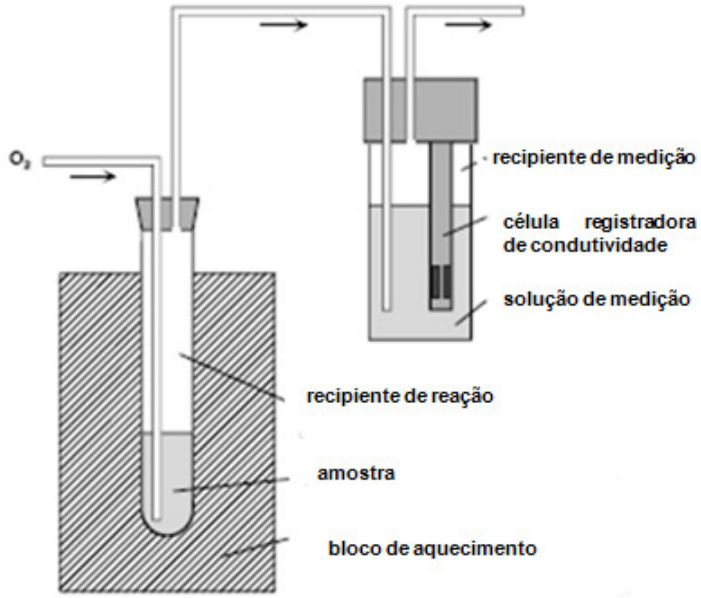
4.3.1 Estabilidade à oxidação

A estabilidade oxidativa do biodiesel está relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes e com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. A estabilidade oxidativa á 110°C é um parâmetro que pode ser utilizado para monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel durante o período de estocagem (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2006).

O método Rancimat é aceito como padrão na norma EN 14112 e na RANP 14/12, para análise da estabilidade oxidativa do biodiesel, com valor mínimo de período de indução de 6h. Neste método, uma amostra do biodiesel é mantida num vaso de reação, á temperatura de 110 ºC e sob um fluxo de ar controlado. Neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos da primeira etapa de oxidação do biodiesel.

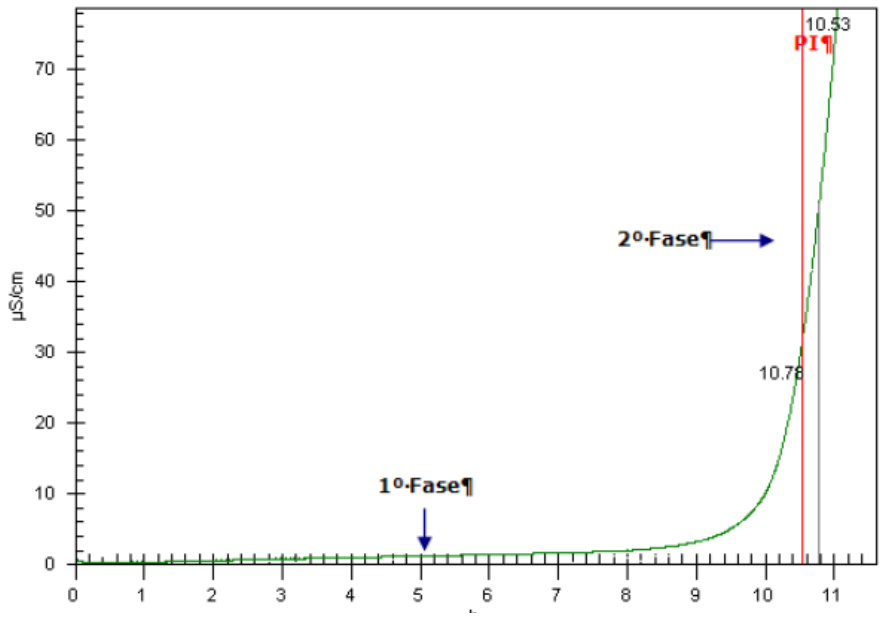
Na segunda etapa do processo de oxidação, são formados compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é detectada pelo aumento da condutividade no sistema (Figura. 15).

Figura 15– Esquema do ensaio de estabilidade á oxidação pelo RANCIMAT (PIVESSO, 2011).



O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de tempo de indução, que corresponde ao aumento súbito da oxidação. O tempo de indução é calculado a partir da curva de condutividade elétrica (µS/cm) obtida durante o ensaio versus o tempo. Com este gráfico constroem-se duas tangentes, uma inclinada e a outra nivelada à curva, que se interceptam num ponto que corresponde, na escala de tempo, ao tempo de indução (Fig. 4.5). Neste trabalho a estabilidade á oxidação foi determinada com o equipamento Rancimat Biodiesel 873 da marca Metrohm(Fig. 16).

Figura 16– Gráfico gerado pelo software RANCIMAT



O procedimento do ensaio consiste em pesar 3g de cada amostra no recipiente de reação(tubo de vidro). Esse recipiente é vedado por um adaptador que possui um tubo mais estreito acoplado ao equipamento e ligado ao fluxo de ar com vazão de 10L/h. O tubo da amostra é colocado num bloco de aquecimento à temperatura de 110ºC(Figura 4.4). O sistema de medição, composto por uma célula de condutividade com 50mL de água destilada, é acoplado ao sistema de reação para que a variação de condutividade possa ser medida durante o processo de oxidação acelerada da amostra.

As amostras são mantidas nessas condições até que a condutividade da água do sistema de medição atinja o valor de 200µS/cm. Os tempos de indução são então determinados automaticamente pelo software RANCIMAT.

Figura 17- Rancimat Biodiesel 873

4.3.2 Ponto de entupimento de filtro a frio

Em baixa temperatura, o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor. O Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) é a medida da menor temperatura onde um líquido pode fluir sem problemas em determinados sistemas. A determinação dessa propriedade é importante principalmente em regiões de clima frio. Esse procedimento simula a temperatura na qual o combustível poderá congelar nos motores.

Nesse trabalho a norma utilizada como referência para determinação dessa propriedade foi a ASTM D6371. Um volume de 45mL de cada amostra é resfriada em condições estabelecidas pela norma, e em intervalos de 1ºC é succionada por uma pipeta ligada a um sistema de vácuo controlado que possui uma malha metálica de 45um . O procedimento é realizado até que, devido a 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. 18).

Figura 18– Equipamento automático de medição do ponto de entupimento de filtro a frio AFP-101da TANAKA

Uma alteração foi feita na execução deste ensaio devido a natureza do estudo. Na norma é indicada a filtração da amostra antes da execução do ensaio, porém esta etapa não foi realizada. A retirada dessa etapa teve o intuito de se pesquisar a influencia do precipitado no ponto de entupimento de filtro a frio e portanto a pré-filtragem da amostra influenciaria no objetivo de estudo.

4.3.3 Viscosidade Cinemática a 40ºC

Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triacilglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 ºC.

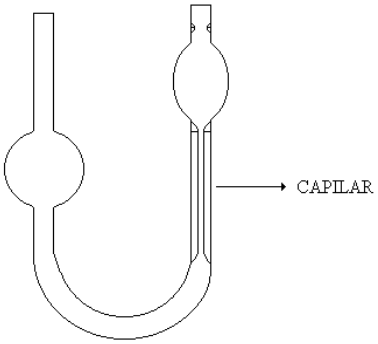
Essa propriedade foi analisada por um ensaio que segue a norma ASTM D445. Neste método é medido o tempo que um volume fixo de um líquido fluiu através de um viscosímetro capilar calibrado, o teste ocorreu sobre condições reprodutivas e temperatura conhecida de 40ºC estritamente controlada. A viscosidade é o produto do tempo em que o líquido flui pela constante calibrada do viscosímetro:

$$V_{1,2} = C \times t_{1,2}$$

Onde $V_{1,2}$ é a viscosidade cinemática determinada para V_1 e V_2, em milímetros quadrados por segundo; C é a constante de calibração do tubo viscosimétrico, em milímetros quadrados por segundo por segundo; $t_{1,2}$ é a medida do tempo de fluxo para t_1 e t_2 , em segundos.

Duas determinações são necessárias para calcular a viscosidade cinemática que é a média de dois resultados aceitáveis.

Figura 19– Esquema do tubo capilar do viscosímetro



O procedimento consiste primeiramente na preparação de um banho a uma temperatura definida e constante de 40°C, onde o tubo capilar do viscosímetro é mergulhado. Posteriormente são filtrados 15mL da amostra. A amostra filtrada é então adicionada no equipamento automático e condicionada no tubo capilar por 30 minutos antes da execução do ensaio. Após esse tempo a amostra é liberada para escoar pelo tubo capilar e o tempo para esse processo se efetivar é registrado.

Os valores de viscosidade cinemática foram obtidos com o equipamento Viscosímetro Cinemático Automático modelo AKV-202 da marca ANAKA Scientific Limited(Fig. 20).

Figura 20- Viscosímetro Cinemático Automático AKV-202

4.3.4 Teor de água

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de

estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau higroscópico, o teor de água foi monitorado durante o armazenamento.

A norma seguida nesse trabalho foi a ASTM D 6304. 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. A célula é composta por dois reagentes, um catolítico e outra anolítica, onde o iodo é gerado coulometricamente no ânodo e reage estequiometricamente com a água. Quando toda água é consumida o excesso de iodo é detectado por um eletrodo e obtêm-se o ponto final da titulação. A reação padrão pelo método de Karl Fisher apresenta-se abaixo:

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2HI$$

O procedimento consiste na pesagem de 2mL de amostra de biodiesel em uma seringa que é posteriormente injetada na célula de titulação de Karl Fisher. O equipamento detecta automaticamente o teor de água de cada amostra. Foi utilizado um titulador de Karl Fischer coulométrico da marca KEM modelo MKC-610(Fig. 21).

Figura 21- Titulador de Karl Fischer coulométrico MKC-610

4.3.5 Índice de acidez

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de ácidos graxos livres. Para o biodiesel o Índice de Acidez é determinado pela mesma norma utilizada para o óleo, ASTM 664. Mas o procedimento utilizado foi o B, específico para o biodiesel e suas misturas. Neste procedimento, 5g da amostra são solubilizadas em 2-propanol e posteriormente tituladas com solução de KOH em 2-propanol na concentração de 0,01 mol/L. Essa solução é primeiramente padronizada com ftalato ácido de potássio. O índice de acidez é calculado pelo seguinte equação:

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

Onde A é o volume de solução de KOH 0,01M consumido na titulação da amostra, B é o volume da solução de KOH 0,01M consumido na titulação do branco, C é a concentração da solução de KOH padronizada e m é a massa da amostra pesada.

As análises foram realizadas em um titulador potenciométrico automático da marca KEM modelo AT-500N(Fig.22) 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 um sensor de temperatura.

Figura 22- Titulador potenciométrico automático AT-500N

4.3.6 Índice de iodo

O Índice de Iodo está diretamente relacionado ao grau de insaturação presente na cadeia carbônica (ANDREU, 2010). 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 reagem com 100 gramas de amostra.

A norma utilizada nesse trabalho foi a EN 14111 para determinação do Índice de Iodo no biodiesel. Ao seguir o procedimento desta norma, uma porção de amostra(013-015g) é dissolvida em 25 mL num solvente (ciclohexano/ácido acético glacial 1:1). Em seguida é adicionado 25mL do reagente de Wijs, uma solução a base de cloreto de iodo. O frasco é agitado suavemente, tampado, permanecendo no escuro por 60 minutos. O mesmo procedimento é realizado com o branco. Após o repouso é adicionado 20mL de uma solução de KI 100 g/L e 150mL de água. A mistura é titulada com solução de tiossulfato de sódio 0,1 mol/L padronizada. O cálculo do índice de iodo expresso em 100g de amostra é feito pelo seguinte forma:

$$\text{Índice de Iodo, g/100 g} = [(V_1 - V_2) \times C \times 12{,}69]/m$$

Onde *C* é a concentração exata em mols/L da solução aquosa padronizada de tiossulfato de sódio, V_1 é o volume em mililitros da solução aquosa padronizada de tiossulfato usada na titulação do branco, V_2 é o volume exato da solução de tiossulfato usada para a titulação da amostra e *m* é a massa da amostra utilizada em gramas. As reações envolvidas seguem abaixo:

- Reagente de Wijs: → $HgCl_2 + 2I_2 \longrightarrow HgI_2 + 2ICl$

→$\text{-HC=CH-} + ICl \longrightarrow \text{I-HC-CH-Cl} + ICl$

→$ICl_{(excesso)} + KI \longrightarrow I_2 + KCl$

→$I_{2(livre)} + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$

O procedimento foi realizado em um titulador potenciométrico automático da marca KEM modelo AT-500N (Fig.22) equipado com um eletrodo de platina combinado.

4.3.7 Glicerol Livre e Total, Mono, Di e Triacilgliceróis

Durante o processo de conversão dos triacilgliceróis em ésteres metílicos alguns subprodutos e intermediários de reações podem permanecer como contaminantes. Um método que permite a determinação do glicerol livre e demais glicerídeos (mono, di e triglicerídeos) é o europeu EN 14105. A determinação utiliza a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama através de um cromatógrafo gasoso equipado com injetor on-column, que permite a entrada direta da amostra na coluna cromatográfica e acompanha uma programação de temperatura do forno.

O procedimento consiste em pesar 100mg da amostra em um frasco adicionando posteriormente dois padrões internos, a tricaprina e o butanotriol nas concentrações de 1000µg/mL e um agente derivatizante. A mistura é agitada periodicamente durante 15 minutos para derivatização e em seguida adiciona-se 8mL de heptano e agita-se novamente por mais 15 minutos. Uma alíquota de 10 µL dessa solução é injetada no cromatógrafo gasoso.

A quantificação foi realizada com base em uma curva de calibração para glicerina, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis. O butanotriol foi o padrão interno utilizado para a glicerina e a tricarpina para os glicerídeos. O agente derivatizante utilizado para as amostras e padrões foi o N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA). A identificação dos componentes de interesse foi feita pela comparação dos tempos de retenção entre o cromatograma das amostras e o cromatograma das soluções analíticas(tabela 6).

Para a curva de calibração foram preparadas quatro soluções analíticas, em quatro níveis de concentração, transferindo para frascos de 10 mL com tampa e septo, os volumes das soluções estoque de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 – Preparo das soluções analíticas

Solução Analítica	1	2	3	4	Seringa
µL da solução de glicerina	10	40	70	100	100
µL da solução de monooleina	50	120	190	250	500
µL da solução de dioleina	10	40	70	100	100
µL da solução de trioleina	10	30	60	80	100
µL da solução de Butanotriol	80	80	80	80	100
µL da solução de Tricapina	100	100	100	100	500

Em cada família de glicerídeos existem pequenos picos que foram integrados. Este método calcula a porcentagem de mono-, di- e triacilglicerídeos pelo somatório das áreas de cada família. As soluções analíticas obtiveram as seguintes porcentagens de cada grupo:

Tabela 7 – Níveis de concentração da glicerina, monooleína, dioleína e trioleína

	Níveis de concentração (% massa)			
Componente	**1**	**2**	**3**	**4**
Glicerina	0,005	0,02	0,035	0,05
Monooleina	0,25	0,6	0,95	1,25
Dioleina	0,05	0,2	0,35	0,5
Trioleina	0,05	0,15	0,3	0,4

As injeções foram determinadas em um cromatógrafo gasoso da Shimadzu, o GC-2010 com auto injetor AOC-20i+s e injetor OCI/PTV (a frio na coluna e temperatura programada) e detector por ionização em chama (DIC). A coluna utilizada foi uma capilar com fase estacionária 95 % dimetil – 5 % de difenil polisiloxano, comprimento de 25 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura do filme de 0,1 µm, com capacidade para trabalhar a uma temperatura de até 400 ºC (“tipo alta temperatura”) - SGE HT5. As configurações ajustadas no instrumento seguem nas tabelas abaixo (Tabela 8 e 9):

Tabela 8 - Parâmetros do injetor on column e do detector para determinação de glicerina livre e total, mono, di e triacilglicerídeos

Parâmetros do injetor on-column e do detector			
Taxa de aquecimento (°C/min)	**Temp. do injetor(°C)**	**Tempo de espera (min.)**	**Temp. do detector**
--------	60	01	380
20	380	20	380

.

Tabela 9 Parâmetros do forno para determinação de glicerina livre e total, mono, di e triacilglicerídeos.

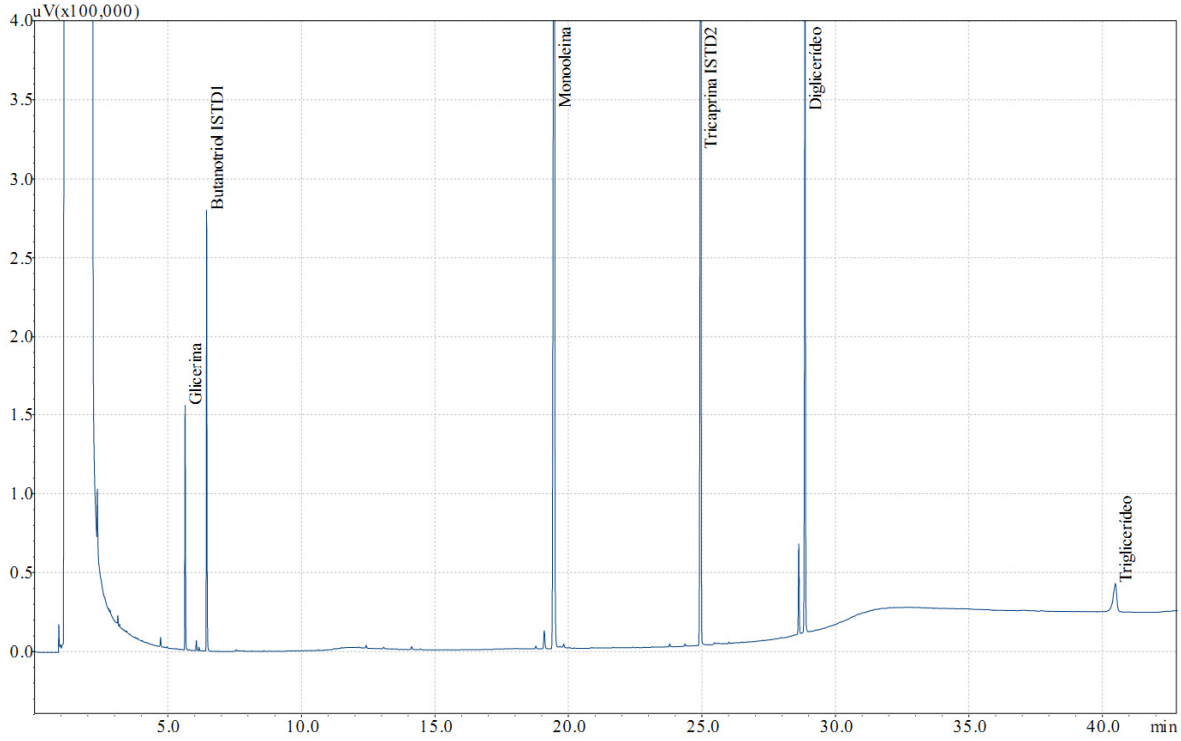
Parâmetros do forno		
Taxa de aquecimento(°C/min)	**Tempo de espera(min.)**	**Temperatura(°C)**
--------	1:00	50
15	0:00	180
07	0:00	230
10	12:00	370

O cálculo da porcentagem de glicerina total é feito através da seguinte expressão:

$$GT = GL + 0{,}255M + 0{,}146D + 0{,}103T$$

Onde GT é a porcentagem de glicerina total, M a de monoacilglicerídeos, D a de diacilglicerídeos e T a de triacilglicerídeos.

Figura 23- Cromatograma obtido de uma mistura de padrões de glicerina livre e total, mono, di e triacilglicerídeos.



4.3.8 Teor de éster

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14103 e na RANP 14/12, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% em massa. Esse parâmetro é determinado através do método cromatográfico EN ISO 14103. A determinação utiliza a cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama através de um cromatógrafo gasoso com injetor do tipo Split/splitless.

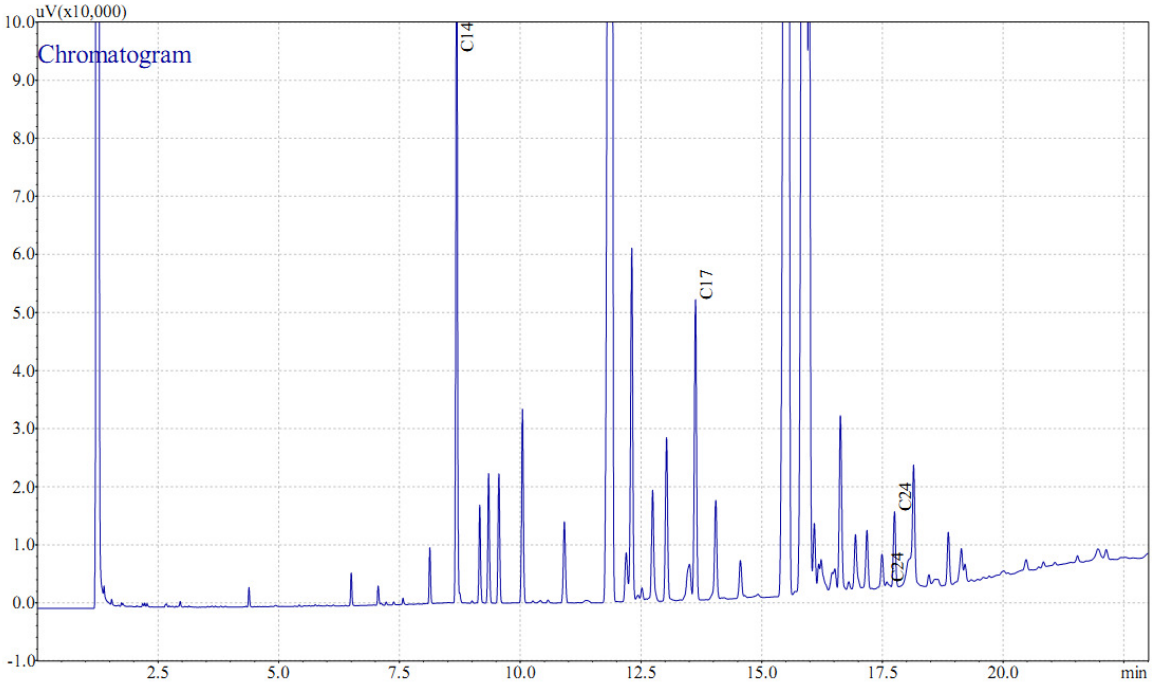
Esse parâmetro é importante indicador da conversão do óleo vegetal ao biodiesel. A porcentagem do éster foi obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico do heptadecanoato de metila, utilizado como referência. O procedimento consiste em pesar 250mg da amostra em um frasco adicionando posteriormente 5 mL de heptadecanoato de metila(10mg/mL). Uma alíquota de 1µL dessa solução é injetada num cromatógrafo gasoso.

A integração é feita no padrão interno e nos ésteres a partir do C14 até o C24:1. Todos os picos foram integrados dentro dessa faixa, mesmo os de pequenas áreas. A concentração de éster, expressada como percentual em massa, é calculada usando a fórmula abaixo:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

Onde C é a Concentração de éster em percentual de massa; Σ^A é a área total dos picos compreendidos desde o éster metílico C14 até C24:1; A_{EI} é a área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila (padrão interno); C_{EI} é a concentração da solução de heptadecanoato de metila em mg/mL; V_{EI} é o volume da solução de heptadecanoato de metila em mililitros; m é a massa da amostra em miligramas.

Figura 24– Cromatograma de uma amostra de biodiesel obtida de uma análise de teor de éster.



Para execução do procedimento foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 com injetor automático AOC-5000 e detector por ionização em chama (DIC). As configurações setadas no instrumento seguem abaixo:

Tabela 10 - Parâmetros do injetor e detector para determinação do Teor de éster

Parâmetros do injetor e detector			
Volume de injeção	1µL	**Modo de injeção**	Split
Razão de split	1:50	**Temp. do injetor(°C)**	250
Detector	DIC	**Temp. do detector (°C)**	250

Tabela 11 - Parâmetros do forno para determinação do Teor de éster

Parâmetros do forno		
Rate	**Hold time(min.)**	**Temperatura(°C)**
--------	2	120
10	3	180
5	2	230

4.3.9 Esteróis livres, SG e estéril ester por CG-DIC

A identificação de esteróis e estéril glicosídeos ainda não possui um método completamente definida para amostras de biodiesel. Existem relatos da utilização de cromatografia gasosa para a identificação de esteróis livres e antioxidantes presentes em óleos vegetais com pré-tratamento das amostras.

A escolha do método utilizado nesse trabalho foi baseado na compatibilidade das análises realizadas com amostras de biodiesel sem pré-tratamento. Deste modo a identificação dos esteróis e dos antioxidantes naturais seguiu a metodologia proposta por TANG, GUZMAN, *et al.*, (2008). Esse método identifica os esterois livres, esteril glicosideos(SG) e esteril esteres diretamente nas amostras de biodiesel por CG-DIC com piridina como solvente, MSTFA como agente derivatizante e tricapina como pradão interno.

A metodologia segue as mesmas configurações e condições cromatográficas da norma EN 14105. Isso possibilita a determinação simultânea dos esteróis e antioxidantes e a glicerina livre, total, mono, di e triacilglicerídeos. Os compostos utilizados como referência para os estoróis livres, os esteril glicosideos e esteril ésteres foram o stigmastanol, o β-sitosterol glicosideo e colesteril estearato respectivamente.

O procedimento consiste na utilização dos resíduos sólidos obtidos na análise de contaminação total(descrito no item 4.3.11). O filtro utilizado na determinação de contaminantes sólidos totais é secado em um dessecador por 30 dias e depois lavado com 5 mL de piridina. A solução de lavagem é então reservada para a análise.

A identificação foi feita utilizando-se 100µL da solução contendo os resíduos sólidos filtrados. Em seguida foi adicionado 20 µL de Tricaprina e 100µL de MSTFA. A solução foi agitada durante 15 minutos e depois foram adicionados 5mL de heptano. A solução resultante foi trasnferida para um vial de 2mL e injetada no cromatógrafo gasoso utilizando o método EN 14105 modificado com a adição dos tempos de retenção dos esterois e antioxidantes(esteril esteres e SG). Um cromatograma dos compostos de referência pode ser vizualizado abaixo:

Figura 25– Cromatograma do esteril livre(Stigmastanol), esteril glicosideo(β-sitosterol β-D-glicosideo) e do esteril ester(Estearato de colesteril).

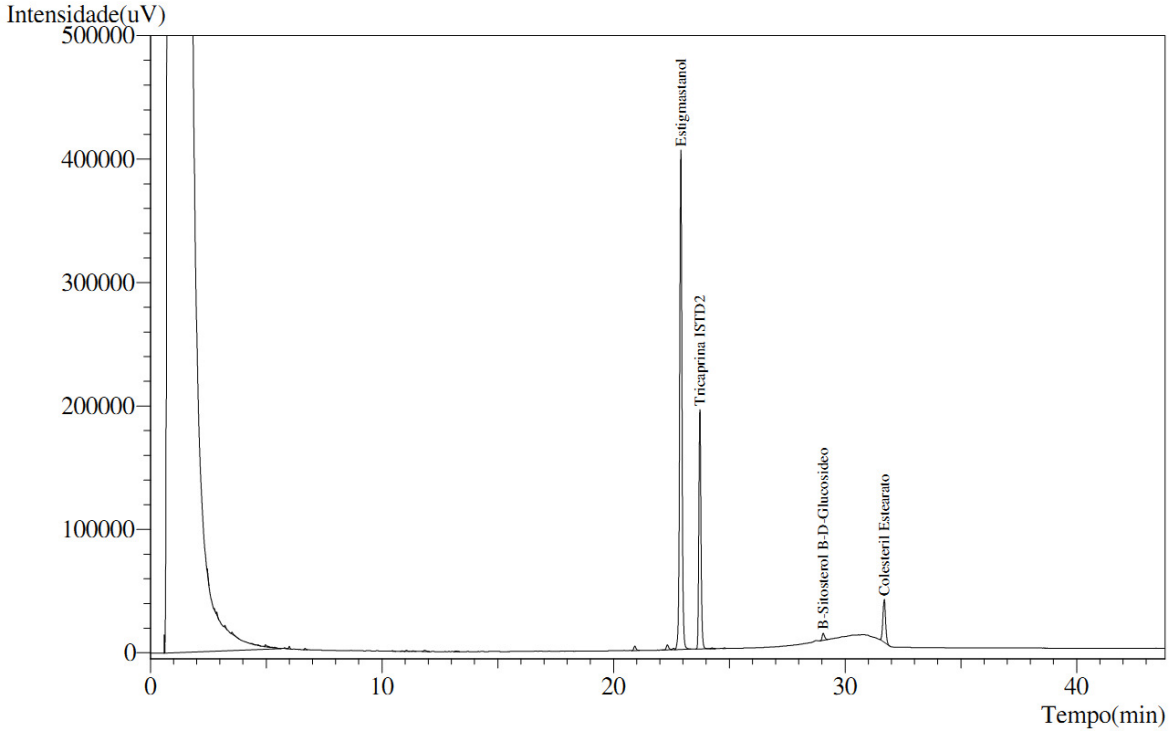
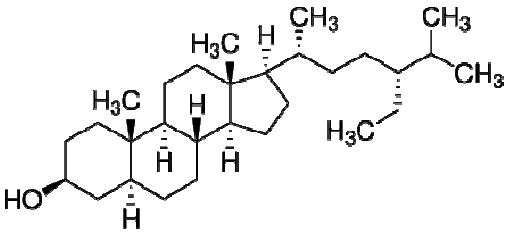
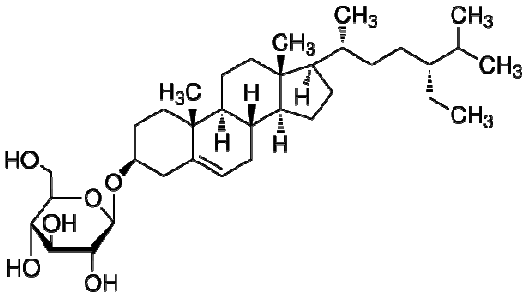


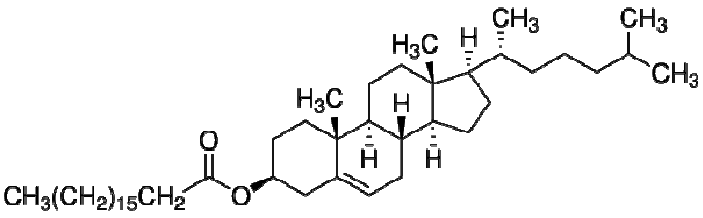
Figura 26– Esteróis e antioxidantes.



Stigmastanol



β-sitosterol β-D-glicosideo



Estearato de colesteril

Nos resultados obtidos dessa análise foram extraídos somente dados qualitativos, ou seja, que se referem a identificação dos compostos presentes. Isso por que o método sugerido não era aplicado a quantificação. Outro motivo é a quantidade de resíduos recuperados para a sua determinação. A quantidade de resíduos somente foi significamente extraida a partir da última filtragem, nas amostras B100 A5 e B100 B5.

4.3.10 Contaminação total

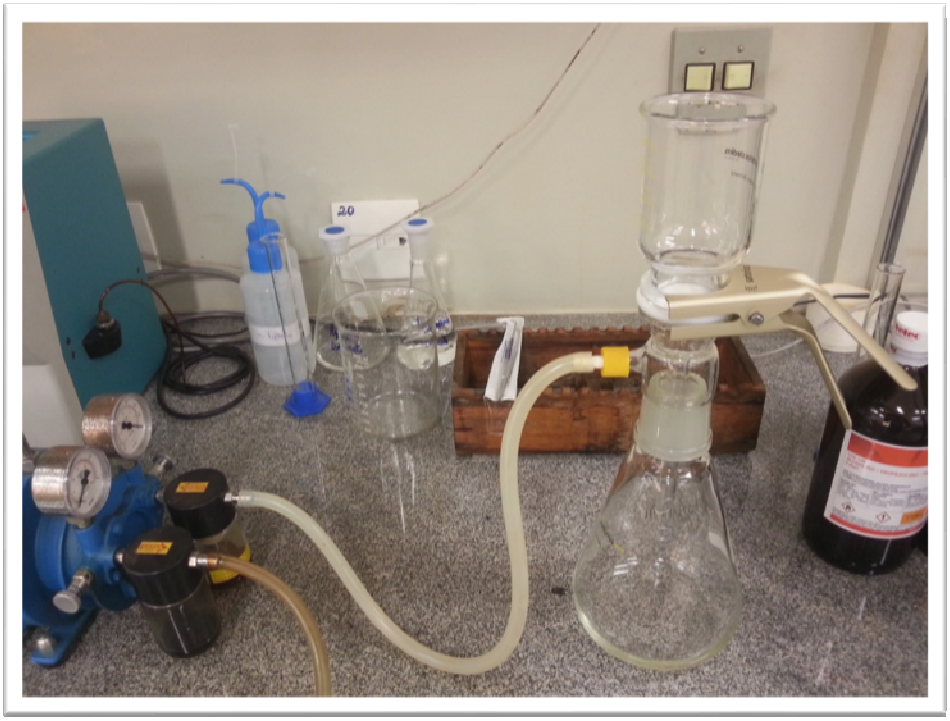
O ensaio de contaminação total determina a quantidade de resíduos insolúveis no biodiesel. Este parâmetro é determinado pela norma EN 12662. A RANP 14/12 estabelece um limite máximo de 24mg/kg para o biodiesel.

Este ensaio consiste na filtração á vácuo da amostra em um filtro de fibra de vidro de porosidade de 0,7µm. Em seguida o filtro é lavado com heptano e então secado e pesado. A quantidade de resíduos insolúveis é estabelecida pela diferença entre o peso inicial do filtro e seu peso depois de filtrado a amostra, relacionando com a quantidade de amostra utilizada através do seguinte cálculo:

$$W = \frac{1000.(m_2 - m_1)}{m_E}$$

Onde, m_1 é a massa do filtro, em miligramas; m_2 é a massa do filtro com resíduo, em miligramas e m_E é a massa da amostra utilizada, em gramas. O resultado é expresso em mg/kg.

Figura 27– Kit de filtração á vácuo.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Perfil inicial e ciclos de ensaios

Antes das análises sobre o monitoramento e da caracterização dos resíduos foi necessário obter um perfil inicial das amostras além de testes de homogeneidade. Isso foi essencialmente importante para que seja possível uma comparação e um verdadeiro estudo sobre a evolução dos parâmetros usados. Todos os resultados apresentados nesse trabalho correspondem á média de três medições, dentro do limite de repetitividade dos métodos indicados, o que implica em análises feitas em triplicatas.

Para o teste de homogeneidade foram realizados as mesmas análises da caracterização inicial e portanto os mesmo resultados serviram para ambos. Nesses testes foram separados dois litros de amostra de biodiesel. Em fevereiro de 2012 vigorava a resolução Nº7 de 2008 cuja principal alteração que influenciaria a comercialização do biodiesel seria sobre a especificação do teor de água e do ponto de entupimento de filtro a frio(PEFF). Na resolução antiga a especificação permitia a quantidade máxima de 500mg/kg de água no biodiesel e a temperatura de 19°C para o PEFF. Já na resolução em vigor atualmente o valor permitido é de 200mg/kg de água e 14°C no PEFF.

O único parâmetro encontrado fora do limite estabelecido pela ANP foi o do índice de acidez(Tabela 12). Como a especificação deste parâmetro não teve nenhuma alteração da resolução de 2008 para a de 2012, na obtenção do perfil inicial do biodiesel a amostra encontrava-se em conformidade com as especificações da ANP para todas outras demais características. Porém no certificado emitido por um laboratório contratado pela usina produtora do biodiesel antes da realização da coleta, o combustível estava dentro das especificações em todos os parâmetros.

Tabela 12 – Perfil inicial do Biodiesel

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	B100
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm^2/s	3,0-6,0	ASTM D 445	4,2
Teor de Água, máx.	mg/kg	500*	ASTM D 6304	250
Teor de éster, mín	% massa	96,5	EN 14103	97,1
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19*	ASTM D 6371	-5
Índice de Acidez,máx.	mg KOH/g	0,5	ASTM D 664	*0,7*
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	EN 14105	0,01
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	EN 14105	0,18
Mono, di, triacilglicerol	% massa	anotar	EN 14105	Mono-0,67 Di-0,06 Tri-0,00
Índice de Iodo	$gI_2/100g$	anotar	EN 14111	119
Estabilidade à oxidação a 110ºC,mín.	horas	6	EN 14112	7

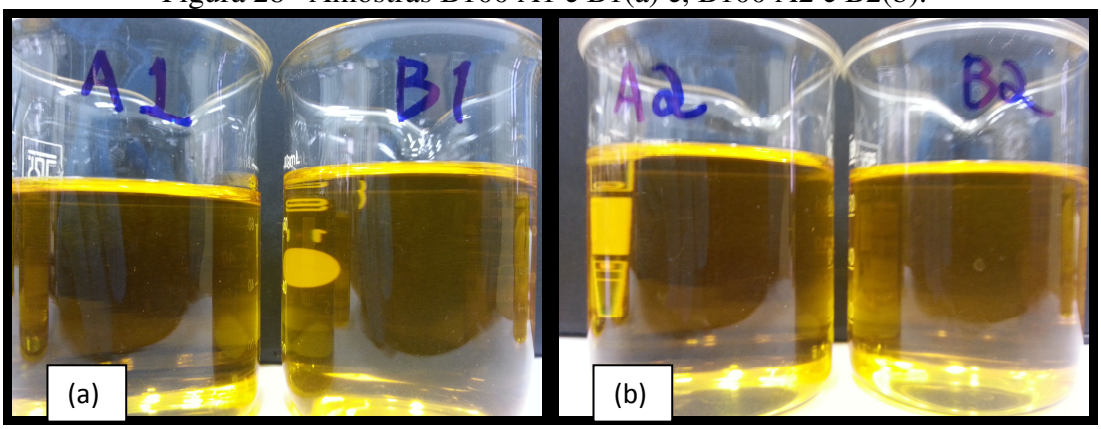
*Limites segundo a resolução N°7 de 2008 da ANP

Entre o inicio do mês de fevereiro e junho de 2012 o período de armazenamento encontrava-se na metade do período total proposto inicialmente e, portanto na metade do estágio de formação dos resíduos sólidos. Nesse momento as amostras passaram por vários ensaios procurando obter desde a determinação de seu perfil inicial até o monitoramento das propriedades do biodiesel que poderiam estar colaborando com a formação dos resíduos, além também da sua caracterização inicial.

Neste período foram realizados dois ciclos de ensaios que visavam o monitoramento. No inicio a formação de resíduos não tinha alcançado valores visualmente significantes para a abordagem da caracterização (Fig. 28). Portanto no intervalo de tempo entre o primeiro e o

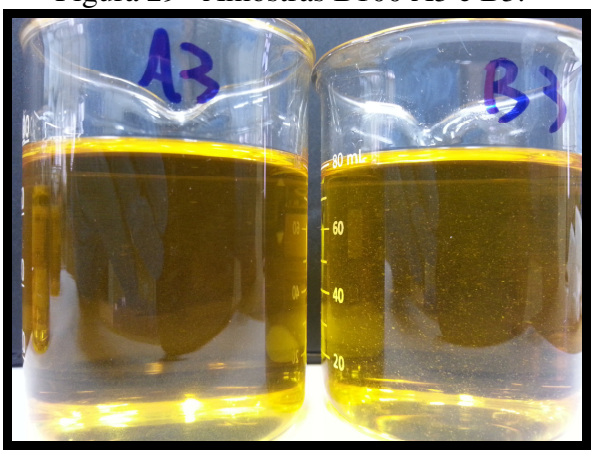
terceiro mês os ensaios do grupo que consiste na caracterização do resíduo formado não foram realizados.

Figura 28– Amostras B100 A1 e B1(a) e, B100 A2 e B2(b).



No primeiro ciclo de ensaios para a caracterização dos resíduos foi possível apenas a determinação da contaminação total. Apesar dos valores obtidos na contaminação total serem bem diferentes e mais elevados do que os obtidos da caracterização inicial do biodiesel, e de ser possível visualizar a formação de resíduos(Fig. 5.2), a quantidade recuperada (cerca de 11mg) para a determinação de estéril glicosídeos ainda foi pequena e por isso este ensaio não foi realizado nesse período.

Figura 29– Amostras B100 A3 e B3.



A partir do terceiro ciclo de ensaios para monitoramento, em agosto, foi possível a realização do primeiro ciclo de ensaios de caracterização dos resíduos. Como a quantidade de resíduos aparentou aumentos significativos, foi feito o ensaio de contaminação total pela segunda vez em agosto, em seguida em novembro e por último em fevereiro de 2013.

Figura 30– Amostras B100 B5(a) e B4(b).

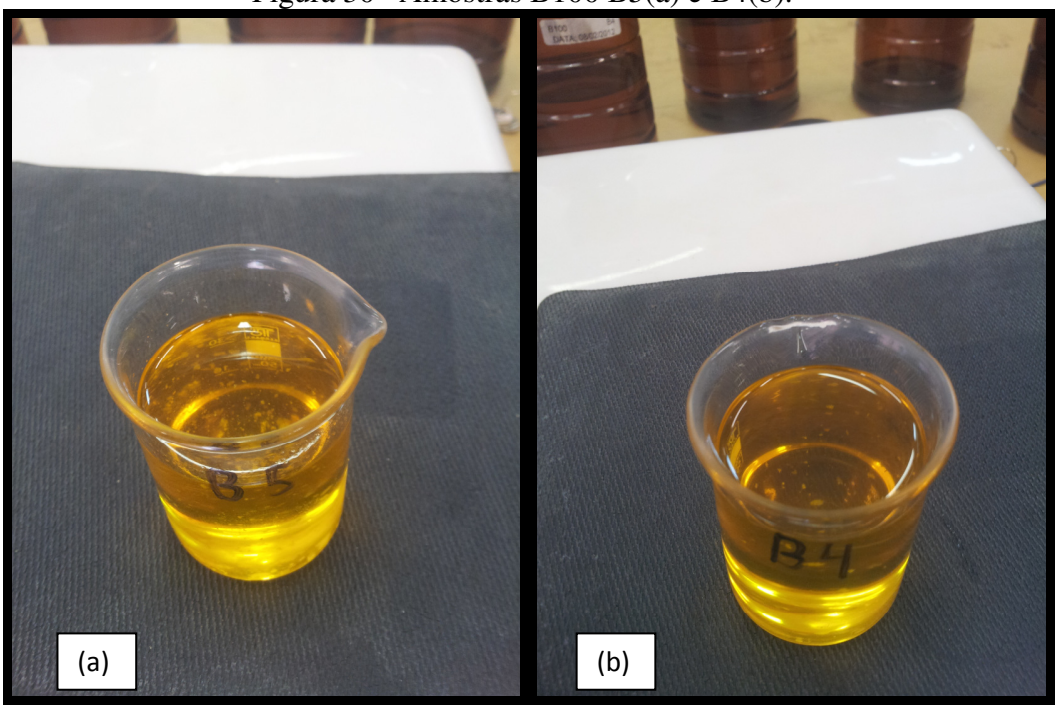
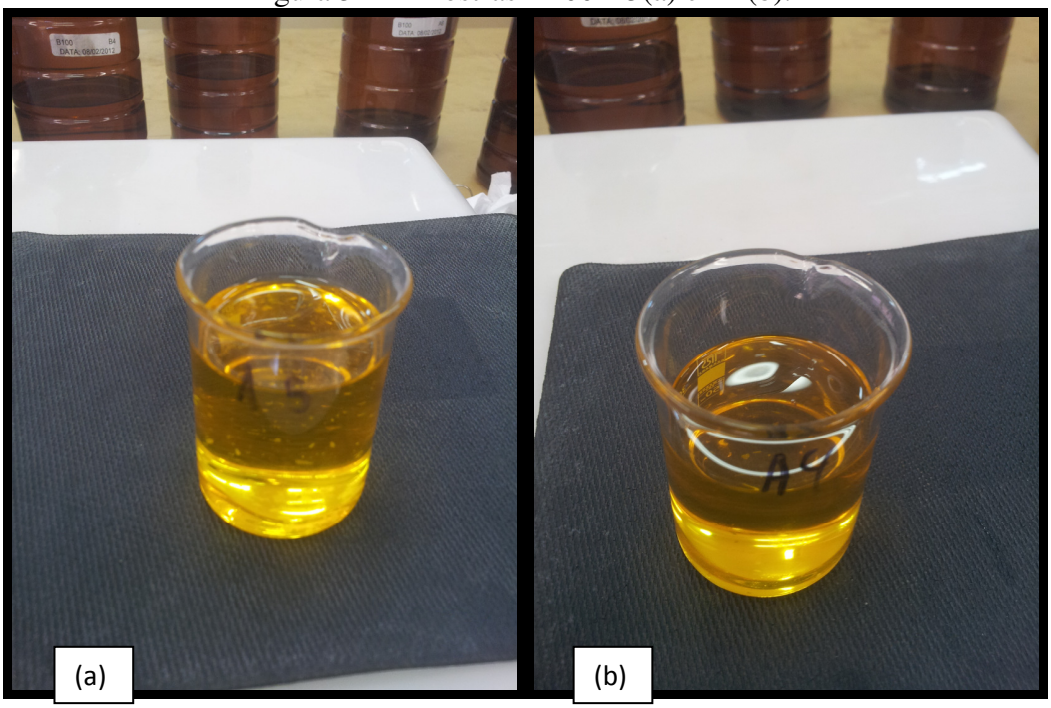


Figura 31– Amostras B100 A5(a) e A4(b).



Na tabela a seguir é possível ver os ciclos realizados e seus respectivos períodos:

Tabela 13 – Ciclos de ensaios realizados

Fevereiro /2012	Março /2012	Maio /2012	Agosto /2012	Novembro /2012	Fevereiro /2013
✓ **Caracterização**	✓ 1° ciclo mon.	✓ 2° ciclo mon.	✓ 3° ciclo mon.	✓ 4° ciclo mon.	✓ 5° ciclo mon.
			✓ 1° ciclo carac. res.	✓ 2° ciclo carac. res.	✓ 3° ciclo carac. res.

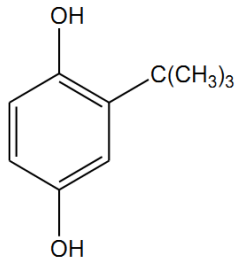
5.2 Ciclo de ensaios do monitoramento

5.2.1 Estabilidade oxidativa

A concentração de alquilésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria prima utilizada na produção do biodiesel. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel. A presença de água no biodiesel pode também promover a oxidação (oxidação hidrolítica). A estabilidade oxidativa do biodiesel está relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes e com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. Na determinação inicial deste parâmetro no que diz respeito aos ensaios feitos para a caracterização do Biodiesel, foi obtido um valor de tempo de indução de 7h. Este valor entra em conformidade com a resolução da ANP que especifica um limite mínimo de 6h. No decorrer do período de estocagem era de se esperar um decréscimo deste parâmetro. Entretanto houve apenas uma leve diminuição do tempo de indução em nove meses de estudo para ambas as condições de armazenamento, A e B.

Para as amostras da condição de armazenamento A, o valor que era de 7h passou para 6h nos seis primeiros meses (3º ciclo) e depois para 5h em nove meses (4º ciclo). As amostras da condição B de armazenamento permaneceram constantes nos seis primeiros meses com valores de 7h para cada ciclo e diminuindo apenas no nono mês para 6h(Fig.34). Esse decréscimo é muito pequeno para uma possível atribuição a formação dos resíduos sólidos (Tabela 14). Tal comportamento pode ter origem na presença de um antioxidante utilizado pelo produtor do biodiesel, o TBHQ(Fig. 32).

Figura 32– Estrutura da molécula de t-butilhidroquinona, TBHQ.



t-butilhidroquinona

(TBHQ)

Este composto atua diretamente na interrupção e ou adiamento do processo auto-oxidativo do biodiesel. Frankel(1996) propôs o seguinte mecanismo de reação dos antioxidantes:

Figura 33– Mecanismo de ação dos antioxidantes (RAMALHO e JORGE, 2006).

$$ROO^{\bullet} + AH \rightarrow ROOH + A^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + AH \rightarrow RH + A^{\bullet}$$

onde: $ROO^{\bullet}$ e $R^{\bullet}$ - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e $A^{\bullet}$ - radical inerte

O mecanismo consiste na retirada de um átomo de hidrogênio do antioxidante pelo radical livre formado no processo de oxidação, $R^{\bullet}$ e $ROO^{\bullet}$. Deste modo são formados espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte($A^{\bullet}$) derivado do antioxidante. Esse radical não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas, pois é estabilizado por ressonância (RAMALHO e JORGE, 2006).

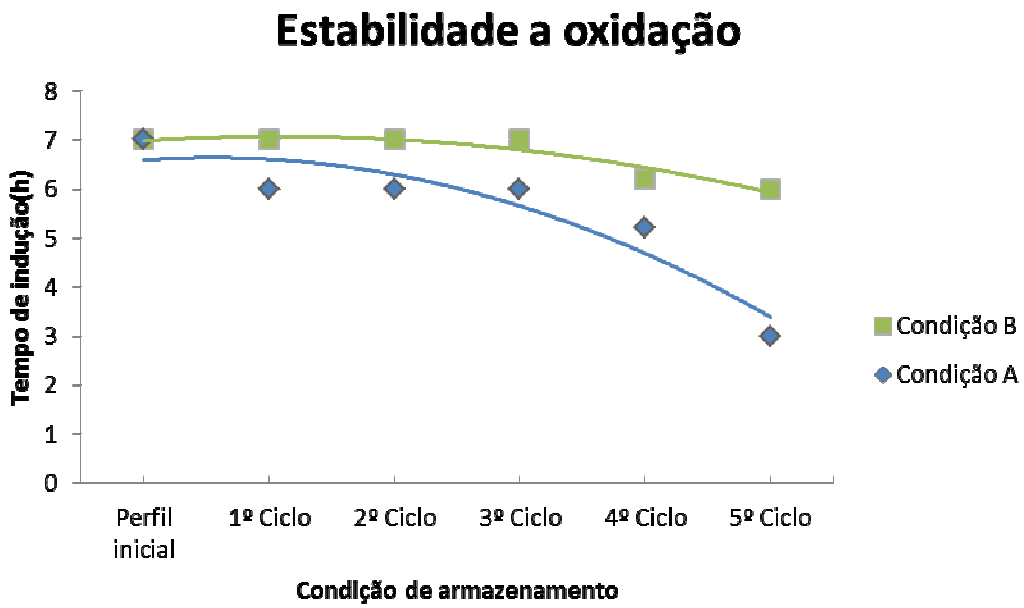
A estabilidade oxidativa do biodiesel resistiu até o 12º mês. Os resultados obtidos no último ciclo de ensaios que visam o monitoramento demonstram que apenas depois de um ano, o antioxidante TBHQ não obteve mais efeito e/ou os resíduos começaram a afetar sua estabilidade. Ao observar os resultados nota-se que o valor da estabilidade oxidativa

decresceu para 3h para B100 A5. Porém a amostra B100 B5 não foi afetada e continuou com o mesmo valor de aproximadamente 6h.

Tabela 14 – Valores do tempo de indução em 12 meses nas condições A e B para B100.

Tempo de indução(h)						
Condição de armazenamento	**Perfil inicial**	**1º Ciclo (A1-B1)**	**2º Ciclo (A2-B2)**	**3º Ciclo (A3-B3)**	**4º Ciclo (A4-B4)**	**5º Ciclo (A5-B5)**
A	7	6	6	6	5	3
B	7	7	7	7	6	6

Figura 34– Gráfico do tempo de indução em 12 meses nas condições A e B para B100.



Em temperaturas baixas, a estabilidade do biodiesel não teve alterações significativas. Já na temperatura ambiente sua estabilidade decresceu a partir do 9º mês, sendo que no último ciclo de ensaios obteve um decréscimo acentuado para três horas. Uma vez que o aumento de temperatura é um fator muito importante para a ser considerado na aceleração do processo de oxidação do biodiesel era esperado que o tempo de indução diminuiria na condição A antes da condição B de armazenamento.

5.2.2 Índice de iodo

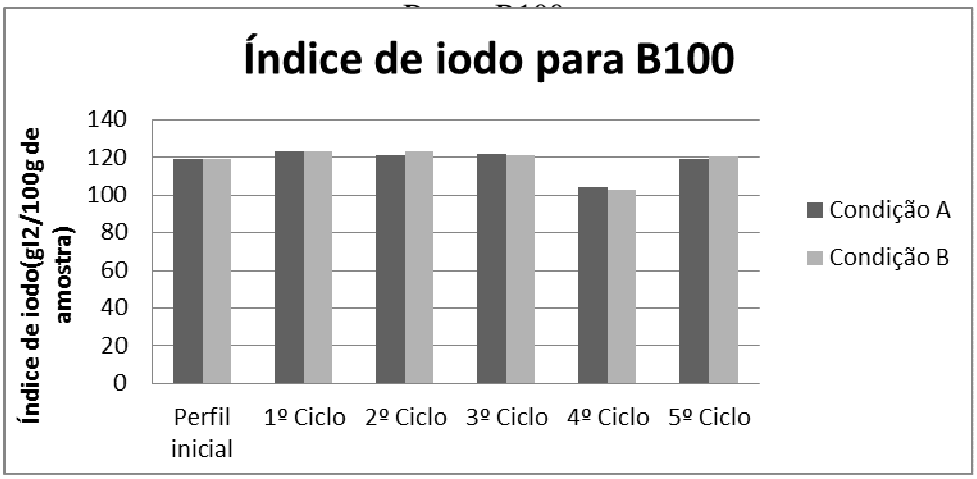
Os resultados do ensaio de índice de iodo seguiram quase a mesma tendência da estabilidade oxidativa. As variações significativas só foram observadas no 4º ciclo (Tabela15). A semelhança está relacionada com o grau de insaturações presentes nos ésteres derivados de ácido graxo que compõem o biodiesel, onde o tempo de indução está diretamente ligado a quantidade de duplas ligações presentes nesses ésteres. Altos valores do Índice de Iodo representam alto grau de insaturação. Biodiesel com valores elevados de compostos insaturados tendem a sofrer reações de oxidação e polimerização levando a formação de depósitos(ANDREU, 2010). Porém a presença de um antioxidante na amostra interfere na relação desses dois parâmetros. Onde o tempo de indução é praticamente resguardado.

Como a estabilidade oxidativa do biodiesel e o índice de iodo estão diretamente relacionados é possível comparar os resultados obtidos nos ensaios. Porém o índice de iodo decresceu nas amostras A4 e B4. Esse decréscimo não é compatível com os tempos de indução das mesmas amostras, pois com o tempo o número de compostos insaturados diminui a medida que vai se oxidando. O tempo de indução é inversamente proporcional ao número de insaturações. Quanto menor o número de insaturações maior é o tempo de indução, menos suscetível é o biodiesel a sofrer oxidação. Entretanto o biodiesel só apresentou uma queda considerável de sua estabilidade para a condição A de armazenamento e na condição B não sofreu alteração. No último ciclo o índice de iodo voltou a apresentar aproximadamente o mesmo valor das amostras A1, B1, A2, B2, A3 e B3 divergindo apenas das amostra A4 e B4.

Tabela 15 – Índice de iodo durante 12 meses nas condições A e B para B100.

Índice de iodo(gI_2/100g de amostra)						
Condição de armazenamento	**Perfil inicial**	**1º Ciclo (A1-B1)**	**2º Ciclo (A2-B2)**	**3º Ciclo (A3-B3)**	**4º Ciclo (A4-B4)**	**5º Ciclo (A5-B5)**
A	119	123	121	122	104	119,08
B	119	123	123	121	103	120,25

Figura 35– Gráfico do Índice de iodo durante 12 meses nas condições A e



5.2.3 Viscosidade cinemática

Dentre as implicações negativas da oxidação do biodiesel, pode-se destacar o aumento da viscosidade decorrente da formação de goma devido aos precipitados observados no período de estocagem do biodiesel. Porém esse não foi o comportamento observado durante este trabalho(Tabela 16). O valor de viscosidade não sofreu qualquer alteração, mantendo-se uma constante tanto para as amostras A1 a A5 como para as amostras B1 a B5. A permanência desses valores pode ser fundamentada na preparação da amostra para o ensaio. A amostra é obrigatoriamente filtrada, pois é passada num tubo capilar muito fino. Se este procedimento não fosse feito antes, ocasionaria na contaminação e/ou entupimento do tubo que dificilmente seria limpo.

Mesmo com esse tipo de pré-tratamento as análises foram feitas com o objetivo de verificar se a ausência dos precipitados formados afetaria os valores de viscosidade cinemática devido as transformações decorrentes da degradação dos compostos no biodiesel.

Tabela 16 – Valores de viscosidade cinemática durante 12 meses nas condições A e B para B100.

Viscosidade cinemática a 40°C(mm²/s)						
Condição de armazenamento	**Perfil inicial**	**1º Ciclo (A1-B1)**	**2º Ciclo (A2-B2)**	**3º Ciclo (A3-B3)**	**4º Ciclo (A4-B4)**	**5º Ciclo (A5-B5)**
A	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
B	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2

5.2.4 Teor de água e índice de acidez

A presença de água no biodiesel pode também promover a formação de ácidos graxos livres. A acidez em contrapartida pode ser um indicador de presença de água. Deste modo podemos analisar os resultados destes parâmetros em conjunto, onde um pode estar ligado à ocorrência do outro.

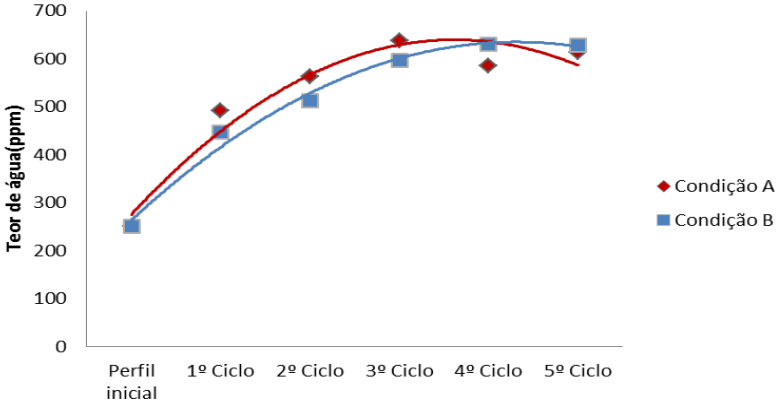
Como o biodiesel tem maior facilidade de absorver água, provavelmente a formação de produtos derivados da oxidação desse biocombustível vai estar relacionada com o seu teor. Quanto maior o teor de água maior a probabilidade de formação de ácidos graxos livres. Porém os resultados obtidos nos ciclos de ensaios realizados não representaram em grande parte este comportamento.

O Teor de água apresentou mudanças significativas (Fig.36). A quantidade de água dissolvida no biodiesel apresentou um grande aumento para as amostras da condição A e B(Tabela 17). Apesar desse acréscimo, eles se estabilizaram no nono mês de estocagem numa faixa que vai de aproximadamente de 510ppm a 640ppm. O aumento evidenciado do teor de água pode ser devido a lenta absorção da umidade contida no interior do frasco, pois este não foi completamente preenchido com a amostra, o que deixa o experimento mais significativo em relação a estocagem nas industrias e distribuidoras.

Tabela 17- Valores de Teor de água durante 12 meses nas condições A e B para B100.

Teor de água(ppm)						
Condição de armazenamento	**Perfil inicial**	**1º Ciclo (A1-B1)**	**2º Ciclo (A2-B2)**	**3º Ciclo (A3-B3)**	**4º Ciclo (A4-B4)**	**5º Ciclo (A5-B5)**
A	250	491	563	637	586	614
B	250	446	513	597	631	629

Figura 36- Gráfico do teor de água durante 12 meses nas condições A e B para B100.

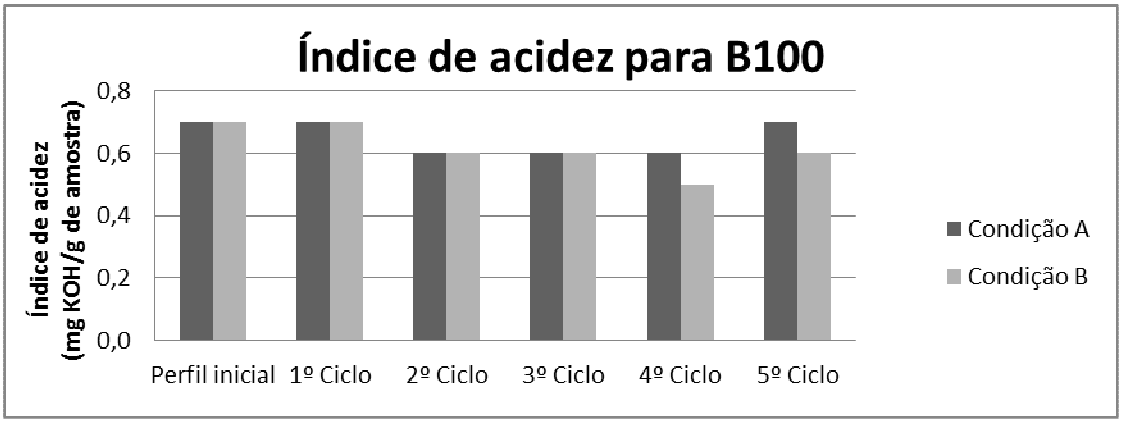


Como esse parâmetro caracteriza o grau de envelhecimento da amostra, o esperado era que o índice de acidez também acompanhasse esse aumento, mas isso não foi o constatado (Tabela 5.7). Ao contrário, o índice de acidez teve um leve decréscimo a partir dos ensaios do 2° Ciclo e manteve-se com o mesmo valor até o 4°ciclo para A4, sendo que B4 teve mais uma queda neste mesmo ciclo (Fig.37) e voltou a aumentar no último em ambas condições de armazenamento

Tabela 18 - Valores de índice de acidez durante nove meses nas condições A e B para B100.

Índice de acidez(mg KOH/g de amostra)						
Condição de armazenamento	**Perfil inicial**	**1º Ciclo (A1-B1)**	**2º Ciclo (A2-B2)**	**3º Ciclo (A3-B3)**	**4º Ciclo (A4-B4)**	**5º Ciclo (A5-B5)**
A	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7
B	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,6

Figura 37- Gráfico do índice de acidez durante nove meses nas condições A e B para B100.



As variações do índice de acidez foram sutis e não representam uma mudança de comportamento significativa. Já a presença de água aumentou muito e pode ter contribuído para oxidação do biodiesel nos últimos meses de armazenamento do biodiesel. O tempo com que o biodiesel fica em contato com água determina a sua influência na formação de ácidos graxos livres. Porém isso deveria ser confirmado com um aumento do valor de acidez comprovando a formação desses ácidos.

5.2.5 Determinação de Glicerol Livre e Total, Mono, Di e Triacilgliceróis

O objetivo da verificação dos teores de mono, di, triacilglicerídeos, glicerina livre e total é observar se estavam colaborando com o aumento da formação dos precipitados, uma vez que esses compostos possuem certa polaridade é possível que eles sirvam de centros de nucleação para os precipitados, oriundos do processo de degradação do biodiesel (PIVESSO, 2011). Os resultados obtidos indicam que inicialmente este não foi o caso, pois todos estes parâmetros permaneceram praticamente constantes ou com um leve aumento, como por exemplo, os resultados obtidos para diacilglicerídeos, tanto para as amostras da condição A como para B(Tabela 19).

O quadro mudou drasticamente no último ciclo de ensaio em ambas condições de temperatura para mono, diacilglicerídeos e glicerina total. Os seus resultados demonstram concordância com a estabilidade á oxidação, contaminação total e teor de água, principalmente para as amostras mantidas em baixas temperaturas.

Tabela 19- Valores de mono, di, triacilglicerídeos, glicerina livre e total durante 12 meses nas condições A e B para B100

	Perfil inicial	2º Ciclo		3º Ciclo		4º Ciclo		5º Ciclo	
Amostra B100	**PI**	**A2**	**B2**	**A3**	**B3**	**A4**	**B4**	**A5**	**B5**
Monoacilglicerídeos(%massa)	0,70	0,70	0,70	0,68	0,67	0,61	0,62	2,51	2,58
Diacilglicerídeos(%massa)	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	1,06	1,07
Triacilglicerídeos(%massa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Glicerina livre(%massa)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Glicerina total(%massa)	0,18	0,19	0,19	0,19	0,19	0,17	0,17	0,80	0,82

A porcentagem de monoacilglicerídeos e de glicerídeos foram as mais afetadas. Os monoacilglicerídeos aumentaram de 0,7% para 2,51% em massa, uma diferença bem significativa para ambas condições de armazenamento. Os diacilglicerídeos acompanharam esse aumento passando de 0,07% para 1,06% em massa e consequentemente a glicerina total de 0,1% foi para 0,80% em massa. Em ambas condições de armazenamento, tanto para baixas quanto para altas temperaturas ficaram evidenciados um aumento dos mono e diacilglicerídeos, sendo um pouco maior para a condição B.

Os resultados mostram que o aumento da concentração de acilgliceróis influenciou na formação de depósitos apenas no último ciclo. Mesmo que os valores mudaram somente no último ciclo, a aglomeração aparentemente era maior nas amostras A5 e principalmente B5.

A formação de depósitos no biodiesel não aparentava relação com os teores de mono e diacilglicerídeos até o nono mês. Porém como pode-se evidenciar nos resultados que serão descritos mais adiante sobre a concentração de materiais insolúveis, esse quadro mudou no 12º mês nas condições A e B. Uma observação importante a se considerar é que a determinação destes compostos foi feita sem filtragem da amostra, mas com uma homogeneização da mesma. Deste modo tanto os depósitos quanto o sobrenadante das amostras de biodiesel são parte desses resultados.

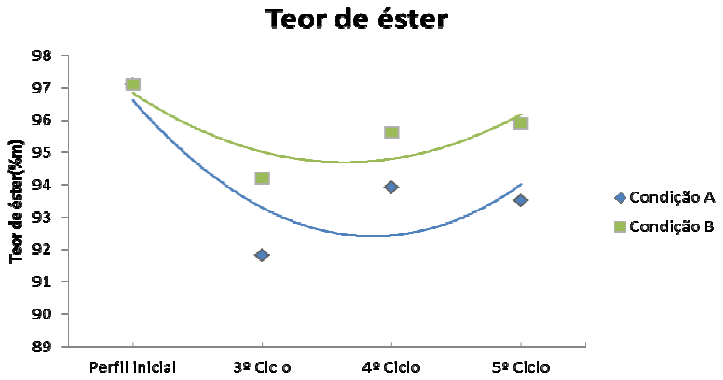
5.2.6 Teor de éster

A tabela 20 e a figura 38 mostram os resultados obtidos nas análises para determinação do teor de éster nas amostras do perfil inicial, A3, A4, A5 e B3, B4 e B5 nas condições de armazenamento A e B respectivamente.

Tabela 20 – Valores de teor de éster durante 12 meses nas condições A e B para B100.

Teor de éster(%massa)				
Condição de armazenamento	**Perfil inicial**	**3º Ciclo (A1-B1)**	**4º Ciclo (A2-B2)**	**5º Ciclo (A3-B3)**
A	97	91,8	93,9	93,5
B	97	94,2	95,6	95,9

Figura 38– Gráfico da evolução do teor de éster em 12 meses para as amostras de B100 nas condições A e B de armazenamento.



A porcentagem de ésteres das amostras de biodiesel de uma forma geral diminuíram. Essa queda acompanhou a formação de resíduos e está presente tanto nas amostras mantidas a temperatura ambiente quanto as mantidas em refrigeração, em temperaturas mais baixas. Apesar de próximos, os decréscimos da quantidade de ésteres na condição A de armazenamento foi ligeiramente maior. Isso pode ter fundamento na degradação hidrolítica dos esteres.

O biodiesel que está em contato com água por muito tempo tende a sofrer oxidações hidrolíticas. Isso já foi comentado nos resultados pertinentes ao teor de água e índice de acidez. Essa degradação produz ácidos graxos livres derivados da hidrolização dos ésteres. Portanto com o tempo a concentração de ésteres tende a diminuir.

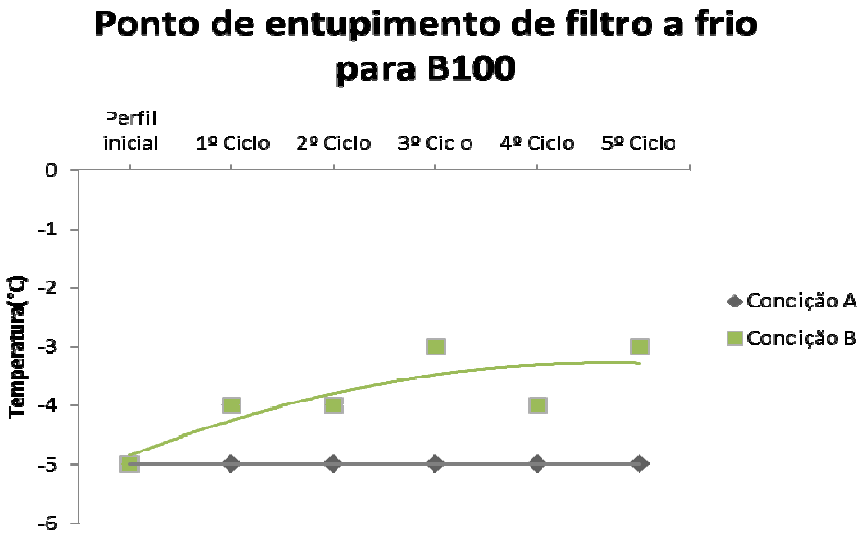
5.2.7 Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

No ensaio de ponto de entupimento de filtro a frio as amostras da condição A para B100 não apresentou nenhuma mudança nos 12 meses de armazenamento, mantendo-se constante durante esse período. As amostras da condição B para o biodiesel tiverem um comportamento um pouco diferente, pois a mudança dos valores obtidos nesse ensaio já foi verificada a partir do primeiro ciclo de ensaios do monitoramento (Fig. 39). Com a diminuição da temperatura o valor de PEFF aumenta, pois favorece a cristalização e/ou formação de depósitos. É importante ressaltar que antes de realizar este ensaio as amostras foram deixadas a temperatura ambiente para que não haja qualquer interferência e divergência na metodologia.

Tabela 21 - Valores de Ponto de entupimento de filtro a frio durante 12 meses nas condições A e B para B100.

Ponto de entupimento de filtro a frio(°C)						
Condição de armazenamento	**Perfil inicial**	**1º Ciclo (A1-B1)**	**2º Ciclo (A2-B2)**	**3º Ciclo (A3-B3)**	**4º Ciclo (A4-B4)**	**5º Ciclo (A5-B5)**
A	-5	-5	-5	-5	-5	-5
B	-5	-4	-4	-3	-4	-3

Figura 39- Gráfico do Ponto de entupimento de filtro durante 12 meses nas condições A e B para B100.



5.2.8 Ponto de entupimento de filtro a frio para B5 e B20

Em paralelo as amostras de B100 foram preparadas amostras com biodiesel misturado ao diesel nas proporções de 5% e 20%, resultando em amostras de B5 e B20 respectivamente. Essas amostras também foram submetidas ao ensaio de entupimento de filtro a frio e ás condições de temperatura A e B. Porém os resultados obtidos foram bem diferentes das amostras de B100(Tabelas 22 e 23). Os ciclos citados para essas amostras começaram em maio, pois o objetivo era avaliar a influencia dos resíduos e o seu grau de formação em misturas de diesel e biodiesel. Deste modo o 1º ciclo foi realizado em maio, o segundo em agosto, o terceiro em novembro e o último em fevereiro. As analises dessas amostras possuem então ciclos próprios e não devem ser confundidos com os enumerados do ciclo de monitoramento ou de caracterização dos resíduos.

Analisando-se os resultados é possível verificar um aumento dos valores em ambas as misturas, sendo que nas amostras de B20 em especial na condição B foi mais acentuado passando de 1°C no primeiro ciclo para 5°C no terceiro até o quarto. Isso evidencia que uma maior quantidade de biodiesel misturado ao diesel pode causar certa incompatibilidade em baixas temperaturas no que diz respeito a este ensaio. Isso fica ainda mais evidente com a visualização do aspecto dessa amostra, apresentando a formação de depósitos (Fig. 40).

O diesel apresenta caráter bem mais apolar do que o biodiesel, a solubilidade dos resíduos polares fica então prejudicada, somada ao decréscimo da temperatura a deposição é

então ainda mais favorecida. Isso é observado nos resultados obtidos nos ensaios das amostras armazenadas na condição B e também com o aumento da proporção de biodiesel misturado ao diesel.

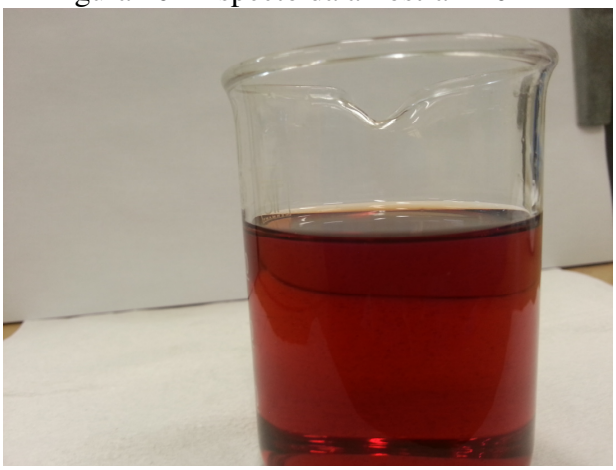
Tabela 22 - Valores de Ponto de entupimento de filtro a frio durante 12 meses para as amostras nas condições A e B para B5.

Ponto de entupimento de filtro a frio(°C)				
Amostra B5	**1º Ciclo**	**2º Ciclo**	**3º Ciclo**	**4º Ciclo**
Condição A	0,0	1,0	1,0	0,0
Condição B	1,0	0,0	3,0	3,0

Tabela 23 Valores de Ponto de entupimento de filtro a frio durante 12 meses para as amostras nas condições A e B para B20.

Ponto de entupimento de filtro a frio(°C)				
Amostra B20	**1º Ciclo**	**2º Ciclo**	**3º Ciclo**	**4º Ciclo**
Condição A	1,0	0,0	4,0	4,0
Condição B	1,0	4,0	5,0	5,0

Figura 40– Aspecto da amostra B20 B2



5.3 Ciclo de ensaios de caracterização dos resíduos

5.3.1 Contaminação total

O parâmetro contaminação total descreve melhor quantitativamente a evolução da formação dos resíduos. Ele foi realizado somente a partir do 3° ciclo de ensaios do monitoramento e deu inicio ao de caracterização dos resíduos devido a evidencia de formação dos depósitos serem visualizadas a partir deste período.

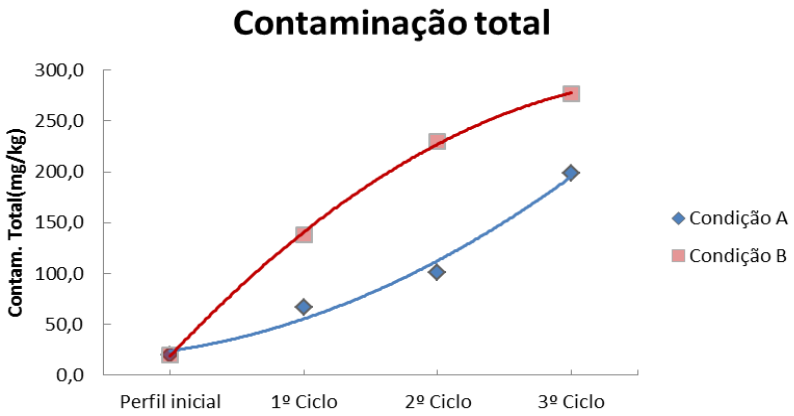
Os resultados verificados nos ciclos de ensaios realizados para caracterização dos resíduos constataram um grande aumento, principalmente nas amostras de biodiesel armazenadas a baixas temperaturas. O valor teve um salto de 19,8mg/kg para 67,1mg/kg obtidos nos ensaios nas amostras da condição A de temperatura e para 138,1mg/kg nas amostras de condição B até o em agosto de 2012. Já no 2º e 3º ciclo de ensaios para caracterização dos resíduos a quantidade de material insolúvel no biodiesel continuou crescendo para 199,0 mg/kg em A e para 276,8mg/kg em B(Tabela 24).

Na tabela abaixo é possível visualizar que a concentração de resíduos tende a aumentar mais em baixas temperaturas do que na temperatura ambiente. Como a aglomeração e cristalização dos resíduos sólidos formados é facilitada em baixas temperaturas a sua concentração cresceu nas amostras mantidas na condição B.

Tabela 24 - Valores de Contaminação total(mg/kg) durante 12 meses nas condições A e B para B100.

Contaminação total(mg/kg)				
Condição de armazenamento	**Perfil inicial**	**1º Ciclo (A3-B3)**	**2º Ciclo (A4-B4)**	**3º Ciclo (A5-B5)**
A	19,8	67,1	100,7	199,0
B	19,8	138,1	229,7	276,8

Figura 41– Gráfico da contaminação total ao longo de 12 meses nas condições A e B de armazenamento

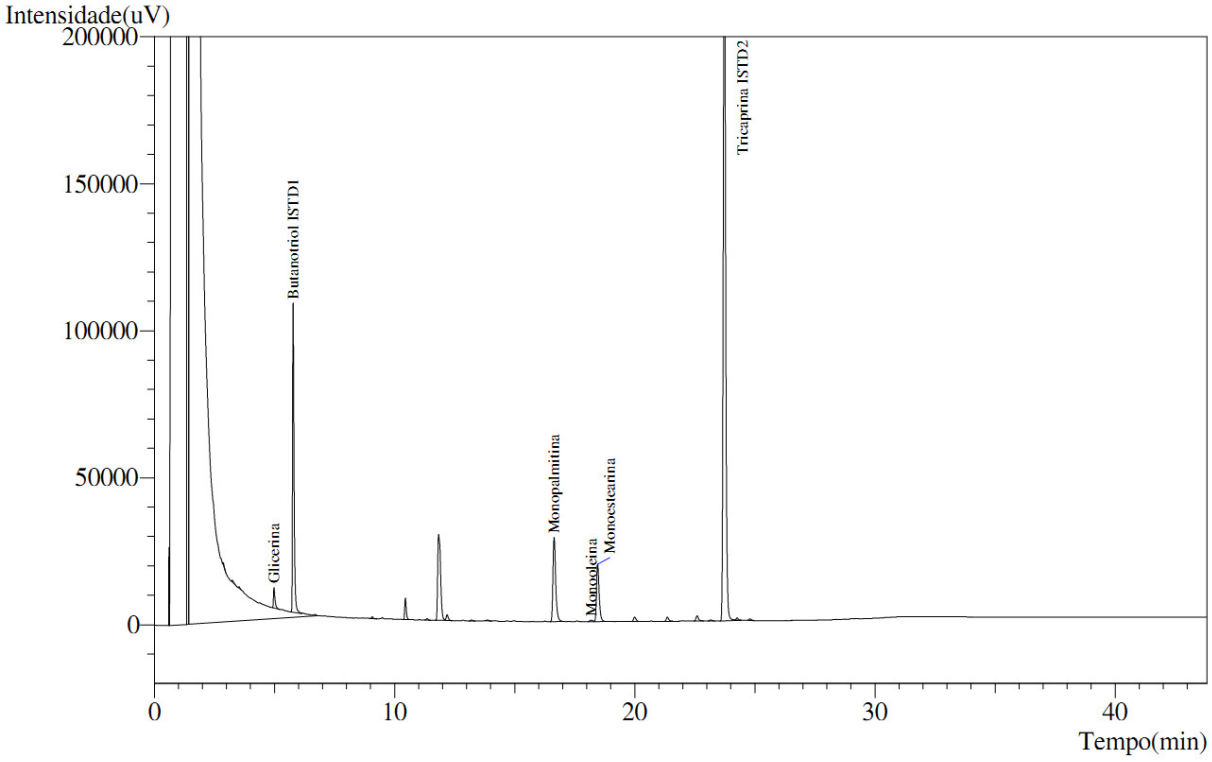


5.3.2 Esteróis livres, SG e esteril éster por CG-DIC

A identificação de compostos que naturalmente estariam presentes em óleos de origem vegetal foi baseada em resultados já divulgados anteriormente (TANG, GUZMAN, *et al.*, 2008). Essa análise foi realizada apenas no último período de estocagem, em fevereiro. A determinação quantitativa foi realizada no ensaio de contaminação total sem especificação de cada composto e sim como todo material insolúvel encontrado no biodiesel nos 12 meses de armazenamento. Apesar da formação desses depósitos já ser visível a partir do sexto mês, a quantidade de resíduos recuperada ainda não era suficiente para apresentar bons resultados na identificação dos esteróis, SG e esteril ésteres.

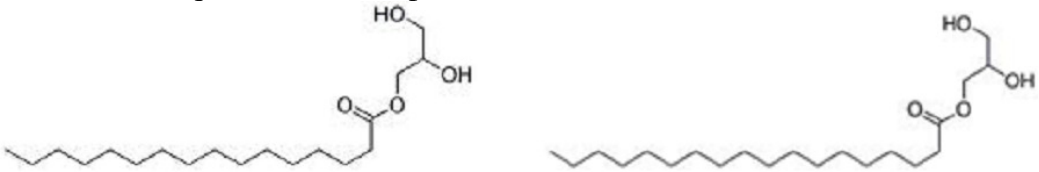
Entretanto, mesmo com a análise somente dos resíduos do 12º mês, não foram identificados esses compostos nos resíduos concentrados na filtragem no ensaio de contaminação total. Porém o cromatograma demonstrou que os resíduos sólidos do biodiesel continham em sua composição glicerina livre e monoacilglicerídeos, com destaque para monoestearina, monopalmitina e em menor quantidade monooleina. Mesmo sem a quantificação isolada desses compostos é possível estimar uma participação considerável na composição dos depósitos através da visualização do cromatograma obtido na análise.

Figura 42– Cromatograma dos resíduos sólidos da amostra B100 B5



As estruturas desses compostos facilitam a sua aglomeração. Os monoacilglicerídeos saturados possuem estruturas que lhe conferem interações intermoleculares planares. Com isso as moléculas possuem melhor afinidade para se aglomerarem a um núcleo de formação em um arranjo cristalino (PIVESSO, 2011).

Figura 43– Estrutura química da monopalmitina(a) e da monoestearina(b) (PIVESSO, 2011)



cadeia parafínica – C16:0 (apolar) | radical acila (polar) — (a)

cadeia parafínica – C18:0 (apolar) | radical acila (polar) — (b)

6 CONCLUSÕES

- Após um mês de estocagem não existiram grandes alterações das propriedades físico-químicas monitoradas do biodiesel.
- O tempo de indução não aparenta ser influenciado pela formação de resíduos sólidos na presença do TBHQ.
- O ponto de entupimento de filtro a frio é mais afetado nas amostras que ficaram refrigeradas.
- A baixa temperatura é uma influência muito importante na formação de depósitos em amostras de biodiesel de soja, porém é necessário maior tempo de exposição do que em amostras de biodiesel de sebo.
- O comportamento do biodiesel frente ao tempo de armazenamento aparentemente demonstra que sua estabilidade é afetada a partir do nono mês com a presença do antioxidante TBHQ. Porém esse comportamento pode mudar dependendo da quantidade deste aditivo no biodiesel e da composição do biodiesel.
- O decréscimo da estabilidade á oxidação não foi acompanhado do índice de iodo, que se manteve quase constante durante a maior parte do período de armazenamento. Isso indica que o número de insaturações não diminui consideravelmente. Porém o tempo de indução sim, principalmente para a amostra B5.
- O teor de Glicerol Livre e Monoacilgliceróis estão colaborando com o aumento de resíduos sólidos formados.
- Não foram identificados os esteróis e antioxidantes nos resíduos sólidos, em destaque o estéril livre, stigmastanol; o estéril glicosídeo, β-sitosterol β-D-glicosideo e o esteril éster, colesteril estearato.
- Os resultados obtidos nos ensaios de monitoramento das propriedades que indicam a estabilidade e os obtidos da quantificação dos resíduos através da determinação da contaminação total indicam que a sua relação não é muito significativa. Isso porque a mudança dos valores obtidos nos ensaios de estabilidade não acompanha o aumento da quantidade de resíduos formados na maior parte do tempo. Portanto esse é somente mais um indicativo de que tais resíduos não são formados predominantemente pela baixa estabilidade do biodiesel de soja e sim por substancias já presentes no biodiesel desde sua produção.

- A formação dos resíduos sólidos nas amostras de biodiesel de soja nesse trabalho foi devido a aglomeração dos monoacilglicerídeos e da glicerina livre presentes na amostra desde o começo do estudo. O tempo, a baixa temperatura contribuem para a aglomeração desses compostos.

8 REFERENCIAS

ALBUQUERQUE, G. A. D. **Dissertação de mestrado: Obtenção e caracterização físico-química de biodiesel de canola(Brassica napus)**. Universidade Federal de Paraíba. João Pessoa. 2006.

American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices**. 5. ed., Chicago, 1993.

ANDREU, M. P. **Dissertação de mestrado. Síntese e caracterização do biodiesel de dez procedências de pinhão manso, cultivadas em Chapadão do Sul/MS**. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande. 2010.

ANP - Agência nacional do petróleo. **Portal eletrônico da ANP**. Disponivel em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 10 Maio 2013.

BARETO, C. C. K. et al. Avaliação das propriedades físico-químicas do bio-óleo de soja durante armazenamento. In: **III Congresso da rede brasileiro de tecnologia de biodiesel**, 49, 2009, Brasília.

BONDIOLI, P. et al. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. Eur. J. Lipid Sci. Technol, 2003. 105, 735–741.

BONDIOLI, P.; CORTESI, N.; MARIANI, C. Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel**. Proteomics**, Milão, v. 110, p. 120-126, 2008.

BRAUN, S.; Appel, L. G.;Schmal, M. Quim. Nova, 2003, 27, 472-482.

BÜCKER, F.; AL., E. Controle químico da contaminação microbiana durante o armazenamento de biodiesel metílico de soja e misturas. **In: III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel,** Brasília, 2009. 57.

CARAMIT, R. P. **Tese de Doutorado, Determinação Voltamétrica Simultânea de Antioxidantesem Biodiesel Empregando Eletrodos Impressos de Carbono/Nanotubos de Carbono.** Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande. 2012.

DANTAS, H. J.; Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba; João Pessoa, PB, 2006.

DIESEL, R. The Diesel Oil Engine, and Its Industrial Importance, Particularly for Great Britain. **Journal of the American Society for Naval Engineers**, Munique, v. 24, n. 1, p. 653–692, Março 1912.

DORADO, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; Jiménez, F. J. L.; Energy Fuels, 2003, 17, 1560.

DUNN, R.O. **Effect of Temperature on the Oil Stability** Index (OSI) of BiodieselEnergy & Fuels, 2008, 22, 657–662.

ENCINAR, J. M.; González, J. F.; Rodríguez, J. J.; Tejedor, A.; Energy Fuels, 2002, 16, 443.

FANG, H.; MCCORMICK, R. L. Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation pathways. **SAE Tech. Pap. Ser.**, 2006. 2006-01-3300.

FARIAS, L. M.; SELLITTO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 07-16, Janeiro-Junho 2011. ISSN 1518-8043.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em geração de energia. **Química nova**, Ponta Grossa, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005. ISSN 1678-7064.

FRANKEL, E. N. **Food Chem.**, v. 51, p. 57, 1996.

GARCIA, C. C. E. A. Estudo comparativo da estabilidade oxidativa de diferentes Biodiesel por Termogravimetria (TG) e Teste Rancimat. **I Congresso DA Rede Bbrasileira de Tecnologia de Biodiesel**, Brasília, D.F. , p. 263-267, 2006.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 582-587, Março 2009. ISSN QN.

GüNER, F.S.; Yagcl, Y.; Erciyes, A.T. Polymers from triglyceride oils. Prog. Polym. Sci., 2006, 31, 633–670.

HUDSON, E. D.; PARRISH, C. C.; HELLEUR, R. J. Biochemistry of sterols in plankton, settling particles and recent sediments in a cold ocean ecosystem. **Mar Chemical**, Trinity Bay, v. 76, p. 253-270, 2001.

JAIN, S.; Sharma, M.P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011, 15, 438–448.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. 1ª. ed. São Paulo: Blucher, 2006.

LEE, I.; Pfalzgraf, L.M.; Poppe, G.B.; Powers, E.; Haines, T. The role of sterol glucosides on filter plugging. Issue, abr. 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química nova**, Salvador, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, Julho 2009. ISSN 1678-7064.

MATTOS, D. B. et al. Análise do biodiesel de Dendê durante armazenamento a diferentes temperaturas. **In: III Congresso da rede brasileiro de tecnologia de biodiesel**, 23, 2009, Brasília.

McCORMICK, R. L.; Westbrook, S. R. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. **Energy Fuels,** 2010, 24, 690–698;

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. PNPB. **Portal do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**. Disponivel em: <http://www.mme.gov.br >. Acesso em: 13 Março 2013.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance. **Biomass & Bioenergy**, Ames, 20, Abril 2001. 317-325.

NEVES, L. P. D.; ALMEIDA, L. T. S. D. Portal eletrônico da ANP. **ANP - Boletins mensais**, Abril 2013. Disponivel em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 04 Junho 2013.

OLIVEIRA, F. C. C.; SOARES, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. D. Biodiesel: Possibilidades e desafios. **Química nova na escola**, n. 28, Maio 2008.

PIVESSO, P. . R. **Tese de Doutorado, Caracterização de Resíduo Sólido Formado em Biodiesel de Sebo Bovino**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2011.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes usados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

SARIN, A. et al. Oxidation Stability of Palm Methyl Ester: Effect of Metal Contaminants and Antioxidants. **Energy Fuels**, 2010, 24, 2652–2656

SHARMA, V. Kundu, P.P. Condensation polymers from natural oils. **Progress in Polymer Science**, 2008, 33, 1199–1215.

SILVA, S. F. **Dissertação de mestrado, Estudo da Influência de Ligas de Aço e Metais na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja.** Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro. 2011.

SOLOMOS, T. W. G.; FRUHLE, C. B. **Química Orgânica**. 9ª. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., v. 2, 2009.

TANG, H. et al. Formation of Insolubles in Palm Oil-, Yellow Grease-,and Soybean Oil-Based Biodiesel Blends After ColdSoaking at 4°C. **Jornal of American Oil Chemist Society**, n. 85, p. 1173-1182, Outubro 2008.

TAVARES, M. L. D. A. **Tese de doutorado: Análise Termo-Oxidativa do Biodiesel de Girassol(Helianthus annuus)**. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2009.

UNEMET - BRASIL. A evolução das fontes energéticas: das convencionais ao advento das energias renováveis. **CIRRUS**, Maceió, v. III, n. 11, p. 24-36, Setembro-Novembro 2007. ISSN 1981-5476. Acesso em: 24 Maio 2013.

VAN HOED, V.; VERHE, R.; DEMEESTERE, K. Identification and Occurrenc of Steryl Glucosides in Biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Ghent, v. 85, p. 701-709, 2008.

VIEIRA, E. Cuidados no transporte, armazenamento e uso do biodiesel B-5**. III Encontro anual da equipe técnica do Despoluir**, Rio de Janeiro, 2010.

WANG, H. et al. Analysis of Sterol Glycosides in Biodiesel and Biodiesel Precipitates. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Detroit, v. 87, p. 215-221, 2010.

9 ANEXOS

ANEXO I – Resolução Nº14 de 2012 da ANP

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012

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;

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 ºC deverá ser novamente analisada. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 ºC 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 ºC. 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 amostratestemunha, 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 Inspetora somente poderão utilizar o Boletim da 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 subseqüente 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 ºAPI - 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 20º C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/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)	ºC	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	-	1	14359	130	EN ISO 2160

cobre, 3h a 50 ºC, máx.					
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	(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)
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 8)
Triacilglicerol, 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 110ºC, 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 130º 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 19ºC.

(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, ºC											
	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 II – Gráficos do tempo de indução das amostras

Figura 44- Gráfico do tempo de indução da amostra do perfil inicial

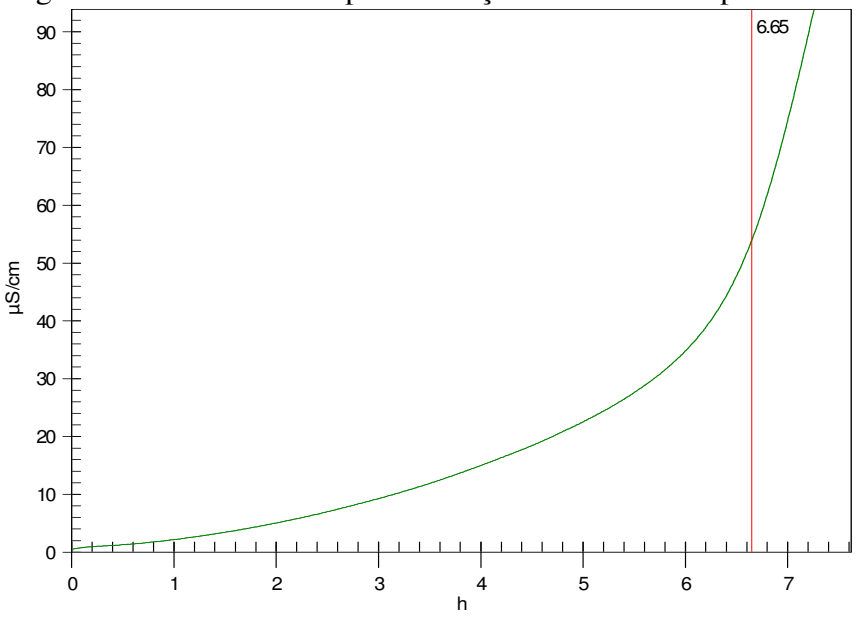


Figura 45- Gráfico do tempo de indução da amostra A1

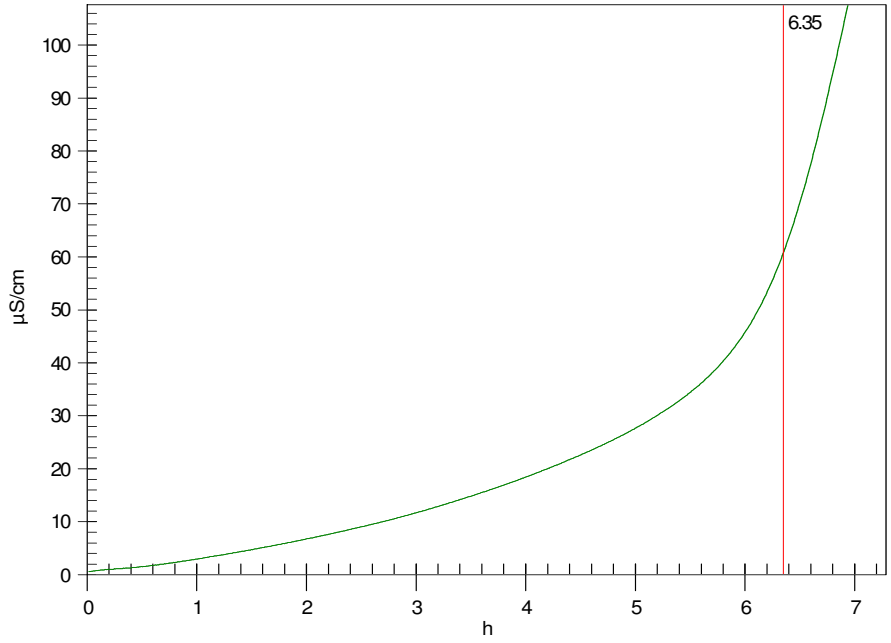


Figura 46- Gráfico do tempo de indução da amostra B1

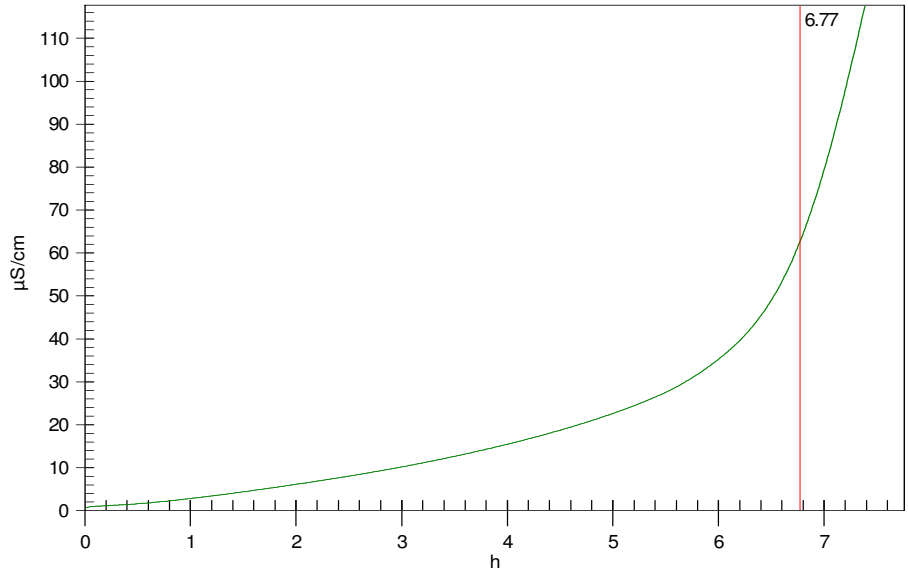


Figura 47- Gráfico do tempo de indução da amostra A2

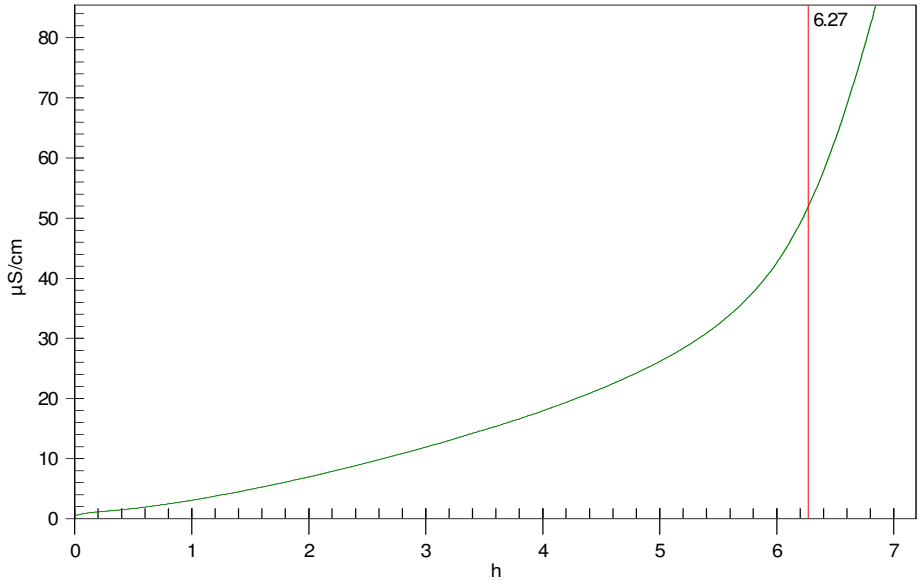


Figura 48- Gráfico do tempo de indução da amostra B2

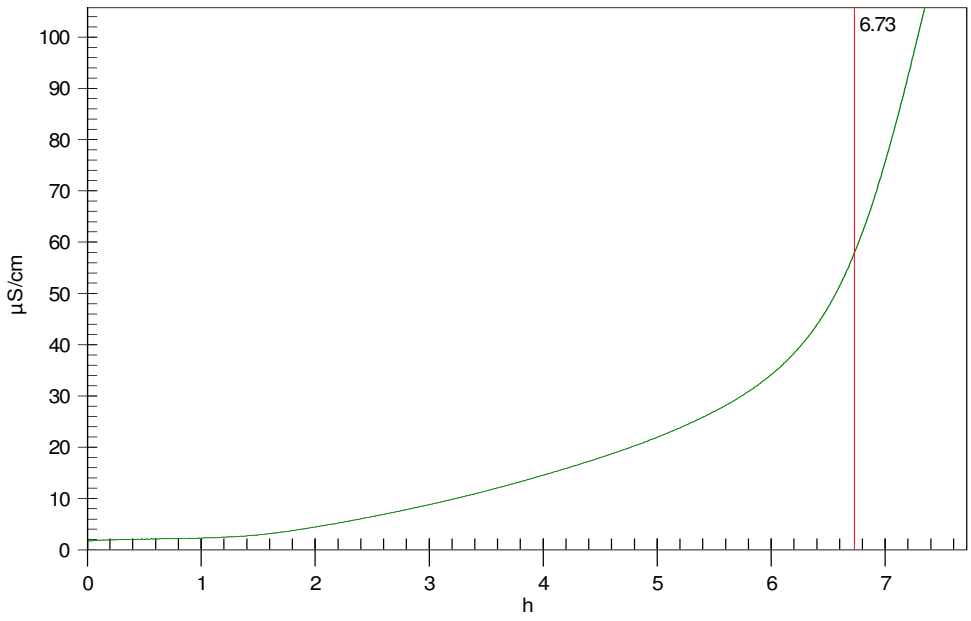


Figura 49- Gráfico do tempo de indução da amostra A3

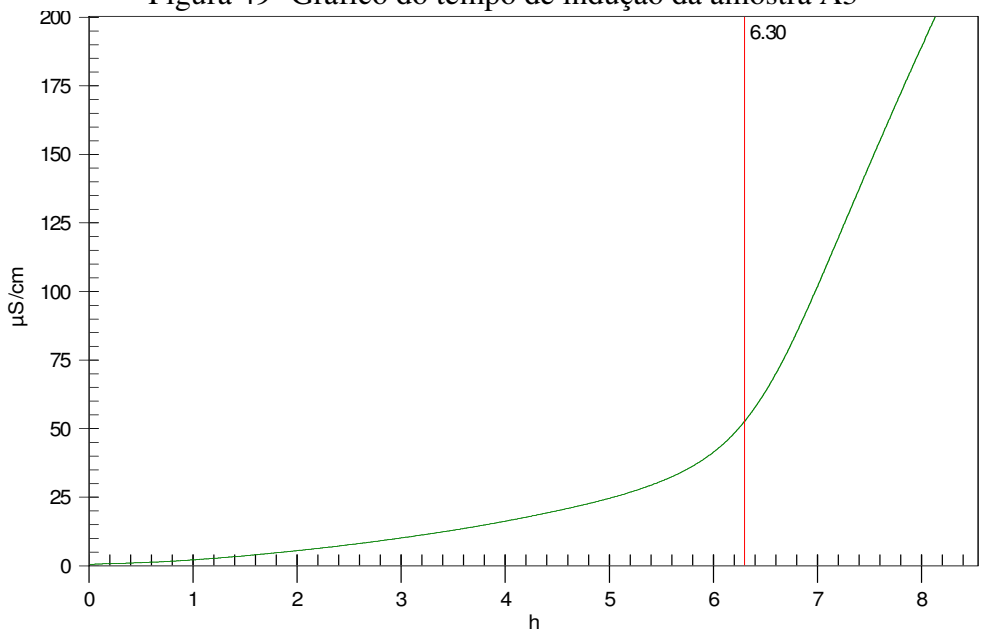


Figura 50- Gráfico do tempo de indução da amostra B3

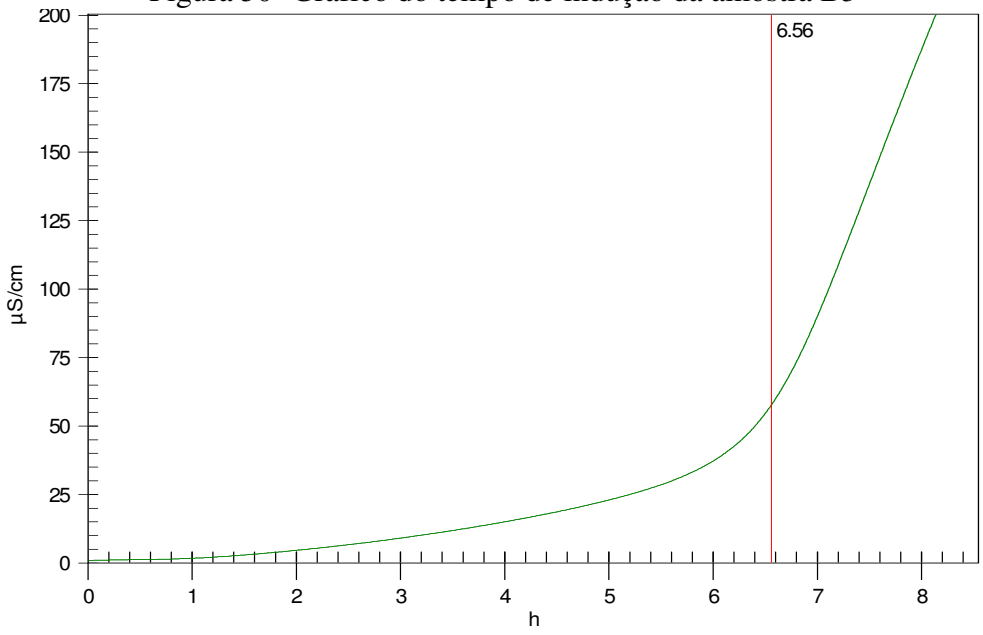


Figura 51- Gráfico do tempo de indução da amostra A4

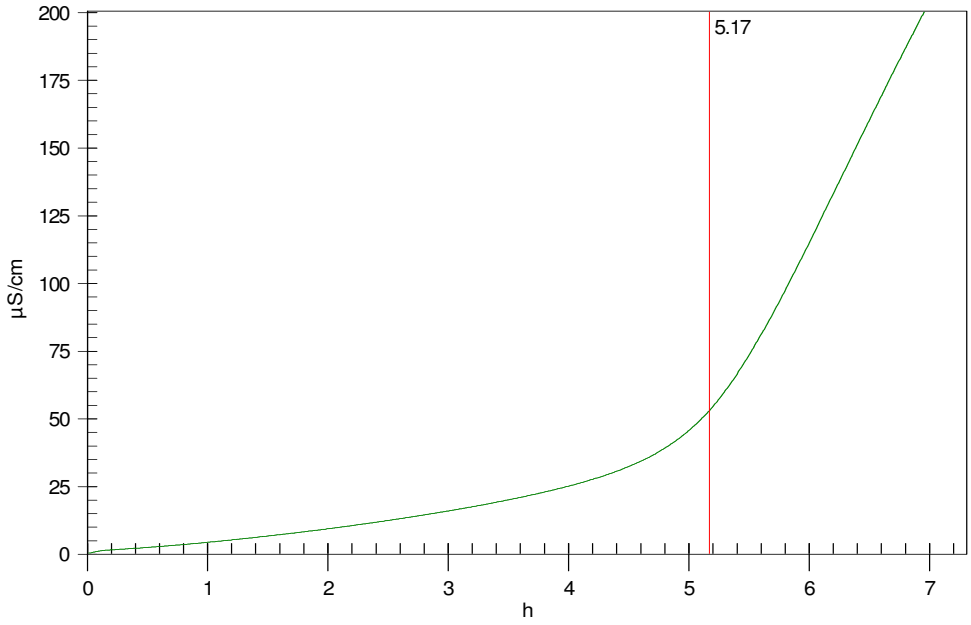


Figura 52- Gráfico do tempo de indução da amostra B4

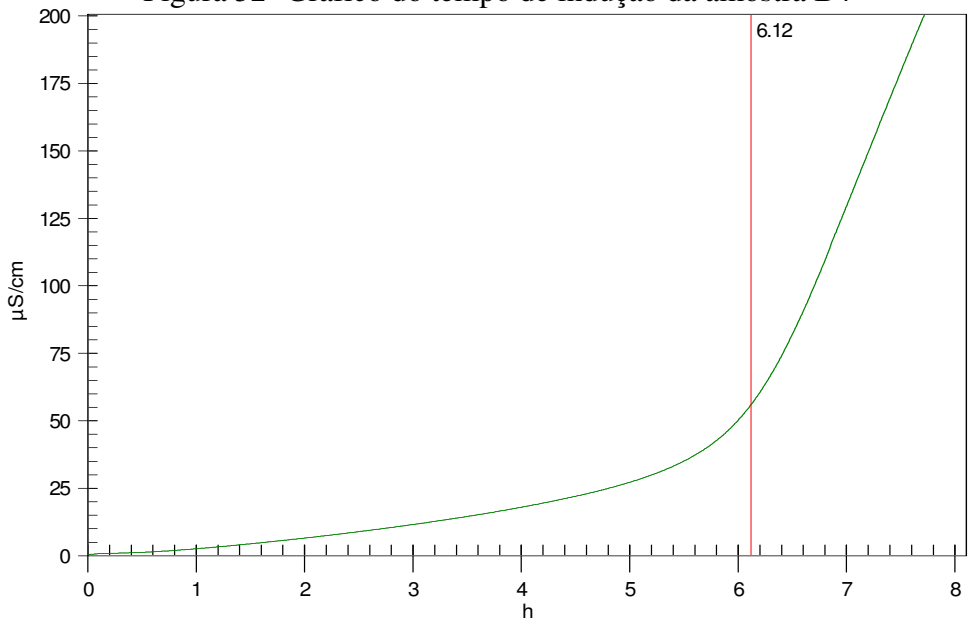


Figura 53- Gráfico do tempo de indução da amostra A5

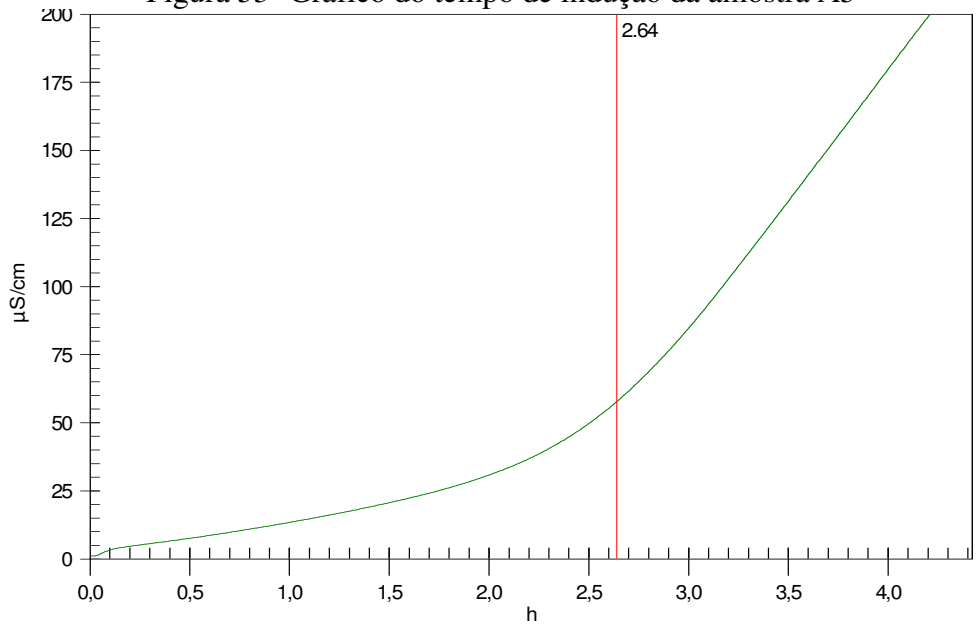
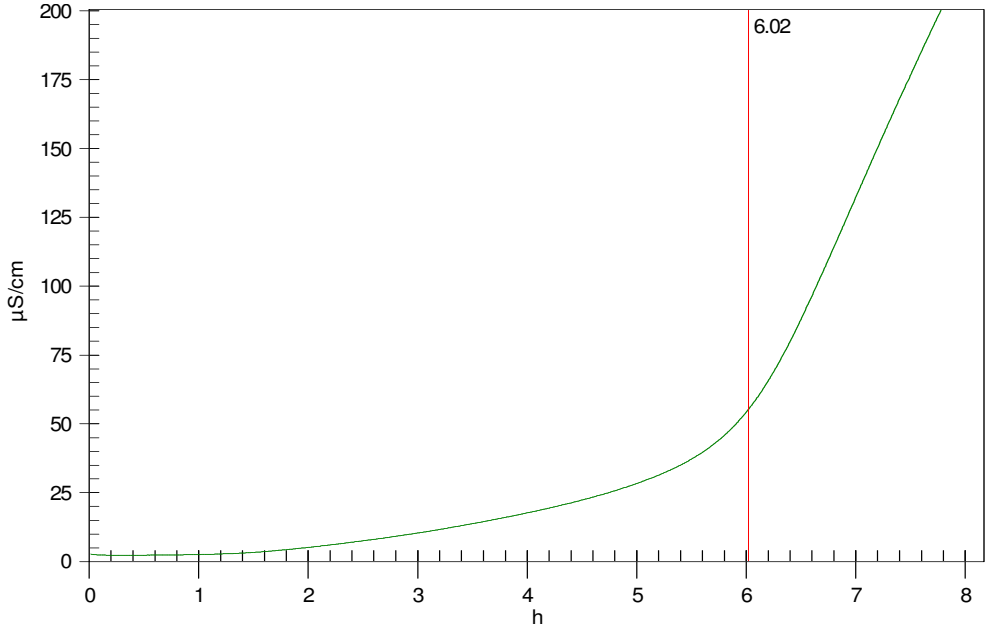


Figura 54- Gráfico do tempo de indução da amostra B5



ANEXO III – Cromatogramas dos da determinação de glicerol total, glicerina livre, mono, di e triglicerídeos das amostras B100.

Figura 55– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra do perfil inicial

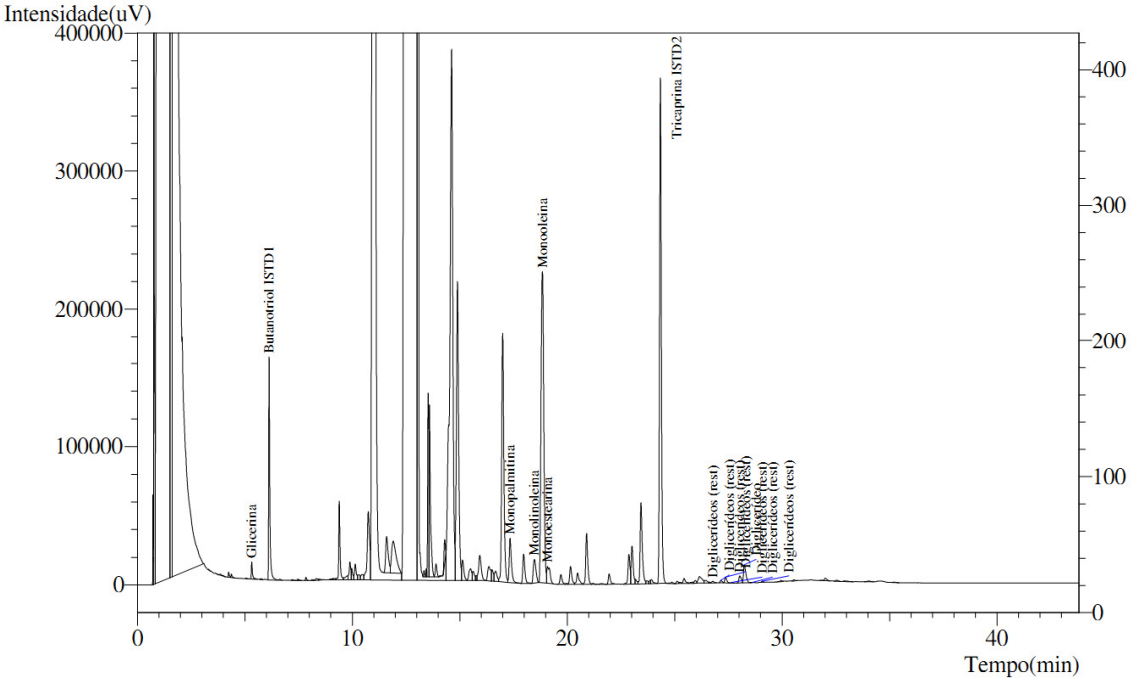


Figura 56– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra A2

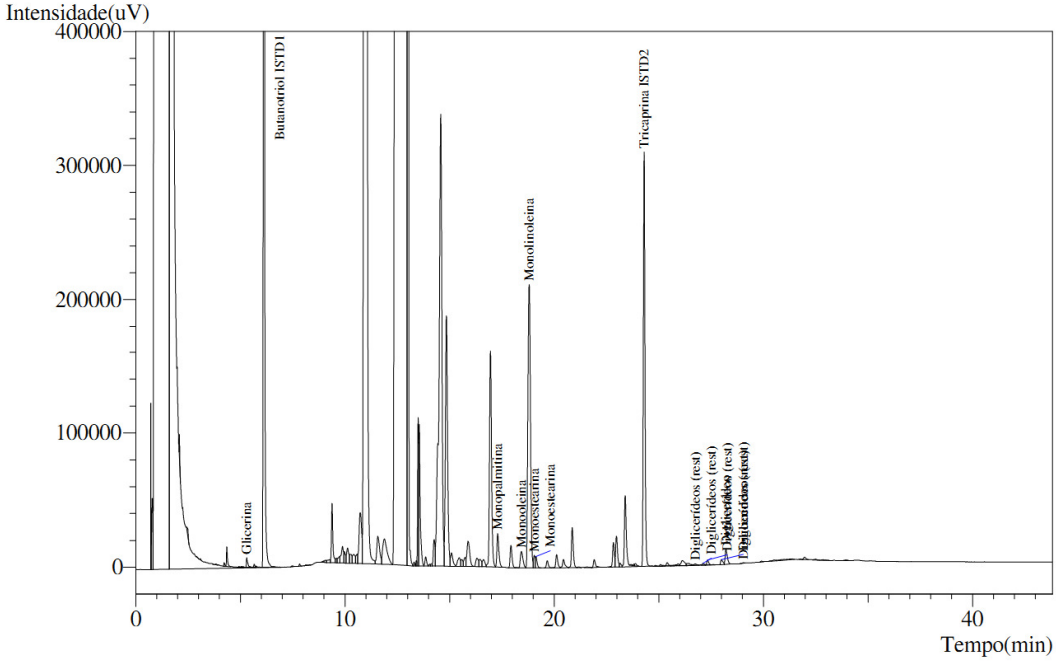


Figura 57– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra B2

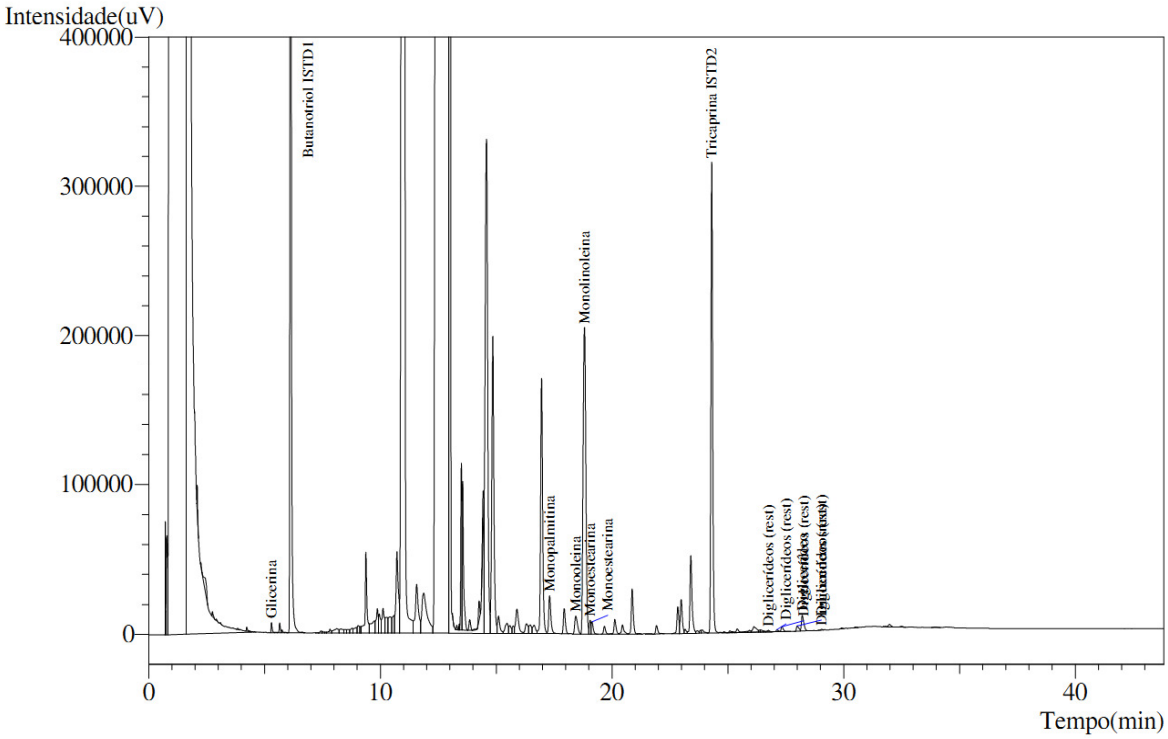


Figura 58– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra A3

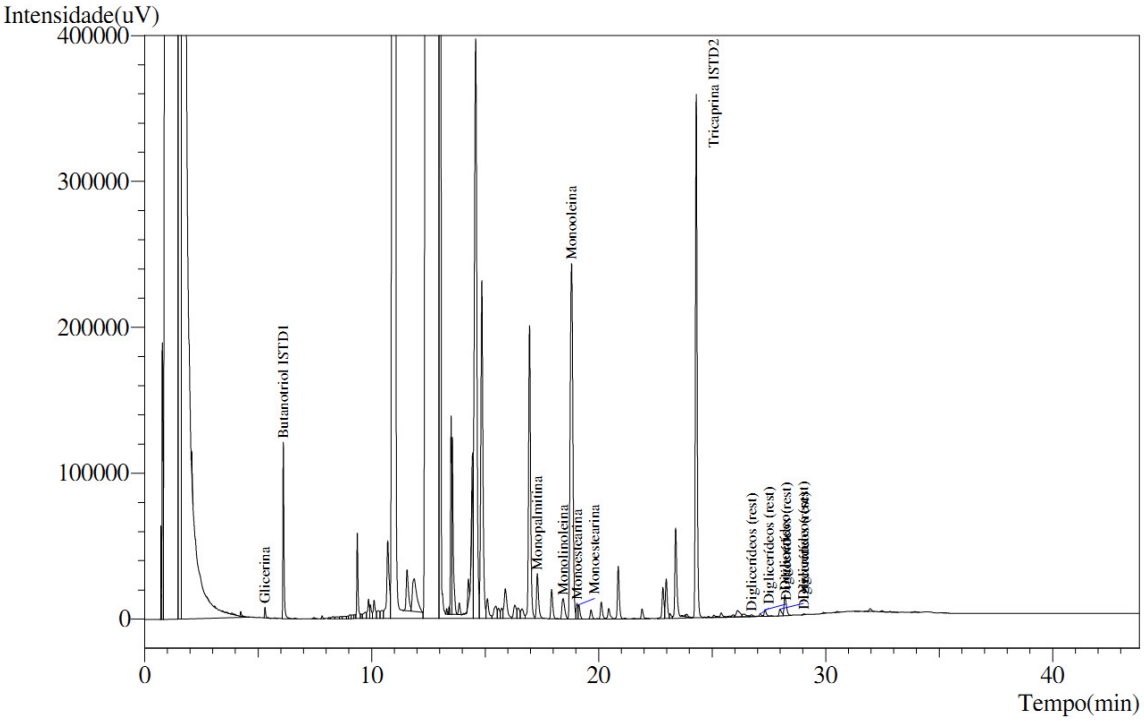


Figura 59– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra B3

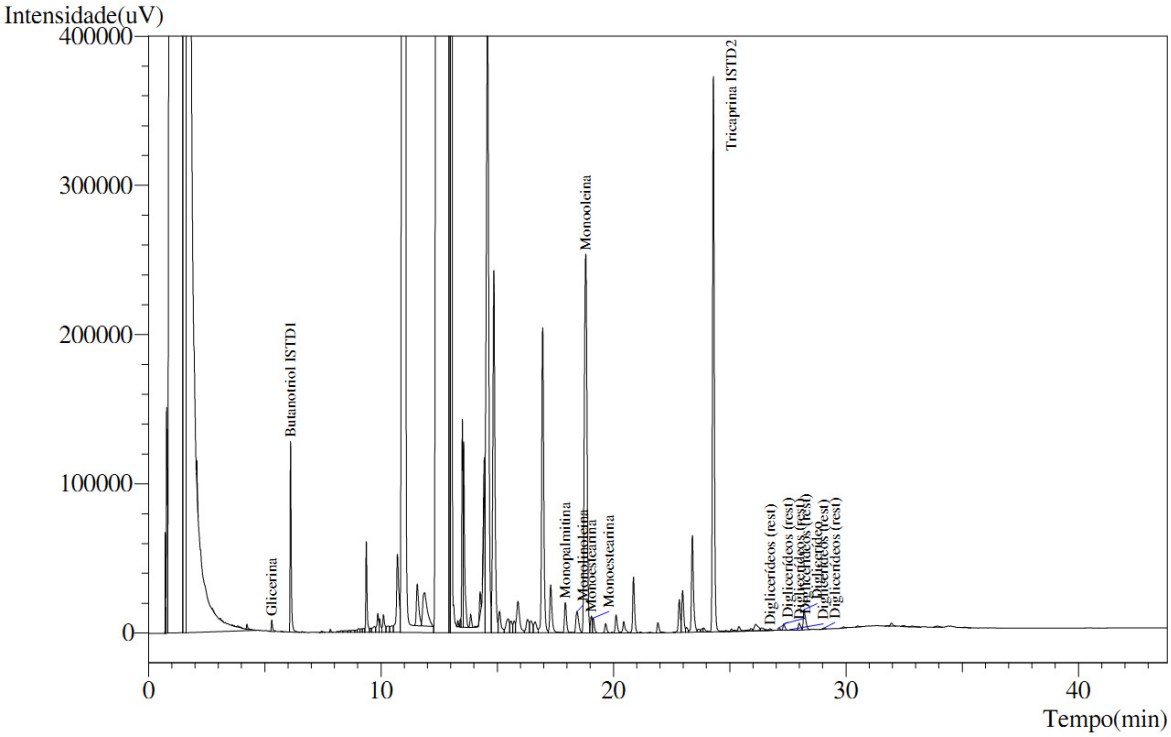


Figura 60– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra A4

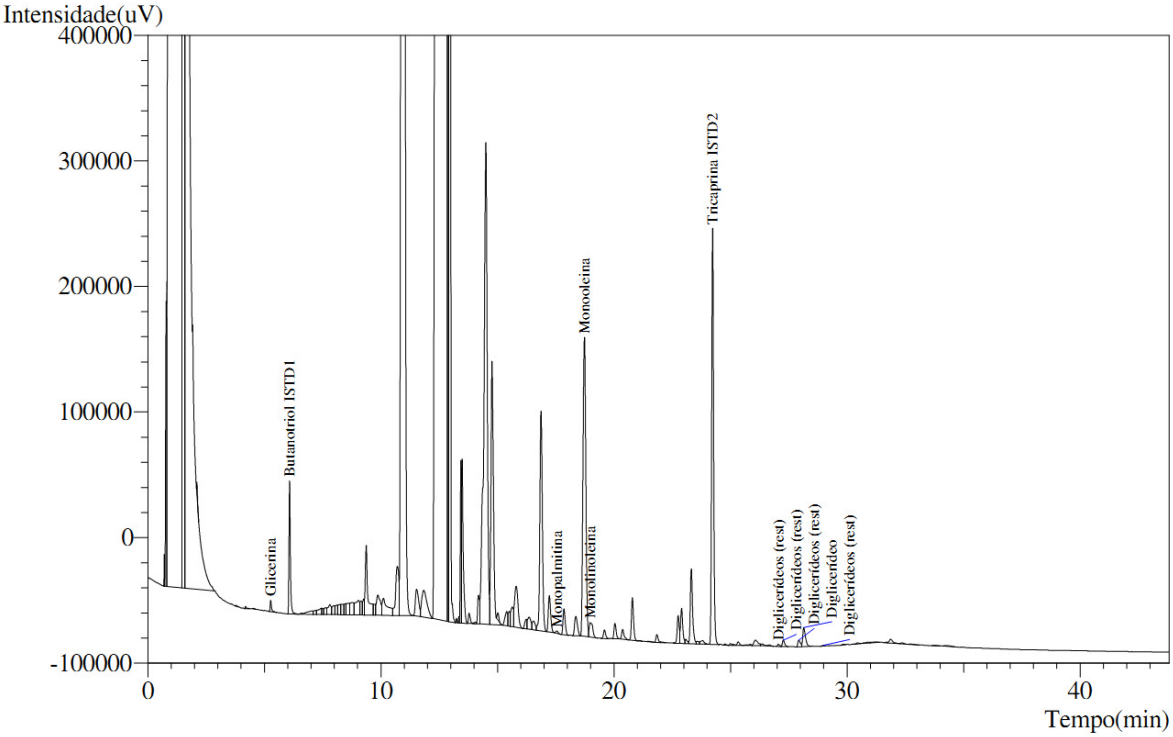


Figura 61– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra B4

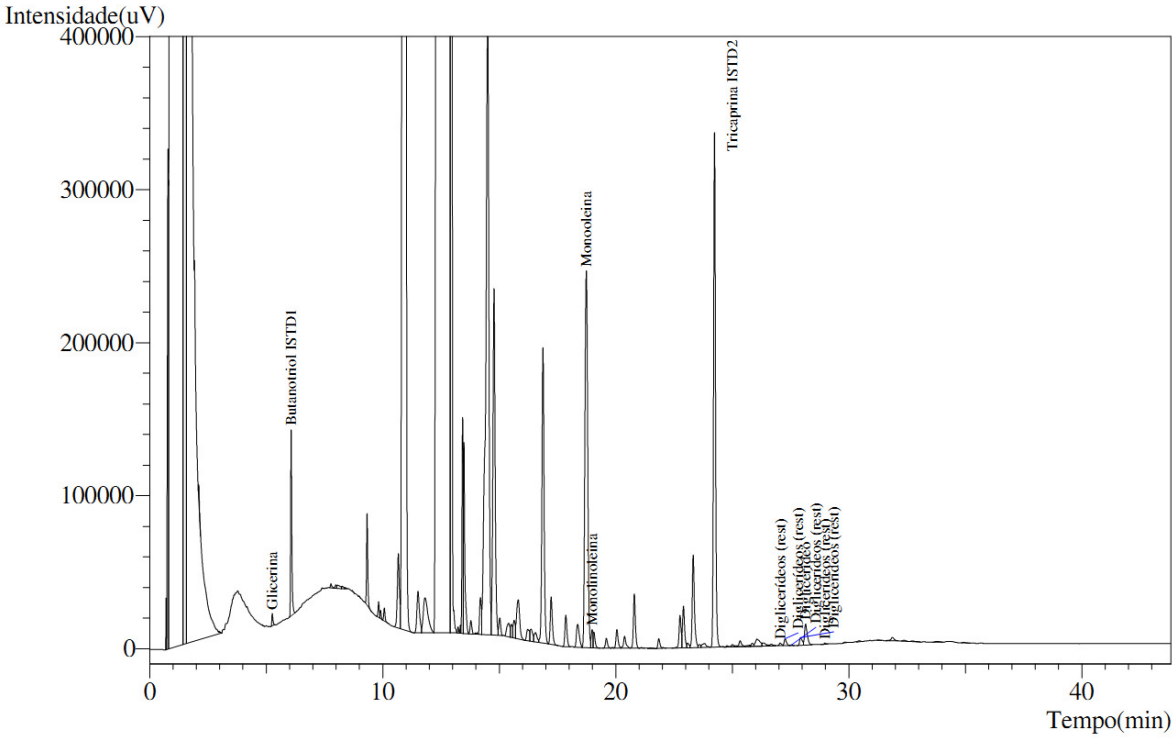


Figura 62– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra B5

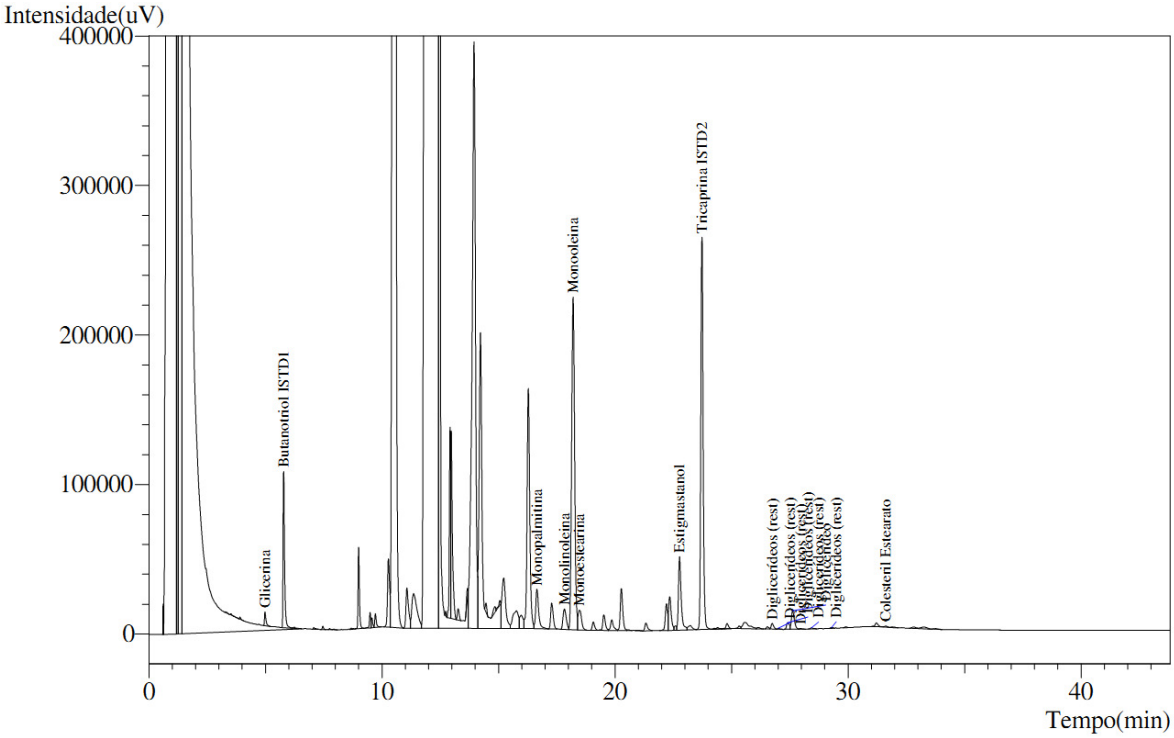
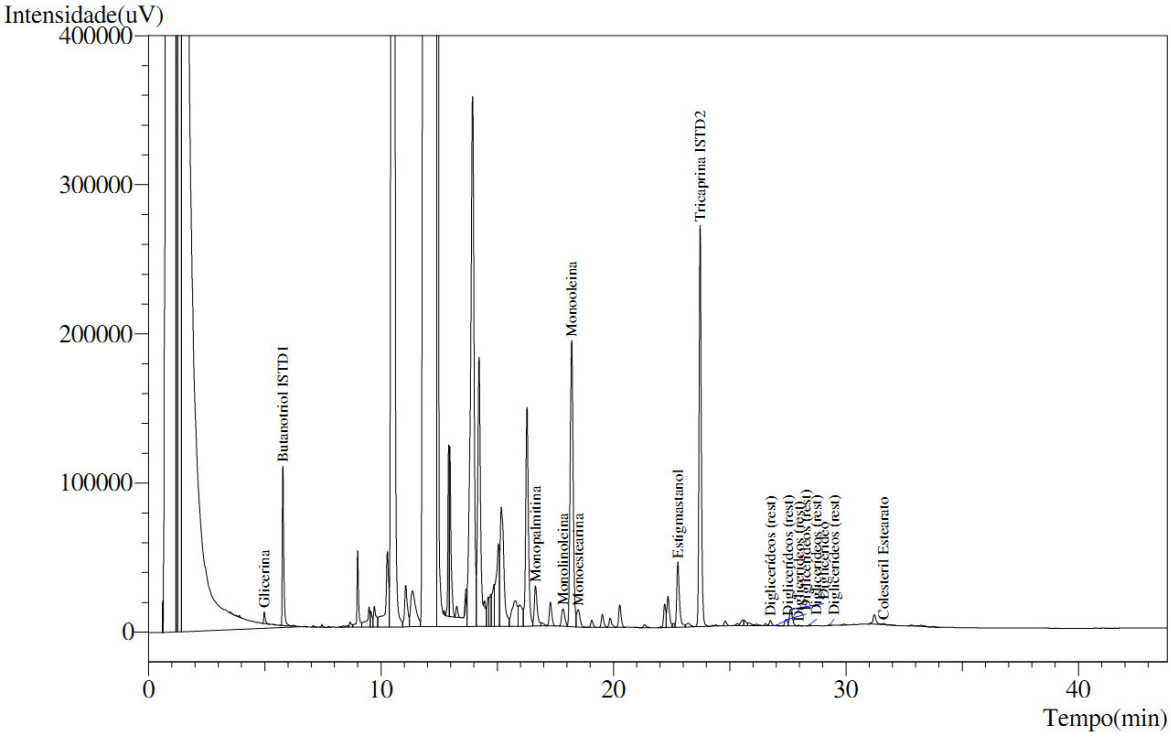


Figura 63– Cromatograma da glicerina livre e total da amostra A5



ANEXO IV – Cromatogramas obtidos das determinações de teor de éster das amostras de B100

Figura 64 – Cromatograma do teor de éster da amostra do perfil inicial

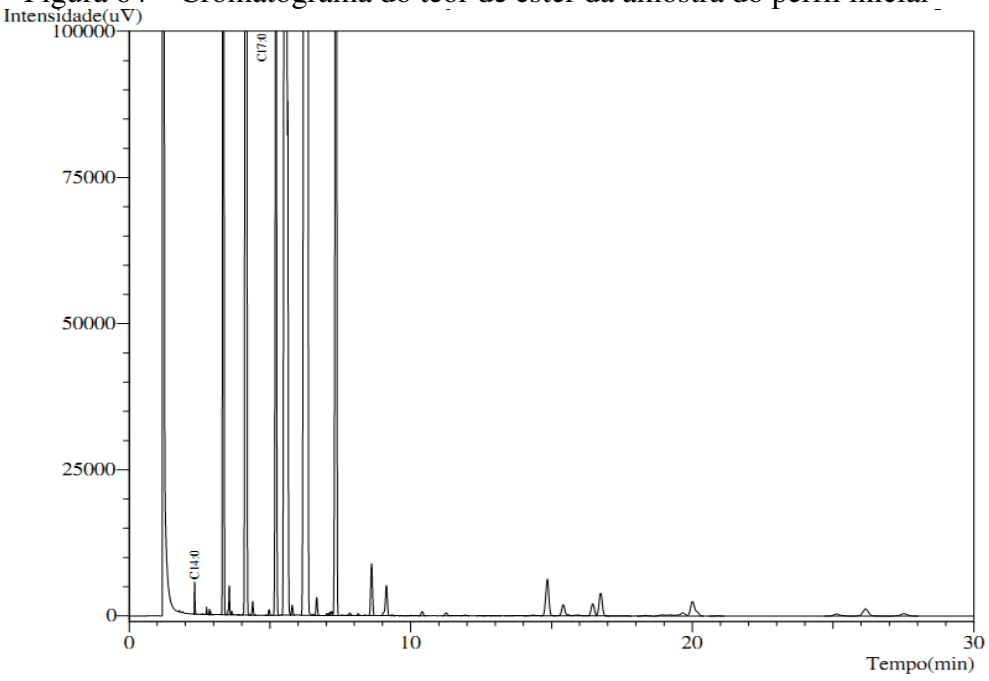


Figura 65 – Cromatograma do teor de éster da amostra A3

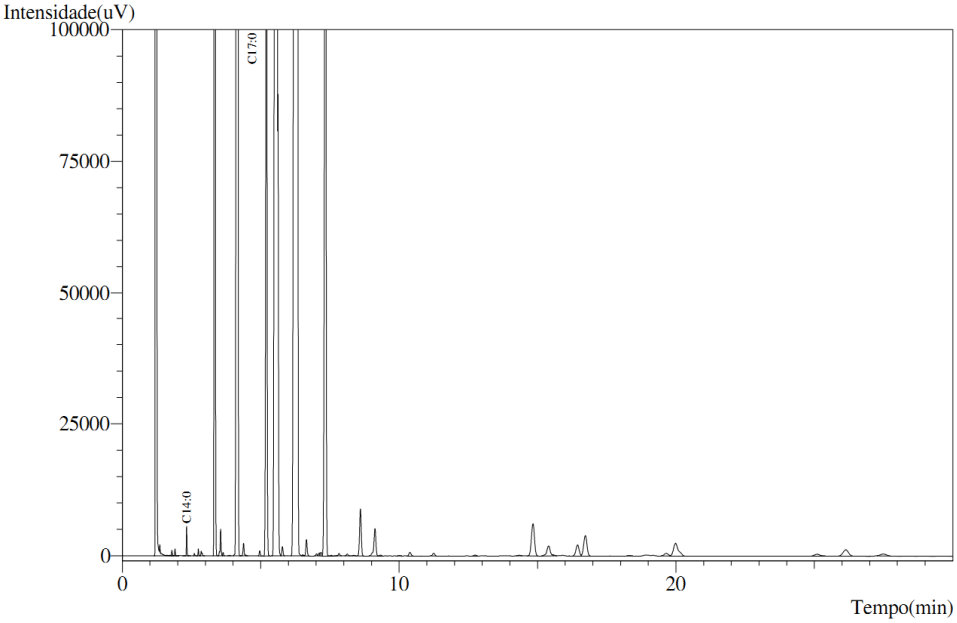


Figura 66 – Cromatograma do teor de éster da amostra B3

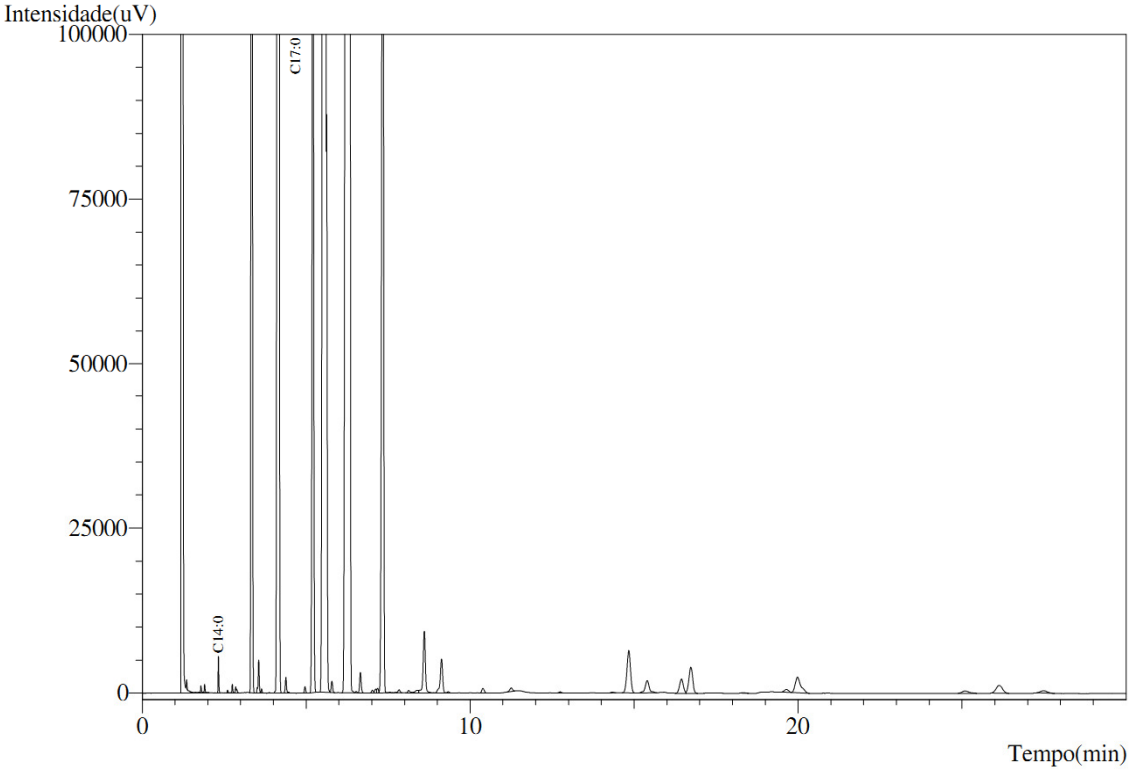


Figura 67 – Cromatograma do teor de éster da amostra A4

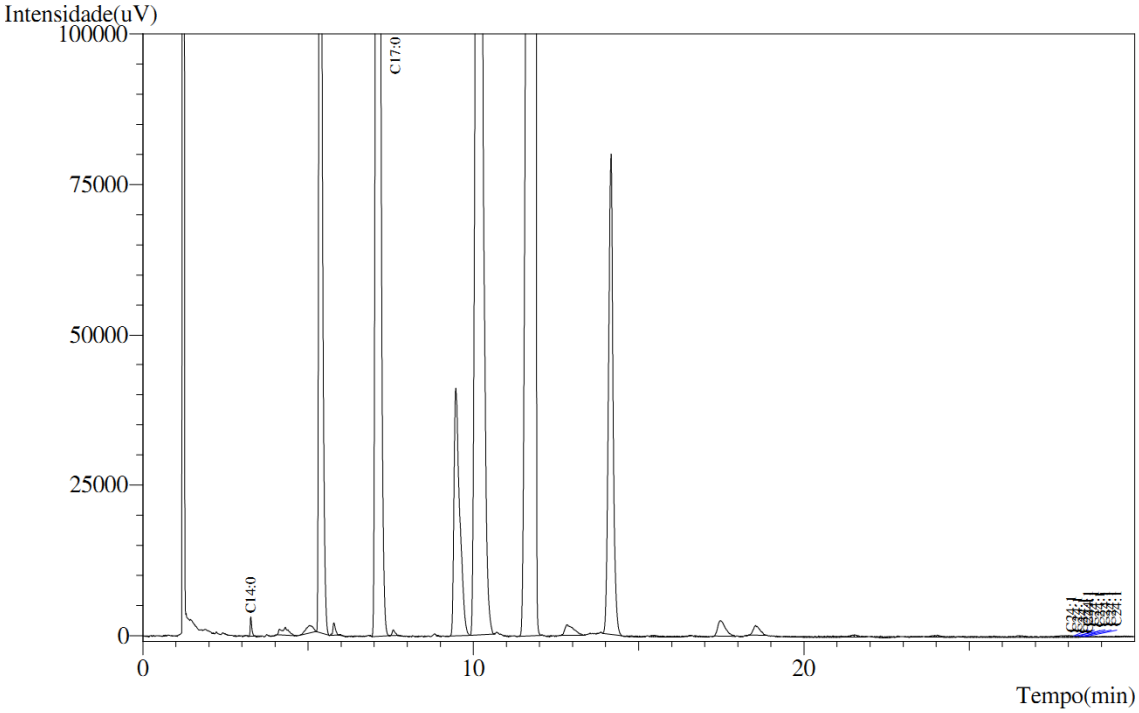


Figura 68 – Cromatograma do teor de éster da amostra B4

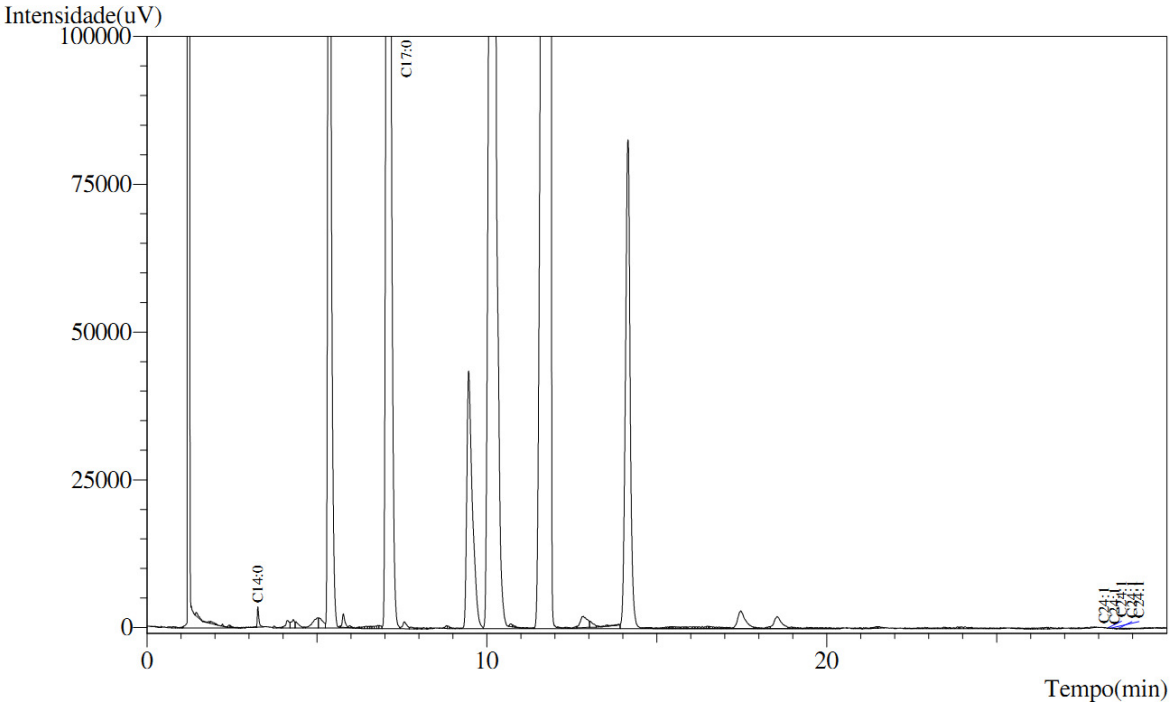


Figura 69 – Cromatograma do teor de éster da amostra A5

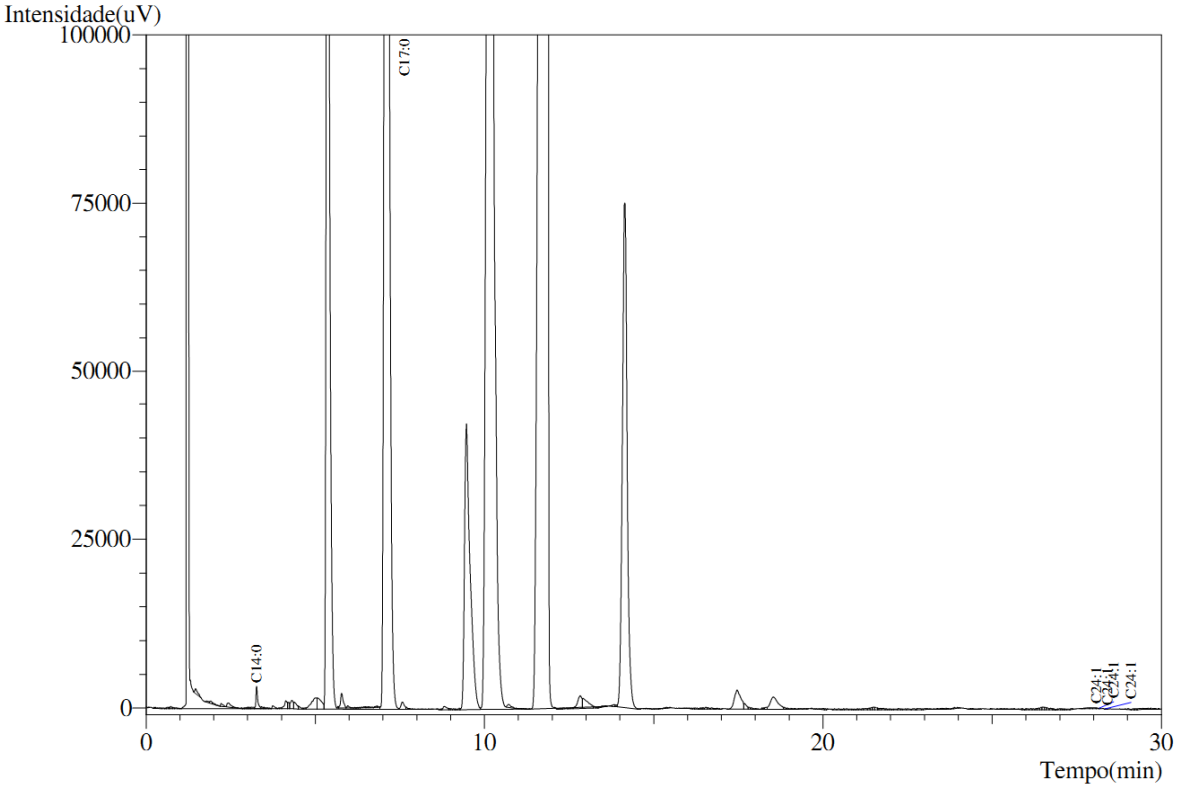
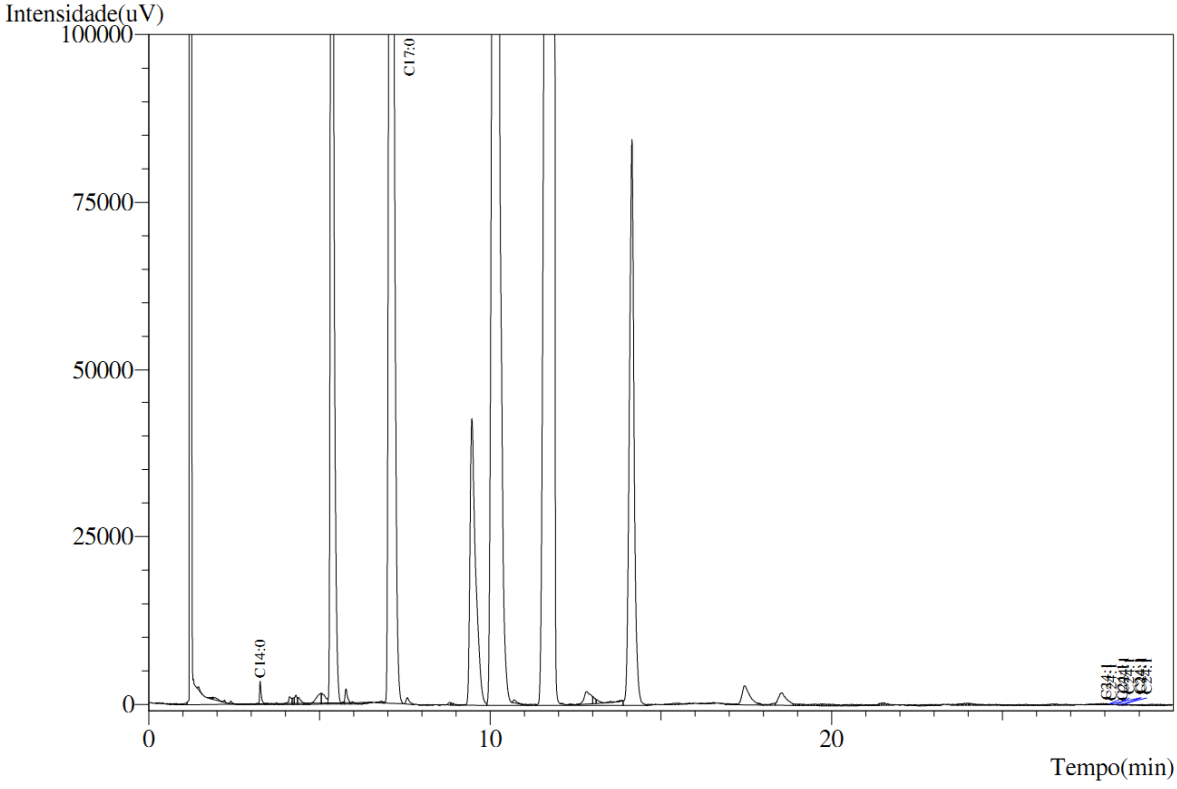



Figura 70– Cromatograma do teor de éster da amostra B5