

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
(IFPI) – *CAMPUS* PARNAÍBA - PI**

LICENCIATURA EM QUÍMICA

EDUARDO MARTINS DE OLIVEIRA NETO

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA E
ÓLEO DE SOJA PURO COLETADOS NO REFEITÓRIO NO
IFPI/*CAMPUS* PARNAÍBA**

PARNAÍBA – PI
FEVEREIRO/2015

EDUARDO MARTINS DE OLIVEIRA NETO

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA E
ÓLEO DE SOJA PURO COLETADOS NO REFEITÓRIO NO
IFPI/CAMPUS PARNAÍBA**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) – *campus* Parnaíba - PI, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof^a Msc. Cristiany Marinho Araújo.

Co-orientador: Prof^o Msc. Haroldo Luís Sousa Neres.

EDUARDO MARTINS DE OLIVEIRA NETO

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA E
ÓLEO DE SOJA PURO COLETADOS NO REFEITÓRIO NO
IFPI/CAMPUS PARNAÍBA**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) – *campus* Parnaíba - PI, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

Monografia aprovada em ____/____/____

Orientador (a): Prof.^a Msc. Cristiany Marinho Araújo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) – *Campus*
Parnaíba - PI.

1^a Examinador (a) Prof.^a Dr. Márcia Valéria Silva Lima
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) – *Campus*
Parnaíba - PI.

2^a Examinador (a) Prof. Esp. Francisco das Chagas de Melo Brito
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) – *Campus*
Parnaíba - PI.

Dedico esse trabalho aos meus pais, Elisabete Ribeiro e Luís Carlos, aos meus irmãos, sobrinhos, avós, tios e primos que me proporcionam muitas felicidades.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de viver e por me mostrar os caminhos corretos.

A minha família, especialmente a minha mãe Elisabete Ribeiro e ao meu pai Luís Carlos, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos difíceis e de alegrias, sempre dão uma educação adequada me incentivando a continuar meus estudos.

Aos meus irmãos, Francisco Wellington, Francisco Hélio e Laís Ribeiro pela amizade, pelos sentimentos incondicionais doado a mim.

Aos meus avós, sobrinhos, cunhados, tios, primos, pela família maravilhosa.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, pelas oportunidades e conhecimentos adquiridos.

Ao colega, Raimundo Nonato pela ajuda no Laboratório.

Aos meus colegas de curso, Marcelo Costa, Danilo Fraco, Joelson Freitas, Rosiane Vieira, Thais Cardozo, Raila Vieira, Wallison Uchoa, Jeisa Farias, Larissa Machado, Vilmara Brandão, Amparo Azevedo, Maria das Dores, entre outros.

Ao Técnico do Laboratório, professor Francisco Brito pela ajuda nesse trabalho e participação na banca.

Em especial à professora Cristiany Marinho Araújo, pela orientação e paciência, não só nesse trabalho, mas sim em todos os momentos do curso.

Ao professor Haroldo Luís Sousa Neres, pelas ideias que fizeram esse trabalho surgir, pela colaboração nas análises feitas que compõe esse trabalho.

A professora Márcia Valéria Silva Lima, pela participação na banca e pelas correções e opiniões a essa monografia.

Aos Professores do curso, Janiciara Botelho, Bartolomeu Araújo, Fátima Cardoso, Gilvana Parente, Evânia Carvalho, entre outros.

A minha amiga de curso Jossicleide Seixas, pela paciência, pelos favores prestados pela amizade no curso e na minha vida.

A meus amigos que convivem comigo, pela força e incentivo, Ângelo Rodrigo, Fabio Junior, Guilherme Jorge, Jedson Costa, Daniel Sousa, Saullo Galeno, Edgleison Sousa, Messias Cardozo, Heitor Câmara, Anastácia Cardozo, Amanda Cardozo, Alaiane Araújo e Simone Gonçalves pelos momentos de alegria.

A todos que direta ou indiretamente, tiveram alguma participação para a realização desse trabalho.

*“Os ideais que iluminaram o meu caminho
são a bondade, a beleza e a verdade”.*

Albert Einstein.

RESUMO

Nas últimas décadas, a demanda por energia tem aumentado significativamente. Atualmente as fontes de energias mais usadas são os derivados do petróleo, no entanto, a disponibilidade do petróleo proveniente de combustíveis fósseis, têm-se tornado limitada. Nesse contexto, vários estudos relacionados à energias alternativas surgiram, como o biodiesel, que tem ganhado importância por ser um substituto do óleo diesel em motores. O presente trabalho aborda uma proposta de reutilização de gorduras residuais e como reduzir os impactos ambientais na substituição do óleo diesel pelo biodiesel. Foi utilizado como matéria prima óleo de fritura e óleo de soja coletados no refeitório do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, *Campus* Parnaíba-PI. Esses óleos foram transesterificados por rota metálica e catalise básica usando hidróxido de sódio (NaOH) em temperatura ambiente, aproximadamente 30°C, por 1 hora. Os resultados das análises físico-químicas mostraram que os biodieséis obtidos encontraram-se dentro dos padrões da legislação brasileira, como por exemplo, densidade, viscosidade, respectivamente obtiveram, 0,87 g/m³, 5,94 mm² s⁻¹ para o biodiesel de fritura e 0,86 g/m³, 5,91 mm² s⁻¹ para o biodiesel de soja. Estando, portanto, de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, que é o órgão que normatiza as propriedades dos combustíveis para comercialização no Brasil. Os parâmetros físico-químicos estudados foram: densidade, viscosidade, índice de acidez, teor de ésteres, além de análises espectroscópicas de infravermelho (IV), que tiveram como objetivo mostrar as vibrações moleculares dos principais grupos funcionais presentes nas estruturas do biodiesel, dessa forma podendo confirmar a reação de transesterificação. Esse conjunto de resultados confere as amostras de biodieséis obtidos nesse trabalho, um grande potencial para a sua utilização como biocombustível e qualificando essas matérias primas usadas, como uma importante matriz energética.

PALAVRAS CHAVES: Biodiesel; Óleo de fritura; Óleo de soja.

ABSTRACT

In the last decades, the demand for energy has increased significantly. Nowadays, the most used sources of energy are derived from petroleum, however, the availability of oil from fossil fuels, have become limited. In this context, several studies related to alternative energy emerged, such as biodiesel, which has gained importance for being a substitute for diesel oil in engines. The current work discusses a proposal for reuse waste fats and how to reduce the environmental impacts replacing diesel with biodiesel. It was used as raw material frying oil and soybean oil collected in the cafeteria of Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Parnaíba-PI campus. These oils were transesterified for methyl route process and by basic catalysis using sodium hydroxide (NaOH) at room temperature, approximately 30 ° C for 1 hour. The results of physicochemical analyzes showed that the obtained biodiesels were inside the standards of Brazilian law, such as density, viscosity, respectively obtained, 0.87 g / m³, 5.94 mm² s⁻¹ for biodiesel frying and 0.86 g / m³ s⁻¹ 5.91 mm² for soybean biodiesel. Being, therefore, in accordance with the standards set by the Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, which is the agency that regulates the fuel properties for sale in Brazil. The physicochemical parameters studied were: density, viscosity, acid level, quantity of ester, and infrared (IR) spectroscopic analysis intending to show the molecular vibrations of the main functional groups present in biodiesel structures, thereby confirming the transesterification reaction. This set of results gives the biodiesels samples obtained in this work, a great potential for use as biofuel and qualifying these raw materials used, as an important energy matrix.

KEYWORDS: Biodiesel; frying oil; Soybean oil.

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

B100 – Proporção de 100% de biodiesel

B2 – Proporção de 2% de biodiesel

B3 – Proporção de 3% de biodiesel

CEN – Comité Européen de Normalisation

CNPE – Conselho Nacional de Políticas Energéticas

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de Carbono

DOU – Diário Oficial da União

HCl – Ácido clorídrico

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IFPI – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí

ISO – International Organization for Standardization

IV – Infravermelho

MME – Ministério de Minas e Energia

NaOH – Hidróxido de Sódio

NBR – Norma Brasileira

NH₄OH – Hidróxido de Amônia

O₂ – Gás Oxigênio

OMS – Organização Mundial da Saúde

P.A – Pureza Analítica

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

Pró-Álcool – Programa Nacional do Álcool Combustível

Pró-óleo – Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos

UFPI – Universidade Federal do Piauí

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das principais culturas oleaginosas do Brasil.....	17
Tabela 2 - Distribuição média de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras (%).....	21
Tabela 3 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de soja	22
Tabela 4 - Percentuais mínimos de mistura de biodiesel no Brasil.....	31
Tabela 5 - Especificação do biodiesel (B100) analisados	48
Tabela 6 - Densidade para o óleo de fritura e de soja	48
Tabela 7 - Viscosidade cinemática para o óleo de fritura e de soja	50
Tabela 8 - O índice de acidez máximo para o óleo de fritura e de soja	51
Tabela 9 - Teor de ésteres metílicos para o óleo de fritura e de soja	51
Tabela 10 - Caracterização dos picos provenientes do espectro do biodiesel de fritura	53
Tabela 11 - Caracterização dos picos provenientes do espectro do biodiesel de soja.....	54

LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – (a)Estrutural de um triglicerídeo (b) Glicerol (c) Ácido graxo	20
Figura 2 – Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos	25
Figura 3 – Reação Global de esterificação de ácidos graxos.....	26
Figura 4 – Produção de oleaginosa no Brasil.....	32
Figura 5 – Estrutura molecular do Glicerol	36
Figura 6 – Etapas do processo de obtenção do Biodiesel do óleo de fritura.....	43
Figura 7 – Etapas do processo de obtenção do Biodiesel do óleo de soja	43
Figura 8 – Espectro de infravermelho do biodiesel de óleos de fritura	53
Figura 9 – Espectro de infravermelho do biodiesel de óleos de soja.....	54

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Processo de obtenção do biodiesel.....	42
---	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Algumas vantagens e desvantagens do biodiesel	33
Quadro 2 – Especificações do biodiesel (B100).....	34
Quadro 3 – Vantagens e desvantagens no processo de transesterificação com metanol e com etanol	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 ÓLEOS E GORDURAS	20
2.1.1 Os ácidos graxos	21
2.1.2 Óleo de soja	22
2.1.3 Óleo de Fritura usado	23
2.2 O BIODIESEL	24
2.2.1 Biodiesel no mundo	26
2.2.2 Biodiesel no Brasil	28
2.2.3 Características do Biodiesel: vantagens e desvantagens	33
2.2.4 Especificações do Biodiesel	33
2.2.5 Transesterificação	35
2.2.5.1 Vantagens e desvantagens no processo de transesterificação com metanol e com etanol	37
3 OBJETIVOS	39
3.1 GERAL	39
3.2 ESPECÍFICOS	39
4 PARTE EXPERIMENTAL	40
4.1 OBTENÇÃO DO BIODIESEL EM LABORATÓRIO	40
4.1.1 Materiais utilizados	40
4.1.2 Reagentes Utilizados	41
4.2 PROCEDIMENTO	41
4.2.1 Mistura do metanol e do catador (NaOH) para a reação	41
4.2.2 Reação de transesterificação	41
4.2.3 Processo de obtenção do biodiesel	42
4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA E ÓLEO DE SOJA	44
4.3.1 Densidade a 20°C, em (g/cm) ³	44
4.3.2 Viscosidade cinemática a 40° C, mm ² /s	44
4.3.3 Índice de acidez, mg KOH/g	45

4.3.4 Teor de éster, %.....	45
4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ...	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	47
5.1.1 Densidade a 20°C (g/cm) ³	48
5.1.2 Viscosidade cinemática a 40° C, mm ² /s	49
5.1.3 Índice de acidez, máx. (mg KOH/g).....	50
5.1.4 Teor de éster, min. (% em massa)	51
5.2 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE INFRAVERMELHO (IV) DO BIODIESEL DE FRITURA E BIODIESEL DE SOJA	52
6 CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS.....	56
ANEXOS	62

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios de toda a sociedade atualmente, é atender a demanda de energia em todo o planeta. O marco inicial do período dos combustíveis fósseis, após a Revolução Industrial, foi caracterizado pela inclusão do uso do carvão mineral (CAVALCANTE, 2011). De acordo com Oliveira *et al.*, (2008), com o declínio das reservas mundiais do carvão mineral, o petróleo firmou-se como a principal fonte de energia no mundo.

Os combustíveis fósseis são recursos energéticos não renováveis, e que, portanto, tendem a se esgotar com o passar do tempo. Há estudos prevendo que, mantidas as taxas atuais de produção e consumo, as reservas de petróleo não irão durar por mais algumas décadas (GOLDEMBERG; LUCON, 2007). Nos últimos séculos a demanda de energia tem aumentando, no entanto, com as previsões de escassez vários países começaram a buscar energias alternativas e renováveis, já que este combustível é um grande poluidor ambiental.

Ainda segundo Goldemberg e Lucon (2007), o uso intensivo do petróleo em grandes centros urbanos está associado à poluição do ar, e a causa de milhares de mortes por problemas respiratórios, cardiovasculares e câncer, bem como, as mudanças climáticas que atualmente é um grande problema à existente da espécie humana sobre a terra.

Nesse cenário, implica a necessidade de substituição dos combustíveis fósseis, por fontes de energias alternativas e ambientalmente mais limpas, tanto nas emissões de partículas poluidoras como as emissões de gases do efeito estufa.

Com o processo de escassez do petróleo no mercado mundial durante a Segunda Guerra Mundial, levou pesquisadores de diversos países a procurarem alternativas energéticas, surgindo, na Bélgica, a ideia de transesterificação de óleos vegetais para produzir um biocombustível conhecido atualmente como biodiesel (SUAREZ *et al.*, 2007). Surgiram outras pesquisas e estudos relacionados com o biodiesel em outros países com o mesmo intuito, como a França e Estados Unidos.

Segundo Oliveira *et al.* (2008), com o fim da Segunda Guerra Mundial e a normalização do mercado mundial do petróleo, o biodiesel foi deixado de lado, voltando ao cenário novamente devido à crise do petróleo a partir da década de 70 como principal energia alternativa ao petróleo.

O Brasil país notável pelo uso de fontes renováveis de energia, e no qual a uma participação expressiva do etanol na matriz energética ainda é um dependente dos combustíveis derivados do petróleo, particularmente do óleo diesel, combustível tradicionalmente utilizado para movimentar veículos pesados e de cargas.

O óleo diesel brasileiro ainda é um combustível muito poluente e de má qualidade quando comparado com os parâmetros internacionais, visto que possui elevados teores de enxofre em sua composição. Ademais, o Brasil não é autossuficiente na produção do óleo diesel, e depende de importações para atender a demanda interna desse combustível (BOTELHO, 2012).

Nesse contexto, a utilização do biodiesel como substituto parcial do óleo diesel é uma alternativa que merece a atenção das políticas energéticas e ambiental no país. O biodiesel é um combustível renovável e isento de enxofre em sua composição, que pode ser utilizado nos motores Diesel em misturas com óleo diesel mineral sem a necessidade de adaptações nos motores, reduzido a sensivelmente a emissão de poluentes atmosféricos nos grandes centros urbanos (PARENTE, 2003).

Segundo Botelho (2012), a ideia de substituição parcial do óleo diesel por biodiesel não é nova no Brasil, nas décadas de 1970 e 1980 paralelo ao Proálcool (Programa Nacional do Alcool), que é considerado o programa de biocombustível mais bem sucedido do mundo, o Brasil chegou a desenvolver alguns programas de estudo e de viabilidade de substituição do óleo diesel por biodiesel, como o Proóleo (Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos), o Proveg (Programa de Óleos Vegetais) e o Dendiesel (Projeto do Dendê Diesel).

No entanto, Macedo e Nogueira (2004), afirmam que apesar de contactada a viabilidade técnica do biodiesel como substituto direto do óleo diesel, o seu elevado custo de produção frente ao diesel de petróleo impedia o seu uso comercial, então, foram provisoriamente deixados de lados esses estudos. Esse problema ocorre devido aos custos dos óleos vegetais, principal matéria prima do biodiesel.

Os segmentos de mercado alimentício, cosméticos, farmacêuticos e químicos, pagam ao óleo vegetal um preço mais elevado que o mercado de combustíveis se propõe a pagar por um substituto do óleo diesel.

De acordo com Silva *et al.* (2008), existem nove culturas que são indicadas para a produção do biodiesel no país (**Tabela 1**). As oleaginosas com maior potencial produtivo são o dendê, o côco e o babaçu, por terem a vantagem de serem culturas perenes e de colheitas contínuas durante todo o ano.

Tabela 1 – Características das principais culturas oleaginosas do Brasil

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Meses de colheita	Rendimento (t óleo ha ⁻¹)
Dendê	Amêndoa	22	12	3 - 6
Côco	Fruto	55-60	12	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66	12	0,1 – 0,3
Girassol	Grão	38 – 48	3	0,5 – 1, 9
Canola	Grão	40 – 48	3	0,5 – 1, 9
Mamona	Grão	45 – 50	3	0,5 – 1, 9
Amendoim	Grão	40 – 43	3	0,6 – 08
Soja	Grão	18	3	0,2 – 04
Algodão	Grão	15	3	0,1 – 0,2

Fonte: (CAVALCANTE, 2011; MCT, 2005).

Porém, existe interesse na obtenção de matérias primas graxas a partir de rejeitos como óleo de fritura, gordura animal e até mesmo esgoto urbano, com o objetivo de diminuir os custos da produção do biodiesel (MACEDO; NOGUEIRA, 2004). O uso de gorduras de animais já é uma realidade na produção de biodiesel, com várias empresas produtoras que comercializam este tipo de biocombustível. De acordo com, Canakci, (2007); Utlü e Koçak, (2008):

A produção de biodiesel, a partir de óleo e gorduras, permite reutilizar e reduzir em 88% o volume destes resíduos e diminuir as emissões em 54% para hidrocarbonetos, 46% para CO₂ e 14,7 para NOx em comparação ao diesel convencional (CANAKCI, 2007; UTLU e KOÇAK, 2008).

Os óleos e gorduras residuais proveniente dos processos de fritura industrial, comercial e residencial representam uma grande oferta de matéria prima gerada diariamente nos grandes centros urbanos para a produção de biocombustíveis.

O aproveitamento dos óleos residuais de fritura para a produção de biodiesel apresenta uma solução de múltiplos benefícios, contribuindo para a revalorização desses resíduos, não tratados adequadamente, acabando por poluir o meio ambiente. Levando também a melhoria da qualidade do ar nas grandes cidades através da substituição do óleo diesel por um combustível renovável e mais limpo. (BOTELHO, 2012).

Diante desse cenário, este trabalho tem como foco a produção de biocombustível a partir do óleo de fritura e óleo de soja puro, coletados no refeitório do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, *Campus* Parnaíba, pela reação de transesterificação por vias metálica e catalise básica, rota predominado na produção de biodiesel no Brasil e no mundo.

Esse processo de transesterificação consiste na reação de triglicerídeos (óleo vegetais, gorduras animais, ou óleos e gorduras residuais) com um álcool preferencialmente de cadeia curta (etanol, metanol,...), na presença de um catalisador básico (ácido, básico, enzimático), gerando como principal produto, uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e a glicerina (glicerol) um coproduto da reação.

Depois da obtenção do biodiesel pelo processo de transesterificação, vão ser determinadas as propriedades físico-químicas das amostras de biodiesel obtido, e compará-las com os limites permitidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, assim conhecendo a viabilidade dessas gorduras no processo de produção de biodiesel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia mundial. No entanto, previsões de que esse recurso deva chegar ao fim, somadas às crescentes preocupações com o ambiente, têm instigado a busca de fontes de energia renovável (GHASSAN *et al.*, 2003).

O petróleo influencia diretamente na geopolítica, e se tornou umas das matrizes básicas de energia, é bem significativo para a economia mundial, porém, seus derivados são grandes causadores de impactos ambientais, como o aquecimento global, um dos problemas mais discutidos atualmente.

Qualquer que seja o combustível orgânico utilizado, os produtos finais da combustão serão sempre dióxido de carbono (CO_2) e vapor d'água. (BRANCO *et al.*, 2000). Porém, para se obter uma queima total de CO_2 , algumas condições ideais devem surgir, como a disponibilidade de oxigênio (O_2), no entanto, praticamente isso não ocorre na prática, como nas indústrias e nos motores de veículos.

O monóxido de carbono se forma na combustão incompleta. As maiores fontes de monóxido de carbono (CO) são os veículos a motor, pois as condições ótimas de combustão nem sempre se verificam, sendo obtidas somente quando o motor está regulado para operar com potência máxima (FELLENBERG, 1980). Ainda segundo Fellenberg (1980), a maior quantidade de CO é produzida por motores trabalhando em marcha lenta (em ponto morto) e fornos e fornalhas emitem uma quantidade bem menor de monóxido de carbono.

Segundo a Organização Mundial da Saúde – OMS, mais de 2 milhões de pessoas morrem todos os anos por inalarem materiais particulados presentes no ar poluído. Essas partículas podem penetrar nos pulmões e na corrente sanguínea, causando doenças cardíacas, câncer de pulmão, asma e infecções respiratórias.

Presentes principalmente nas grandes cidades, essas partículas finas são comumente originárias de fontes de combustão, tais como usinas de energia e motores veiculares.

Uma das formas de amenizar essa situação da poluição ambiental provocado pelos combustíveis fósseis, como o petróleo, é buscar fontes de energias alternativas e renováveis, uma dessas é o biodiesel obtido a partir de óleos e gorduras.

2.1 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são os principais constituintes das células que armazenam gordura tanto nos animais como nos vegetais, têm como função serem uma das mais importantes reservas alimentares do organismo.

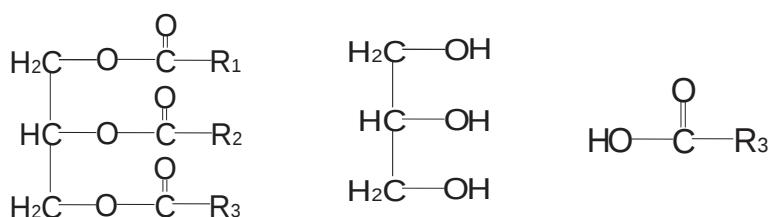
De acordo com Atkins *et al.*, (2001), os ésteres de moléculas maiores constituem os óleos e gorduras, tanto de origem vegetal como animal. Ésteres de moléculas muito grandes aparecem nas ceras vegetais e no organismo dos animais.

Os óleos e gorduras são insolúveis em água, substâncias hidrofóbicas, os óleos (líquido) e gorduras (sólidas) em temperatura ambiente, por extração consegue-se retirar essas gorduras tanto de vegetais ou de animais, é bom enfatizar que o conhecido azeite são óleos provenientes de frutos, como por exemplo, azeite de oliva e azeite de dendê, esses de origem vegetal, o sebo e a banha de porco são provenientes de fontes animais. De acordo com Moretto *et al.*, (1998):

As gorduras que são sólidas à temperatura ambiente, como o sebo bovino, normalmente são constituídas por triacilgliceróis ricos em ácidos graxos saturados que possuem elevado ponto de fusão, o sebo bovino é rico em ácido palmítico e ácido esteárico. Já as gorduras líquidas à temperatura ambiente, normalmente designadas como óleos, possuem maior quantidade de ácidos graxos insaturados em sua composição, são bastante ricos em ácidos alélico e ácido linoleico (MORETTO *et al.* 1998, p. 1).

Quimicamente, as gorduras são ésteres carboxílicos derivados de um único álcool, o glicerol e são conhecidas por glicerídeos. Mas concretamente elas são triacilgliceróis (FILHO, 2012). Os óleo e gorduras são produtos de ocorrência natural, são constituídos por triacilgliceróis, são produtos de ácidos graxos de cadeia longa com moléculas de glicerol, este representa cerca de 95% da constituição de óleos e gorduras. Abaixo a **Figura 1**, apresenta as estruturas das composições de gorduras e óleos:

Figura 1 - (a) Estrutural de um triglicerídeo (b) Glicerol (c) Ácido graxo.



Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

2.1.1 Os ácidos graxos

Os ácidos graxos, com um pequeno número de exceções, são compostos de cadeia linear contínua que tem em sua constituição de três a dezoito átomos de carbono (FILHO, 2012).

As gorduras são constituídas por glicerídeos, são derivados de ácidos graxos, ou seja, são oriundos de numerosos ácidos carboxílicos. As proporções destes ácidos variam de glicerídeos para glicerídeos, as composições são diferentes entre si.

Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e nas gorduras animais normalmente possuem número par de átomos de carbono variante entre 12 e 20, dispostos linearmente em uma cadeia carbônica que pode ou não conter instaurações (CLEMENTS *et al.*, 2004).

As quantidades dos diferentes ácidos graxos determinam as propriedades de cada triacilglicerídeo. Logo abaixo, a **Tabela 2** mostra as composições de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras.

Tabela 2 – Distribuição média de ácidos graxos de alguns óleos e gorduras (% em peso)

Produto	C14:0	C16:1	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Nível Saturação (%)
Óleo de Colza	-	3,49	-	0,85	64,4	22,3	8,23	4,34
Óleo de Girassol	-	6,08	-	3,26	16,93	73,73	-	9,34
Óleo de Cártamo	-	8,6	-	1,93	11,58	77,89	-	10,53
Óleo de Soja	-	10,58	-	4,76	22,52	52,34	8,19	15,34
Banha de porco	2	30	-	18	40	7	-	50
Sebo Bovino	6	32	-	25	37	2	-	63

CX:Y, onde X representa o número de cabanos de uma cadeia e Y o número de instaurações.

Fonte: (SILVA, 2013).

O biodiesel pode ser obtido de vários óleos e gorduras, como por exemplo, a produção a partir de óleo de soja, óleos de milho, sebo bovino, entre outros. O Brasil é bastante favorável para a produção de oleaginosas, tem condições naturais que são particularmente propícias a produção dessas fontes.

2.1.2 Óleo de soja

A soja é um dos grãos mais produzidos em todo o mundo. Os maiores produtores mundiais de soja são Estados Unidos, Brasil, Argentina e China. Seus grãos fornecem 18% de óleo o restante é um alimento rico em proteína (79%), que é usado como ração animal e em muitos alimentos processados para os seres humanos (SILVA, 2013).

O óleo de soja contém uma grande quantidade de gordura, comparado com outros grãos é amplamente utilizado na indústria alimentícia, e no consumo domiciliar, possui a alta concentração de ácidos graxos. Abaixo na **Tabela 3**, uma apresentação da composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Tabela 3 – Composição de Ácidos Graxos do óleo de soja

Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referências (%)
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

Fonte: (CAMPESTRE, 2011).

Visto na **Tabela 3**, que o óleo de soja tem até 62% do ácido linoléicos (Ômega 6), contém até 11% de ácido linolênicos (Ômega 3), que é um ácido graxo dos grupos Ômega, o qual é geralmente considerado como benéfico na diminuição dos riscos de doenças cardíacas. Segundo Araújo *et. al.* (2011):

Diversos tipos de óleos vegetais usados como matérias-primas brasileiras foram estudados para a verificação de suas melhores características para a produção de biodiesel. Dentre eles, os com maiores aceitação foram o óleo de mamona e o óleo de soja. O óleo de soja é composto por 15% de ácidos saturados e 85% de ácidos insaturados. Dentre os saturados, há um predomínio do ácido palmítico (C16:0), seguido pelo ácido esteárico (C18:0); dentre os ácidos insaturados há um predomínio do ácido linoléico (C18:2),

seguido pelos ácidos oléico (C18:1) e linolênico (C18:3). Em relação à mamona, o óleo é o mais importante constituinte da sua semente, sendo o ácido ricinoléico o seu maior componente (ARAÚJO *et. al.*, 2011).

O Brasil é o segundo maior produtor de soja, com uma produção estimada de 40.000.000 toneladas por ano e elevado crescimento na produção anual, cerca de 50%. Além da produção de biodiesel a partir da extração de óleos vegetais. (FILHO, 2012).

2.1.3 Óleo de Fritura usado

A fritura por imersão total é um método altamente eficiente pela sua rapidez. As características principais desse processo são: a alta temperatura e a rápida transferência de calor. A aceitação dos alimentos processados por fritura é universal e apreciada por diferentes grupos populacionais.

Os óleos utilizados na fritura implicam em aspectos nutricionais importantes, envolvendo o transporte de vitaminas lipossolúveis, o fornecimento dos ácidos graxos essenciais das séries ômega-3 e ômega-6, o aporte energético e por apresentarem ampla aceitação pelas diversas camadas sociais (SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2002).

Os grandes centros urbanos enfrentam dificuldades para destinar de forma adequada a quantidade enorme de resíduos gerados diariamente pela população, sobretudo nos países em desenvolvimento, nos quais a infraestrutura de coleta e destilação é deficiente e a população cresce em número e em capacidade de consumo (BOTELHO, 2012; COSTA NETO *et al.*, 2000).

Nesse contexto, um fato bem expressivo é o descarte de óleos de fritura de processos de cocção proveniente de residências, lanchonetes, churrascarias etc. É notável a necessidade de implantação de programas eficientes de reutilização dessas gorduras. Sendo um produto barato e com vastas possibilidades de reutilização, como na produção de cosméticos, lubrificantes e biocombustíveis.

Segundo Morretto *et al.*, 1998):

No processo de fritura o alimento é submerso em óleo quente que age como meio de transferência de calor. Esta forma de aquecimento, é cinco vezes maior que o cozimento em água já que as temperaturas alcançadas

pelo óleos no processo de fritura são superiores às alcançadas pela água em ebulição. A água de um alimento que está sendo frito migra radialmente da porção central para as paredes externas em reposição à água que se perde por desidratação, ou seja há um bombeamento do interior para o exterior, usa-se esse termo (bombear) para essa migração. Durante o aquecimento do óleo no processo de fritura uma complexa série de reação produz numerosos compostos de degradação, com o decorrer das reações, as qualidades nutricionais, sensoriais e nutricionais se modificam e pode-se chegar a níveis em que não se consegue mais produzir alimentos de qualidade (MORRETTO *et al.*, 1998).

O descarte de óleos de fritura usados nas pias ou vasos sanitários, ou diretamente na rede de esgoto, além de provocar graves problemas ambientais, contribui para o mau funcionamento das estações de tratamento de águas residuais, o que representa fonte de desperdício de fonte de energia (FERLIZARDO, 2003; CASTELLANELLI *et al.*, 2007).

Esses óleos usados na fritura, se lançados na rede hídrica e nos solos, provocam a poluição de ambos. Se esse material graxo for para a rede de esgoto vai encarecer o tratamento dos resíduos, e os que chegam nos rios, vai tornar impermeável os leitos e terrenos. A gordura equivalente de 1 litro de óleo pode afetar a oxigenação de até 1 milhão de litros de água.

A importância da utilização de óleos residuais de fritura para produção de biodiesel foi destaque em vários trabalhos, e todas foram unânimes em afirmar que a sua principal vantagem é a redução do impacto poluidor promovido pelo descarte indevido dos óleos residuais de fritura. Mas é válido ressaltar, que as propriedades do biodiesel obtido a partir de óleos de fritura devem variar bastante devido à procedência da matéria prima (MORAIS *et al.*, 2013).

Segundo Quercus, 2012, a produção de biodiesel, tendo como fonte óleos de cocção, permite a reutilização e reduzir em até 88% o volume desses resíduos, sendo 2% matéria sólida, 10% glicerina e 88% éster com valor energético, ou seja, há recuperação de resíduos que provocavam danos ao ser despejados em esgotos.

2.2 O BIODIESEL

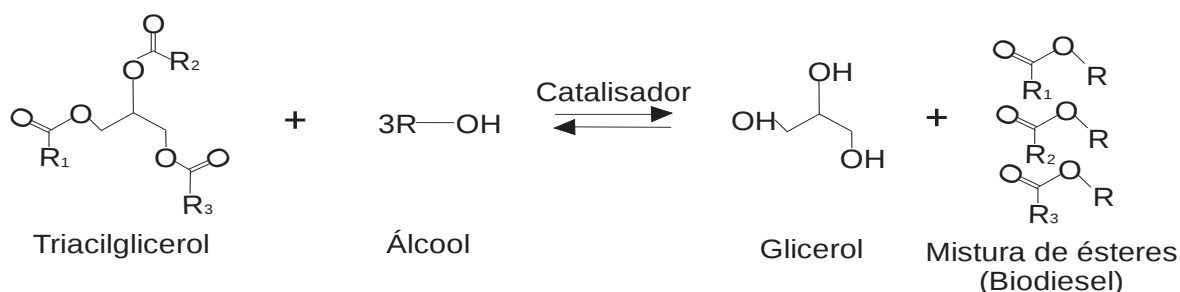
Biodiesel é o nome dado a um tipo de combustível produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal e de alcoóis como metanol ou etanol (PETROBRÁS, 2014).

Conforme o Ministério da Agricultura, o biodiesel e suas matérias-primas (óleos vegetais e gorduras animais) geram impactos ambientais significativamente positivos, seja pela comprovada redução de emissões de gases do efeito estufa e outros materiais particulados, seja pela utilização de resíduos afins (sebo bovino, por exemplo) ou por ações desenvolvidas e aplicadas pelos elos vinculados a cadeia de produção desse biocombustível. Segundo Suares e Meneghetti (2007):

Diversos estudos apontam que o uso deste biocombustível diminui a emissão de gases relacionados com o efeito estufa, tais como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre, esses últimos responsáveis pela chuva ácida. (SUARES; MENEGHETTI 2007, p. 2069)

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, pode ser obtido pela reação de transesterificação de triacilglicerídeos com metanol ou etanol na presença de um catalizador homogêneo ou heterogêneo. (SUARES; MENEGHETTI, 2007). Como mostra a **Figura 2**:

Figura 2 – Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos.



Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

De simples modo, essa reação de transesterificação é descrita por Botelho (2012), onde R₁, R₂ e R₃ representa uma cadeia carbônica longa, características dos ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis constituinte dos óleos e gorduras, e R representa uma cadeia carbônica curta, características do álcool usado como agente transesterificante.

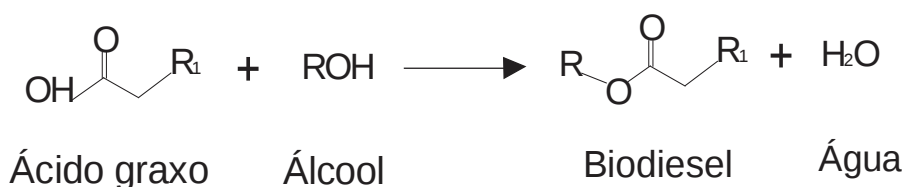
Este processo relativamente simples tem a capacidade de reduzir a massa molecular para um terço em relação aos triacilglicerídeos, consequentemente reduzindo a viscosidade e aumentando a volatilidade. De acordo com Knotthe *et al.*, 2006:

A maior razão para que óleos vegetais e gorduras animais devam ser convertidos em alquil ésteres é a viscosidade cinemática que, no biodiesel, é mais próxima daquela do diesel do petróleo. A viscosidade de matérias graxas não transesterificadas conduz a sérios problemas operacionais nos motores diesel, tais como a ocorrência de depósitos em várias partes do motor (KNOTT *et al.*, 2006, p. 29).

A não conversão dos triacilglicerídeos gera incrustações e depósitos, pois os óleos vegetais e animais ou oriundos de outras fontes, possuem uma viscosidade ampla que ultrapassa os padrões permitidos em alguns motores de 4 tempos, como o motor Diesel e Otto.

Outros métodos de obtenção do biodiesel também são conhecidos, como é o caso da esterificação de ácidos graxos. De acordo com Solomons *et al.*, 2002, o processo de obtenção do biodiesel por esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um mono-álcool para formar ésteres. As reações de esterificação são catalisadas por ácidos, conforme **Figura 3**.

Figura 3 – Reação Global de esterificação de ácidos graxos



Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015)

Porém, a transesterificação é de longe o método mais comum, principalmente pelas condições simples que a reação oferece, apenas a transesterificação forma produtos comumente chamados biodiesel, ou seja, ésteres alquílicos de óleos e gorduras.

2.2.1 Biodiesel no mundo

A história do aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados começam no final do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão

interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim, devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo nessa época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores (SUARES, *et al.*, 2007).

Na busca de maiores eficiências de motores e de menor custo, chegou em tal ponto que não foi mais possível usar óleos e petróleo nas suas formas naturais, conseqüentemente, estes também passaram a serem refinados para se adequar as condições existentes.

Nas décadas de 30, devido aos conflitos armados, gerou-se uma grande deficiência do petróleo, sua utilização em grande escala tornou escasso, vários países se viram em uma crise, buscando energias alternativas e renováveis para serem aplicados como matriz energética.

As rotas mais conhecidas e usadas na produção de biodiesel, são a transesterificação de triacilglicerídeos (**Figura 2**), esterificação de ácidos graxos (**Figura 3**), utilizando o metanol ou etanol ambos álcool de cadeia curta. Essa mistura conhecida também como ésteres metílicos e ésteres etílicos de ácidos graxos.

Essas rotas técnicas de produção de biodiesel foram estudadas por fins energéticos na Bélgica, em consequência surgiu a primeira patente em 1937 onde relatava uma reação de transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres metílicos e etílicos. Conforme Soares *et al.* (2007):

Nessa mesma época, outros países desenvolveram pesquisas. Por exemplo, o Instituto Francês do Petróleo realizou em 1940 diversos testes utilizando a tecnologia belga para produção de biodiesel a partir de dendê e etanol, tendo obtido resultados extremamente satisfatórios. Já pesquisadores americanos desenvolveram um processo utilizando catalisadores ácidos seguidos de catalisadores básicos para evitar a formação de sabões e viabilizar a transformação de óleos brutos, com índices de acidez elevados, diretamente em biodiesel (SUARES, *et al.*, 2007)

Esses estudos tinham como foco alcançar propriedades físico-químicas dos combustíveis fósseis usados nos motores Diesel, tais como viscosidade, densidade, permitindo uma mistura com o diesel derivado do petróleo ou até mesmo a substituição total, sem a necessidade de fazer alterações nos motores.

Óleos vegetais também foram usados como combustíveis de emergência, dentre outras aplicações, durante a Segunda Guerra Mundial. Por exemplo, o Brasil proibiu a exportação de óleo de algodão porque este produto poderia ser utilizado para substituir as importações de óleo diesel. Reduções na importação de combustíveis líquidos também foram divulgadas na Argentina, o que exigiu uma maior exploração comercial de óleos Vegetais (KNOTTHE *et al.*, 2006).

Com o fim da Segunda Guerra Mundial, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, fazendo com que o biodiesel tenha sido temporariamente abandonado. A partir da década de 70 e 80, quando sucessivas crises conjunturais ou estruturais fizeram com que pesquisadores e governantes se voltassem mais uma vez para a procura de alternativas renováveis para substituir o petróleo, o biodiesel retornou à cena, como a principal alternativa ao diesel. (SUARES *et al.*, 2007).

Alguns pesquisadores de alguns países após a Segunda Guerra Mundial foram forçados a incluírem testes com novos óleos para o desenvolvimento de combustíveis domésticos, devido à escassez do combustível fóssil, consequentemente mais técnicas de tratamento de óleos surgiram afins energéticos, isso demonstra que o petróleo domina a geopolítica mundial desde sempre, mas como suas fontes não são renováveis torna uma energia instável sem muitas garantias, qualificando ainda mais os óleos como uma fonte de energia renovável e estável.

Essas décadas foram marcadas com a transformação do petróleo como a mais importante matriz energética mundial, atualmente este ainda ocupa os grandes patamares relacionados a combustíveis. No entanto, essas décadas foram marcadas com a variação do preço do barril no mercado internacional e foi capaz de provocar crises econômicas de grandes proporções. Desde os grandes investidores até os menores consumidores da grade econômica, se tornaram alvos das oscilações do petróleo.

2.2.2 Biodiesel no Brasil

No Brasil, a trajetória do biodiesel começou a ser delineada com as iniciativas de estudos pelo Instituto Nacional de Tecnologia. No século XX ganhou destaque

em meados de 1970, com a criação do Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, que nasceu na esteira da primeira crise do petróleo (PINHEIRO *et al*, 2010).

Estes estudos foram cogitados no intuito de fazer produção de um combustível proveniente da biomassa renovável, visando a substituição parcial do diesel fóssil. Inicialmente esse programa foi chamado de “Pró-Óleo” por uns, ou de “Pró-Diesel” por outros, este era um ensaio paralelo ao programa conhecido como Pró-Álcool.

A primeira crise mundial do petróleo em 1973 motivou por parte do governo brasileiro na época, a ideia de desenvolver um Programa Nacional do Álcool Combustível - Pró-Álcool, a partir da sacarose extraída dos colmos de cana-de-açúcar. Ao final dos anos 1970 uma segunda crise mundial do petróleo viabilizou o lançamento do Pró-Álcool, atualmente de sucesso estratégico, tecnológico e comercial consagrado (CÂMARA, 2006).

O programa Pró-óleo, em 1980, passou a ser o Programa Nacional de Óleos Vegetais para fins Energéticos, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia. O objetivo do programa era promover a substituição de até 30% de óleo diesel apoiado na produção de soja, amendoim, colza e girassol (PINHEIRO *et al*, 2010).

Alguns fatores determinaram a regressão desse programa nesse período. O petróleo e seu preço obtêm uma estabilidade, ainda com a entrada do Pro-Álcool, juntamente com o alto custo da produção e esmagamento das oleaginosas desaceleraram as propostas do programa. Segundo Parente, (2003):

A utilização de combustíveis líquidos obtidos de vegetais cultivados foi novamente lembrada como alternativa interessante para o Brasil, com oportunidade das crises do petróleo, de 1973 a 74 e, especialmente, de 1979 a 80. Várias universidades brasileiras se dedicaram a estudar a produção de combustíveis substitutivos do diesel, que aproveitassem diversas matérias primas de origem vegetal. A experimentação com a transesterificação no Brasil foi iniciada na Universidade Federal do Ceará - UFC, em 1979, com o objetivo, de desenvolver as propostas do Prof. Melvin Calvin (Prêmio Nobel de Química), apresentadas no Seminário Internacional de Biomassa, em Fortaleza, em 1978 (PARENTE, 2003).

Foi na UFC, no final da década de 1970, o professor Benedito Parente desenvolveu o método de produção de biodiesel que viria a submeter ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI em 1980. A patente obtida em 1983, sob o título "Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes

Oleaginosas", foi a primeira no mundo para um processo de produção em escala industrial de biodiesel (FCPCMÍDIA, 2012).

Por causa do desinteresse do Governo brasileiro, no entanto, o processo desenvolvido por Parente nunca foi efetivamente utilizado, e, tendo decorrido o prazo de validade da patente, ela entrou em domínio público.

Nesse período a prioridade continuou com o Pro-Álcool, onde este, ficou em alta em meados da década de 80. A dificuldade de montar um programa de combustível alternativo ao petróleo, sem o apoio oficial, determinou que a crise aumentasse sem que o programa de combustíveis alternativos para o diesel fosse implantado.

Em 2002, já presente o atual cenário de crise energética mundial, o governo Fernando Henrique Cardoso cogitou relançar o antigo "Pró-Óleo", porém, já em final de mandato, mais uma vez o programa não foi priorizado. Recentemente, o atual governo federal decidiu-se pelo relançamento do antigo "Pró-Diesel", denominando-o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) (CAMARA, 2006).

Segundo Holanda (2005), no ano de 2003 em 23 de dezembro foi criado por Decreto e complementado pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) a partir desta, alguns itens de Legislação que é associado a Lei do Biodiesel surgiram:

- Lei nº11.116/05, que estabelece modelo tributário e marcação do biodiesel.
- 20 resoluções da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), sobre produção, especificação e regras de comercialização.
- Resolução CNPE nº 3/05, reduzindo o prazo para percentual mínimo intermediário de 2% restrito aos detentores do Selo "Combustível Social".
- Portaria MME nº 483/05, sobre as diretrizes para realização de leilões pela ANP para aquisição de biodiesel.
- Resolução ANP nº 31/05, sobre as regras e condições dos leilões públicos de aquisição de biodiesel.
- Resolução ANP nº 37/05, que estabelece termos e condições de marcação do biodiesel para sua identificação.

A lei que inclui o biodiesel na matriz energética brasileira, conhecida como a lei do biodiesel, nº 11.097/05, que foi aprovada pelo Congresso Nacional em 13 de janeiro de 2005, complementa o marco regulatório do novo segmento um conjunto de decretos, normas e portarias, estabelecendo prazo para cumprimento da adição de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral (PETRÓBRAS, 2014). A **Tabela 4**, mostra os percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral.

Tabela 4 – Percentuais mínimos de mistura de biodiesel no Brasil.

Lei 11.097/2005: Determina percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel e o monitoramento da inserção do novo combustível no mercado.

2005 a 2007	2008 a 2012	2013 em diante
Mercado Potencial: 800 milhões de litros/ano	Mercado Firme: 1 bilhão de litros/ano	Mercado Firme: 2,4 bilhões de litros/ano

Fonte: Estimativa de mercado de biodiesel elaborada pelo Ministério de Minas e Energia (MME) e Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Em 2005 a 2007 foi autorizado até 2% de mistura de biodiesel no diesel do petróleo, 2008 a 2012, torna-se obrigatório a adição de 2% de mistura de biodiesel com o diesel e em 2013 até 5% obrigatório.

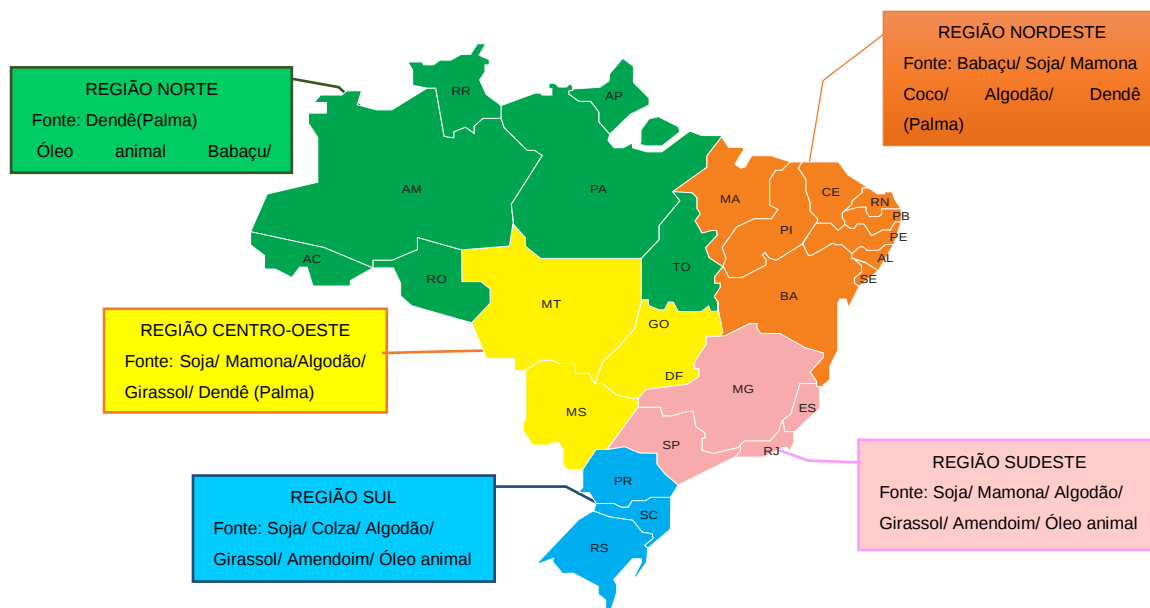
No entanto, é importante destacar que no período de 2008 a 2012 a ANP, por meio de uma resolução, antecipa a meta de adição obrigatório de 3%, onde antes era obrigatório 2% de adição do biocombustível, essa publicada por meio do Conselho Nacional de Políticas Energéticas – CNPE, presidido pelo Ministro de Estado de Minas e Energia, resolução nº 2 de 13 de março de 2008 e ANP, resolução nº 7 de 19 de março de 2008, que estabelecem o B3 (3% de biodiesel) com comercialização obrigatória a partir de 01 de julho de 2008.

No mercado de biocombustível convencionou-se adotar a expressão BXX na qual B significa Biodiesel e XX a proporção do biocombustível misturado ao óleo diesel. Assim, a sigla B2 significa 2% de biodiesel B100 (biodiesel puro), derivado de fontes renováveis e 98% de óleo diesel e o B5 equivale a 5% de biodiesel e 95% de óleo mineral. Essas misturas estão aprovadas para uso no território brasileiro e devem ser produzidas segundo as especificações técnicas definidas pela ANP (SEBRAE, 2007).

O Brasil tem hoje potencial para ser líder na produção de biodiesel, analisando o território nacional, nenhum outro país possuem uma cultura diferente

de plantações de oleaginosas como mostra a **Figura 4**, clima agradável para várias espécies se tomando um lugar apropriado e com vocação na área agrícola, juntando isso, observa-se uma potência na produção de energias alternativas proveniente da biomassa renovável.

Figura 4 – Produção de oleaginosa no Brasil



Fonte: (ANP 2008).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE cerca de 100 milhões de hectares virgens de terras boas para a agricultura, credenciando o Brasil como um dos maiores fornecedores mundiais de biocombustíveis.

A produção do biodiesel está em processo de crescimento no Brasil nesses últimos três anos. No ano de 2005, a produção se concentrou nos estados do Pará e Piauí, nos quais foram produzidos 90% do biodiesel brasileiro.

A produção era dominada praticamente por duas grandes empresas, sendo uma do setor de óleo de palma e outra de óleos vegetais gerais (mamona, soja e caroço-de-algodão). No ano de 2006, a produção se concentrou nos estados do Piauí, São Paulo e Goiás, que responderam com 86,9% da produção nacional. Em 2007, a produção de biodiesel se concentrou nos estados de Goiás, Bahia, Ceará, Rio Grande do Sul, São Paulo e Piauí, que juntos produziram 84% do biodiesel (OSAKI; BATALHA, 2008).

2.2.3 Características do Biodiesel: vantagens e desvantagens

O biodiesel é um produto totalmente compatível com o diesel em praticamente todas as suas características, apresentando algumas vantagens e desvantagens em relação ao combustível fóssil como é mostrado no **Quadro 1**.

Quadro 1 – Algumas vantagens e desvantagens do biodiesel.

Vantagens	Desvantagens
✓ É uma fonte de energia renovável. Sua matéria-prima pode vir de uma grande variedade de oleaginosas. ✓ Sua obtenção e sua queima não contribuem para a emissão de CO₂ na atmosfera. ✓ Sua armazenagem é mais segura, pois o biodiesel possui um alto ponto de fulgor (ponto de inflamação). É necessária uma fonte de calor por volta de 150°C para explodir. ✓ O biodiesel é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor. ✓ Os motores funcionam normalmente, sem precisar de modificação, com misturas até 20% de biodiesel. ✓ Sua produção é mais barata do que a do petróleo, levando em consideração, os gastos com desenvolvimento de tecnologia e perfuração de poços	✓ Cristalização em baixas temperaturas, sua viscosidade aumenta bastante; ✓ Emissões altas de Óxido de Nitrogênio; ✓ Grande quantidade de glicerina obtida na sua produção; ✓ Possível desmatamento de florestas para plantação de oleaginosas; ✓ Mesmo sendo um biocombustível, ele emite uma pequena quantidade de CO₂; ✓ Alta no preço dos alimentos.

Fonte: (CARVALHO *et al.*, 2012).

2.2.4 Especificações do Biodiesel

No Brasil, o biodiesel é regulamentado, pela ANP. A determinação das características físico-químicas do biodiesel é feita mediante o emprego da norma brasileira NBR ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e das normas internacionais ASTM (American Society for Testing and Materials), CEN (Comité Européen de Normalisation) e ISO (International Organization for Standardization).

O **Quadro 2**, mostra as especificações do biodiesel puro (B100), segundo a Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, que é exigida para que o produto seja utilizado no mercado brasileiro, com os suas respectivas

características, limites de contaminantes e métodos que devem ser empregados no seu controle de qualidade.

Quadro 2 – Especificações do biodiesel (B100)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40° C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total	mg/kg	24	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764		EN 12662
Resíduo de Carbono	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN 3987
Enxofre total, máx.	% massa	50	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 14109 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetato	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19(*)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	Mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105 14106

Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 15344	6584	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100 g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP, 2014. (*): O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões.

2.2.5 Transesterificação

A transesterificação de triglicerídeos (**Figura 2**) é o método mais usado industrialmente na produção do biodiesel, consiste na sua alcoolização na presença de um catalizador, formando três moléculas de éster e uma de glicerol. Metanol, etanol, propanol, butanol, são adequados para esta reação (SILVA, 2013). No entanto, o metanol e o etanol são os mais usados, em consideração aos seus baixos custos e por possuírem cadeia curta, favorecendo a cinética da reação.

De acordo com Lucena (2004), o processo de transesterificação de óleos foi feito pela primeira vez em 1853, pelos cientistas E. Duffy e J Patrick, muitos anos antes de o motor diesel entrar em funcionamento. Os triglicerídeos (óleos e gorduras) após a transesterificação, além de apresentarem características semelhantes ao diesel de petróleo, dão origem ao biodiesel. Segundo Geris *et al.* (2007):

Este processo relativamente simples reduz a massa molecular para um terço em relação aos triacilglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade. A transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas, onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoxila (GERIS *et al.*, 2007).

Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base, enzimas ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária (GERIS *et al.*, 2007).

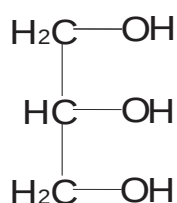
Entre os diversos tipos de catalisadores estudados para processo reacional de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e os ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos: sulfúrico, fosfórico, clorídrico, e organossulfônicos (SUAREZ *et al.*, 2007). Mais recentemente, vêm sendo estudados catalisadores sólidos ácidos de Lewis, tais como óxidos mistos de estanho, zinco e alumínio (OLIVEIRA *et al.*, 2008; CAVALCANTE, 2011).

Os processos por catalise básica requer óleos com baixos índices de acidez, pois quando possui altos teores de ácido graxo livres, formam sabões, além de consumir parte do catalisador durante sua formação, acabam também formando emulsões que dificulta a separação dos produtos (ésteres e glicerina) ao final da reação (MA *et al.*, 1998).

O mesmo problema ocorre quando há quantidade considerável de água no meio reacional, pois, este contaminante leva à formação de ácidos graxos livres pela hidrólise dos ésteres presentes (MA *et al.*, 1994; CAVALCANTE 2011). Inviabilizando o processo de obtenção do biodiesel em relação a rendimentos.

Além de ésteres metílicos, na transesterificação é formado o glicerol, um coproduto da reação, que possui alto valor comercial. Na **Figura 5** representa a sua estrutura molecular.

Figura 5 – Estrutura molecular do Glicerol



Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

O glicerol na sua forma pura apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio. Devido às suas características físicas e químicas e ao fato de ser inócuo, o glicerol puro apresenta diferentes aplicações na indústria de cosméticos, farmacêutica, detergentes, na fabricação de resinas e aditivos e na indústria de alimentos (APOLINÁRIO *et al.*, 2012).

Os ésteres metílicos e etílicos produzidos possuem características físico-químicas semelhantes às do diesel convencional, embora sem compostos de classes distintas, com a vantagem de serem menos poluentes, biodegradáveis, renováveis e não corrosivos (OLIVEIRA *et al.*, 2008; CAVALCANTE, 2011).

2.2.5.1 Vantagens e desvantagens no processo de transesterificação com metanol e com etanol

No Brasil o uso de etanol anidro, isento de água, é muito vantajoso, pois o mesmo é produzido em grande escala comercial para ser misturado à gasolina, sendo um combustível obtido da biomassa, e dessa forma, o processo torna-se totalmente independente do petróleo, promovendo a produção de um combustível completamente renovável (FERRARI *et al.*, 2005). Segundo Meirelles (2005):

Na produção de escala nacional, o etanol leva a vantagem, pois essa é uma fonte produzida em quantidades suficientes para suprir as necessidades, essa fonte é preferencial, vem a partir da cana de açúcar e a custos altamente competitivos, é disseminada em todo território nacional, além de haver vários estudos sobre este combustível no país, enquanto que o metanol além de ser tóxico precisa ser importado (MEIRELLES, 2005).

No ponto de vista ambiental o etanol também leva vantagem ao metanol, derivado do petróleo, no entanto é considerável que o metanol também pode ser obtido da biomassa renovável. De acordo com o Brasil Escola (2014):

O metanol pode ser obtido através da destilação destrutiva de madeiras, processamento da cana-de-açúcar ou por meio de gases de origem fóssil. Suas propriedades químicas são semelhantes ao etanol, porém, a toxicidade é bem superior. Sua fórmula é: CH_3OH . A tecnologia brasileira de produção de metanol alcançou bons resultados nas últimas duas décadas. A destilação do eucalipto é o principal processo utilizado, no qual o gás resultante é comprimido e, por catálise, origina o metanol. Porém, ainda há a necessidade de elaborar técnicas para reduzir os gastos durante a produção, além de aprimorar a distribuição do metanol para o mercado consumidor (BRASIL ESCOLA, 2014).

No **Quadro 3**, são destacadas as vantagens e desvantagens do tipo de álcool (metanol ou etanol) empregado no processo de transesterificação.

Quadro 3 – Vantagens e desvantagens no processo de transesterificação com metanol e com etanol

TRANSESTERIFICAÇÃO COM METANOL	
Vantagens	Desvantagens
✓ O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro ✓ O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol ✓ É mais reativo ✓ Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol ✓ Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade ✓ Os equipamentos de processo de planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica para uma mesma produtividade e mesma qualidade.	✓ Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil. ✓ É bastante tóxico ✓ Maior risco de incêndios (mais volátil). Chama invisível. ✓ Transporte é controlado pela polícia Federal, por se tratar de matéria-prima para extração de drogas ✓ Apesar de ser ociosa, a capacidade atual de produção brasileira de metanol só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional
TRANSESTERIFICAÇÃO COM ETANOL	
Vantagens	Desvantagens
✓ Produção alcooleira no Brasil já consolidada ✓ Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico ✓ Se for obtido a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável ✓ Gera ainda mais economia de divisas ✓ Menor risco de incêndios	✓ Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação ✓ Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua secagem requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos ✓ Os equipamentos de processo de planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma quantidade. ✓ Dependendo do preço de matérias-primas, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico.

Fonte: (COSTA et al. 2006; CAVALCANTE, 2011).

3 OBJETIVOS

3.1 GERAIS

- Obter biodiesel a partir de óleo de soja e de óleo de fritura, provenientes do refeitório do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) – *Campus Parnaíba* - PI, usando a reação de transesterificação por catalise básica;
- Verificar o biodiesel produzido de acordo com as especificações e os limites permitidos do biodiesel puro (B-100) nas legislações vigentes.

3.2 ESPECÍFICOS

- Produzir biodiesel através da reação de transesterificação metílica de óleo de fritura, a partir de catálise básica;
- Produzir biodiesel através da reação de transesterificação metílica do óleo de soja, a partir de catálise básica, nas mesmas condições;
- Analisar as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido utilizando o óleo de soja e o óleo de fritura;
- Comparar os resultados com as especificações e os limites permitidos do biodiesel puro (B100) das legislações vigentes como as dadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 OBTENÇÃO DO BIODIESEL EM LABORATÓRIO

Esse trabalho foi realizado no Laboratório de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) – *Campus* Parnaíba. Os biodieseis obtidos foram provenientes do óleo de fritura e do óleo de soja, coletados no refeitório do referido *campus*. Suas propriedades físico-químicas foram analisadas no laboratório de Biodiesel e Materiais da Universidade Federal do Piauí (UFPI) – *Campus* Ministro Petrônio Portella – Teresina – PI.

4.1.1 Materiais utilizados

- Erlenmeyer (500 mL)
- Suporte universal
- Agitador Magnético com chapa de aquecimento
- Termômetro
- Béquer (100 e 200 mL)
- Peneira
- Tecido de algodão para filtração
- Bagueta de vidro
- Funil de decantação (250 mL)
- Balança analítica
- Fita indicadora (Universal; pH 0-14)
- Proveta (500 mL).

4.1.2 Reagentes Utilizados

- Metanol p.A
- Hidróxido de Sódio (NaOH) p.A
- Óleo de fritura do refeitório do IFPI– *Campus Parnaíba*
- Óleo de soja refinado
- Ácido clorídrico (HCl) concentrado
- Água destilada
- Hidróxido de Amônio (NH₄OH) p.A.

4.2 PROCEDIMENTO

4.2.1 Mistura do metanol e do catalisador (NaOH) para a reação

Em um Béquer de 100 mL de capacidade, adicionou-se 2g de hidróxido de sódio (NaOH) já pesado previamente em 75mL de metanol com a ajuda de uma espátula e uma pipeta. Manteve-se o sistema em agitação até que o NaOH se dissolvesse completamente, havendo a formação de uma solução de hidróxido de sódio-metanol.

4.2.2 Reação de transesterificação

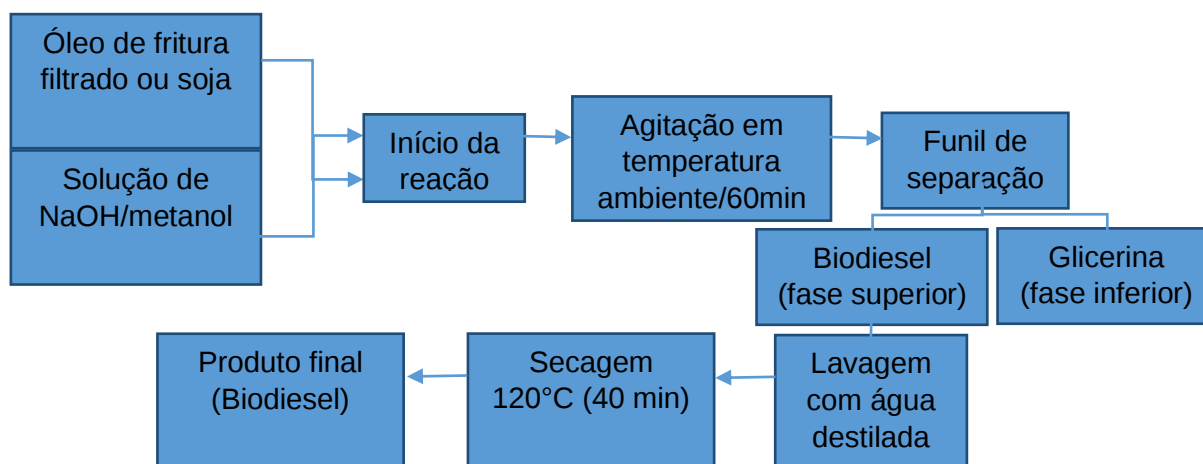
No Erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se 200g de óleo, em seguida adicionou-se lentamente ao meio reacional a solução de hidróxido de sódio-metanol previamente prepara mantendo o sistema sob agitação, usando um agitador magnético com uma barra magnética em temperatura ambiente aproximadamente a 30°C por 1 hora.

4.2.3 Processo de obtenção do biodiesel

Transferiu-se a mistura reacional para um funil de decantação de 250 mL e esperou-se até que as fases se separassem, fase inferior (glicerol), fase superior (biodiesel) em um período de 5 horas. Logo após, o glicerol foi descartado e o biodiesel foi lavado em temperatura ambiente repetidamente com água destilada com o auxílio de fitas indicadoras (Universal; pH 0-14) até o pH chegar aproximadamente 7.

O procedimento de lavagem foi realizado sempre descartando-se as fases aquosas neutralizando-as com Ácido Clorídrico (HCl) e Hidróxido de Amônio (NH₄OH) em local apropriado, tempo gasto para esse procedimento foi de 1 hora e 30 minutos aproximadamente. Para desfazer a emulsão formada, agitou-se lentamente a camada emulsificada com auxílio de um bastão de vidro. O excesso de água e metanol foram retirados por aquecimento a 120°C, por aproximadamente 40 minutos. Logo abaixo, o **Esquema 1** mostra o processo de obtenção do biodiesel.

Esquema 1 – Processo de obtenção do biodiesel.



Esse procedimento, foi repetido nas mesmas situações usando óleo de fritura e soja refinado (**Figura 7**), o diferencial foi com o óleo de fritura usado, que teve um pré-tratamento, como filtragem e lavagem com água destilada morna (**Figura 6**), ambos produtos tiveram aproximadamente o mesmo rendimento de ésteres (Biodiesel) aproximadamente 200 mL.

Figura 6 – Etapas do processo de obtenção do Biodiesel do óleo de fritura: (1) pré-tratamento óleo de fritura; (2) preparação da solução de hidróxido de sódio-metanol; (3) adição da solução de hidróxido de sódio-metanol ao óleo de fritura previamente filtrado; (4) início da reação; (5) separação das fases: biodiesel (superior) e glicerol (inferior); (6) lavagem; (7) secagem; (8) produto final (biodiesel).



Figura 7 – Etapas do processo de obtenção do Biodiesel do óleo de soja: (1) preparação e pesagem do óleo; (2) preparação da solução de hidróxido de sódio-metanol; (3) adição da solução de hidróxido de sódio-metanol ao óleo de soja; (4) início da reação; (5) separação das fases: biodiesel (superior) e glicerol (inferior); (6) lavagem; (7) secagem; (8) produto final (biodiesel).



4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA E ÓLEO DE SOJA

A caracterização físico-química do biodiesel metílico proveniente a partir dos óleos de fritura e soja foram feitas de acordo com as normas internacionais da *American Society for testing e Materials* (ASTM) e *Européen de Normalisation* (EN) e a norma brasileira Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR ABNT, conforme a resolução ANP Nº 45, de 25 de agosto de 2014.

4.3.1 Densidade a 20°C (g/cm)³

A densidade é uma propriedade importante e um alto valor pode ser indicativo para restringir a utilização de algum material como matéria-prima para a produção de biodiesel. (SANTOS, 2010).

A Densidade dos biodiesel obtidos foram determinadas através do método ASTM 4052 [Density and Relative Density of Liquid by Digital Density Meter]. Usando um decímetro automático Antor Paar DMA 4500 com água destilada para calibração.

4.3.2 Viscosidade cinemática a 40° C (mm²/s)

A viscosidade é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de fluidos destinados para a indústria. Os óleos usados como combustíveis têm na viscosidade uma das características fundamentais associadas ao processo da combustão. A viscosidade influi na capacidade dos bicos injetores para vaporizar o combustível e no processo de difusão do combustível no ar para assegurar a correta combustão (ABREU *et al*, 2011).

Para a análise da viscosidade utilizou-se um tubo viscosimétrico cinemático Cannon FensK 350 em banho térmico Kehler KV3000. Segundo a norma ASTM D445 [Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the calculation of Dynamic Viscosity)]. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento.

4.3.3 Índice de acidez (mg KOH/g)

Uma elevada acidez do biodiesel pode acelerar o desgaste do motor, e os sistemas de injeção, devido à corrosão. Pode também, levar a deterioração mais rápida do biodiesel. O monitoramento deste parâmetro no biodiesel é de grande importância também durante a estocagem, onde variação nos valores de acidez pode significar a presença de água e/ou degradação oxidativa (GASPARINI, 2009).

A análise de acidez foi realizada por volumetria de neutralização, usando como titulante a solução padronizada de hidróxido de sódio ($0,10093 \text{ mol L}^{-1}$). O ponto final desta titulação foi observado com auxílio da solução alcoólica de fenolftaleína, como indicador.

O cálculo do índice de acidez foi realizado segundo a **Equação 1**:

$$\text{índice de acidez (mg KOH/g)} = \text{IA} = \frac{V \times M \times 56,1}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

V = Volume da solução padronizada de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação da amostra, em mililitros; M = Concentração em mol L^{-1} da solução padronizada de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$); Massa molecular de KOH=56; m = massa da amostra (óleo), em gramas (CAVALCANTE, 2011).

4.3.4 Teor de éster (%)

Um dos parâmetros mais importantes na análise da qualidade do biodiesel é o teor de éster. O biodiesel propriamente dito são os ésteres alquílicos purificados, ou seja, para uma gasolina ser de alta qualidade, terá de ser composta apenas por octano, já um biodiesel de alta qualidade, terá de ser composto exclusivamente por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (GASPARINI, 2009).

Segundo Cavalcante (2011), quando maior o teor de éster melhor será a qualidade do biodiesel, pois a alta pureza do biodiesel promove uma combustão

mais limpa e eficiente, ou seja a atomização é quase completa, conseqüentemente o motor terá um melhor rendimento.

Essa análise foi baseada no método EN 14103 [Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents]. A quantificação de ésteres foi feita por um cromatógrafo a gás automático acoplado a um detector de ionização por chama (DIC ou FID em inglês) modelo GC-DIC QP 2010, marca Shimadzu.

4.4 ESPECTROSCÓPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros na região do infravermelho (IV) do biodiesel do óleo de fritura e soja, foram obtidos em pastilhas (janelas) de ZnSe a 45°C e tiveram como objetivo mostrar as vibrações moleculares dos principais grupos funcionais presentes em suas estruturas.

Esses espectros de IV foram realizados apenas para confirmar a reação de transesterificação. Utilizou-se para esse procedimento um espectrômetro de infravermelho NICOLET 6700 FT-IR da Thermo Scientific com acessório Smart ark. A faixa de frequência da radiação eletromagnética empregada nesses espectros foi de 4000-500 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ésteres metílicos (biodiesel) produzidos e analisados neste trabalho foram obtidos através da reação de transesterificação por rota metílica e catalise básica usando o NaOH.

Foram usados óleo de fritura e óleos de soja para a obtenção do biodiesel, as condições de produção foram as mesmas para ambos, após a obtenção foram caracterizados e comparados entre si e com os limites permitidos do Biodiesel (B100) dados ANP.

Os biodieseis tiveram aproximadamente 85% de rendimentos para o óleo de fritura usado e para o óleo de soja puro 90% nas condições empregadas nesse trabalho.

A qualidade do biodiesel foi analisada por meio de alguns parâmetros de caracterização, como mostrado na **Tabela 5**. Observou-se, que todas as propriedades físico-químicas analisadas estavam dentro dos limites permitidos pela resolução ANP Nº 45, de 25 de agosto de 2014, isso mostra que os ésteres (biodiesel) obtidos nesse trabalho apresentam uma boa estabilidade, qualificando o óleo de fritura e de soja como uma fonte de matriz energética com um grande potencial para sua utilização.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

As especificações dos biodieseis produzidos nesse trabalho foram caracterizados de acordo com as normas empregadas na Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da *American Society for testing e Materials* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN), conforme estipulado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

A **Tabela 5**, apresenta as análises realizadas para especificação dos biodieseis produzidos nesse trabalho.

Tabela 5 – Especificação do biodiesel (B100) analisados nesse trabalho

Propriedades	Limite ANP 08/2014	Métodos		
		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Viscosidade (mm^2s^{-1})	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Densidade (g/cm^3) ³	0,850- 0,900	7148	1298	EN ISO 3675
		14065	4052	EN ISO 12185
Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Teor de éster, min. (% em massa)	96,5	15342	---	EN 14103

Fonte: (Adaptação ANP, 2014).

5.1.2 Densidade a 20°C (g/cm^3)³

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LÔBO; FERREIRA, 2008).

A **Tabela 6**, apresenta os valores encontrados nesse trabalho, feito em triplicatas para a determinação de densidade em (g/cm^3)³ das amostras de biodiesel provenientes do óleo de fritura usado e óleo de soja.

Tabela 6 – Densidade para o óleo de fritura e de soja.

Propriedade	Óleo de fritura	Óleo de Soja	Biodiesel de Fritura	Biodiesel de Soja	Limite ANP 08/2014
Densidade (g/cm^3) ³	0,93	0,91	0,87	0,86	0,850- 0,900

Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

A massa específica das amostras apresentaram valores aceitáveis, tanto para o biodiesel de fritura 0,87 (g/cm^3)³ como para o de soja 0,86 (g/cm^3)³, o biodiesel de óleo de soja apresenta um valor menor de densidade em relação ao biodiesel de óleo de fritura, podendo ser devido a predominância de insaturações nas moléculas desse óleo.

É essencial conhecer a densidade de um combustível, pois é uma propriedade que afeta diretamente as características de desempenho do motor. Diversas destas características de performance como número de cetano e calor de combustão estão intimamente relacionadas à densidade (ALPTEKIN *et al.*, 2008).

A densidade do combustível, de uma maneira geral, influencia a partida e pressão da injeção, além da pulverização do combustível, de modo a interferir no desempenho do motor de combustão e na emissão de gases, pois altas densidades podem gerar fumaça negra e emissão excessiva de material particulado (BAHADUR *et al.*, 1995).

De acordo Lobô e Ferreira (2009), comparado com o diesel mineral, o biodiesel apresenta maior densidade. Dentre os padrões de qualidade apresentados, a norma ASTM não considera relevante a densidade do biodiesel como parâmetro de qualidade. Tanto para a resolução brasileira, como para a norma européia, os métodos de análise da densidade do biodiesel são os mesmos comumente aplicados aos derivados de petróleo.

5.1.1 Viscosidade cinemática a 40°C (mm²s⁻¹)

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação, como é o caso do óleo de mamona, com viscosidade que chega acima de 196 mm²/s⁻¹, dessa forma tendo influência no processo de queima na câmara de combustão do motor.

Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO; FERREIRA, 2008).

A **Tabela 7**, apresenta os valores encontrados para a determinação de viscosidade cinemática em mm²/s⁻¹ das amostras de biodiesel obtidos através das matérias-primas usadas, óleo de fritura e óleo de soja, esses, feitos em triplicatas.

Tabela 7 – Viscosidade cinemática para o óleo de fritura e de soja.

Propriedade	Óleo de fritura	Óleo de Soja	Biodiesel de Fritura	Biodiesel de Soja	Limite ANP 08/2014
Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	44,15	37,80	5,94	5,91	3,0-6,0

Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

As amostras do produto final (biodiesel) apresentaram valores aceitáveis de viscosidade cinemática, nas quais são baseadas na resolução ANP Nº 45, de 08/2014 da ANP. Essa é uma das propriedades que pode indicar a ocorrência da reação de transesterificação, pois a conversão de moléculas de triglicerídeos em mono-ésteres alquílicos (biodiesel) resulta no abaixamento da viscosidade.

O óleo de fritura apresentou uma viscosidade de 44, 15 mm²s⁻¹ enquanto que o óleo de soja 37,80 mm²s⁻¹, antes da reação de transesterificação, após a reação as amostras chegaram a 5,94 para o óleo de fritura e 5,91 para o óleo de soja, por tanto, é conveniente enfatizar que houve a conversão dessas moléculas em ésteres alquílicos.

Nesse trabalho encontrou valores maiores de viscosidade para o óleo de fritura, isso pode ser causado pelas altas densidades desse óleo usado, que é aumentado devido o processo de degradação durante a fritura ou até mesmo pelo tempo de reacional insuficiente.

5.1.3 Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)

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 água. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos (LÔBO; FERREIRA, 2008).

O índice de acidez máximo em (mg KOH/g) das amostras apresentaram valores dentro dos limites da ANP 08/2014, como mostra a **Tabela 8**, tanto para o biodiesel de fritura 0,47 mg KOH/g como para o de soja 0,42 mg KOH/g.

Tabela 8 – O índice de acidez máximo para o óleo de fritura e de soja.

Propriedade	Óleo de fritura	Óleo de Soja	Biodiesel de Fritura	Biodiesel de Soja	Limite ANP 08/2014
Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)	0,49	0,41	0,47	0,42	0,50

Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

Para se atingir um limite aceitável em biodiesel de fritura, é sempre complicado, pois durante o processo de fritura há um aumento de acidez, isso pode inviabilizar o processo de obtenção do biodiesel em relação ao rendimento.

Um índice de acidez mais expressivo no biodiesel de fritura é de se esperar, pois os processos por catalise básica requer óleo com baixos índices de acidez como é o caso do óleo de soja refinado usado nesse trabalho, no qual, o valor de acidez do biodiesel de soja encontrado mostrado na **Tabela 8** é mais baixo em relação ao de fritura. Esse resultado dentro do limite da ANP do óleo de fritura usado se deve pelo pré-tratamento, como filtragem e lavagem com água destilada morna antes da transesterificação.

5.1.4 Teor de éster, min. (% em massa)

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na ANP 08/2014, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% em massa, a ser determinada através do método cromatográfico EN ISO 14103.

A **Tabela 9**, apresenta o teor de éster máximo em (% em massa) das amostras obtidas nesse trabalho, apresentaram valores um pouco abaixo dos limites mínimos da ANP, tanto para o biodiesel de fritura 87,2% em massa, como para o de soja 90,3% em massa.

Tabela 9 – Teor de ésteres metílicos para o óleo de fritura e de soja.

Propriedade	Óleo de fritura	Óleo de Soja	Biodiesel de Fritura	Biodiesel de Soja	Limite ANP 08/2014
Teor de éster, min. (% em massa)	---	---	87,2	90,3	96,5

Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

Para resolver o baixo teor de ésteres, pode ser necessário o aumento do tempo de reação, podendo haver maiores rendimentos de ésteres alquílicos. O teor de ésteres indica o grau de pureza do biodiesel produzido e a eficiência do processo de produção usado. O baixo teor de ésteres pode ocasionar uma combustão ineficiente e carbonização dos cilindros (KRAUSE, 2008). Bons teores de ésteres podem favorecer a combustão do biocombustível, sua combustão é completa devido à oxigenação presente nos ésteres alquílicos.

Em seu estudo Cavalcante (2011), cita que o baixo teor de ésteres, pode estar relacionado com o tempo insuficiente para formação do metóxido na primeira etapa da síntese do biodiesel, que também pode ser ocasionado pela constante dielétrica do metanol ser relativamente baixa, e como consequência a dissociação do NaOH neste solvente é lenta, bem como a formação do metóxido. Como os teores de ésteres adquiridos nesse trabalho estão dentro dos seus limites, esse caso não se faz presente no procedimento utilizado.

5.2 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DE INFRAVERMELHO (IV) DO BIODIESEL DE FRITURA E BIODIESEL DE SOJA

A técnica de espectroscopia foi utilizada para a confirmação das absorções características dos grupos funcionais presentes nas moléculas do biodiesel, porém não sendo decisiva na caracterização das amostras de biodiesel, veio a contribuir, uma vez que não tem nenhum modo vibracional exclusivo do biodiesel.

A **Figura 8**, mostra o espectro na região do infravermelho para o biodiesel proveniente do óleo de fritura, apresenta algumas bandas de absorção, resultam respectivamente dos modos vibracionais de alguns grupos orgânicos presentes na amostra do biodiesel.

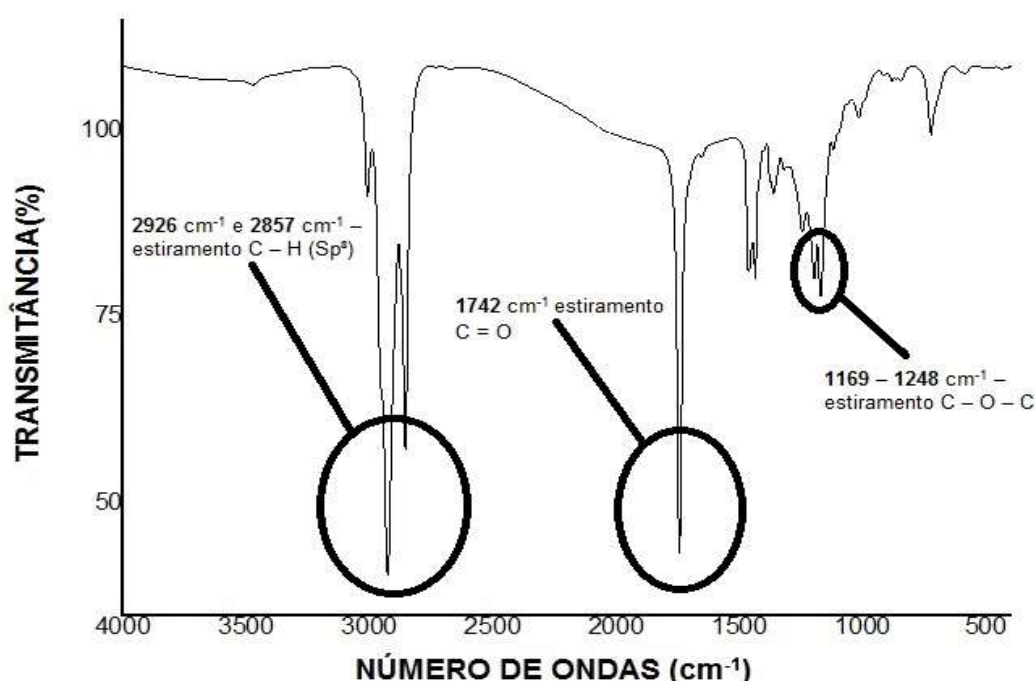
Segundo Silverstein *et al*, 2007; Cavalcante, 2011, os ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa apresentam um padrão com três bandas próximas de 1250 cm^{-1} e 1175 cm^{-1} de estiramento C—O—C, sendo a última mais intensa. A **Tabela 10** mostra os respectivos modos vibracionais do biodiesel do óleo de fritura encontrados na amostra analisada.

Tabela 10 – Caracterização dos picos provenientes do espectro do biodiesel de fritura

Identificação	Pico (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo de Vibração
1	2926	CH ₂	Estiramento assimétrico
2	2857	CH ₂	Estiramento simétrico
3	1742	C = O (éster)	Estiramento
4	1169	C-O-C	Estiramento assimétrico
5	1248	C-O-C	Estiramento simétrico

Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

Figura 8 – Espectro de infravermelho do biodiesel de óleo de fritura.



Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

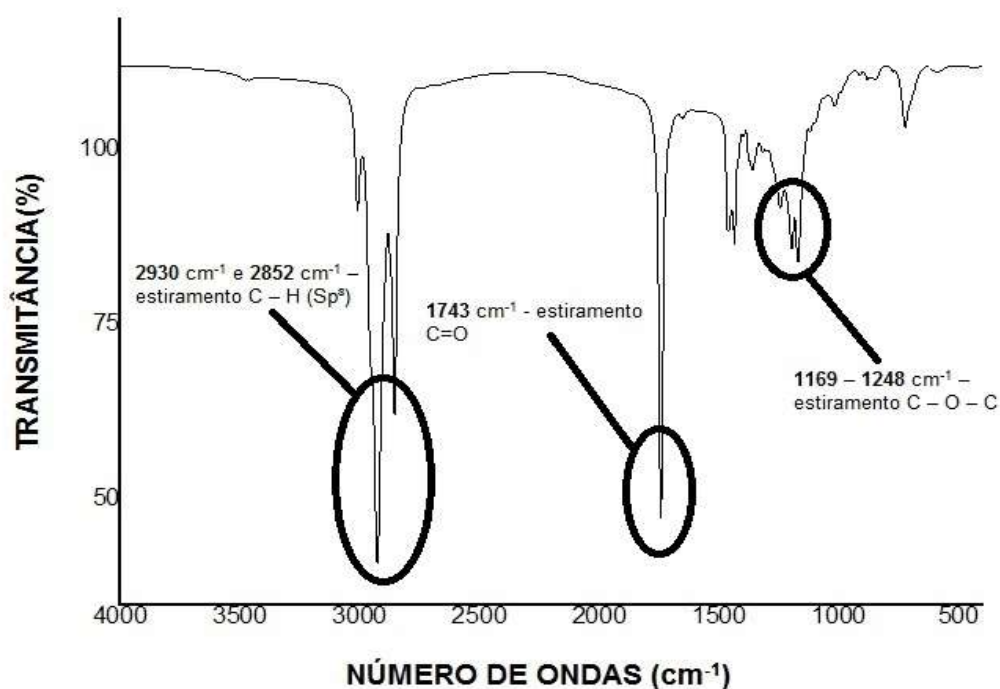
A **Figura 9**, mostra o espectro na região do infravermelho para o biodiesel proveniente do óleo de soja, há algumas bandas de absorção, resultam do estiramento assimétrico e simétrico de alguns grupos orgânicos presentes na amostra do biodiesel analisado.

Nas absorções 1248 cm⁻¹ e 1169 cm⁻¹ apresentam uma característica padrão para ésteres alquílicos com três bandas próximas de 1250 cm⁻¹ e 1175 cm⁻¹ de estiramento C—O—C, sendo a última mais intensa, como citado acima. A **Tabela 11** mostra os respectivos modos vibracionais do biodiesel do óleo de soja.

Tabela 11 – Caracterização dos picos provenientes do espectro do biodiesel de soja

Identificação	Pico (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo de Vibração
1	2930	CH ₂	Estiramento assimétrico
2	2852	CH ₂	Estiramento simétrico
3	1743	C = O (éster)	Estiramento
4	1169	C-O-C	Estiramento assimétrico
5	1248	C-O-C	Estiramento simétrico

Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

Figura 9 – Espectro de infravermelho do biodiesel de óleo de soja.

Fonte: (PESQUISA DIRETA, 2015).

6 CONCLUSÃO

Os resultados das amostras de biodiesel do óleo de fritura e óleo de soja indicaram boa estabilidade, e constatou-se que os parâmetros físico-químicos analisados, como viscosidade, densidade, índice de acidez, teor de éster, estão dentro dos limites da ANP 08/2014.

Esse conjunto de resultados confere as amostras de biodieséis obtidos nesse trabalho, um grande potencial para a sua utilização como biocombustível e qualificando essas matérias primas usadas, como uma importante matriz energética.

Em altos valores de acidez é provocado um aumento nas perdas de biodiesel, geralmente em óleos de fritura os índices de acidez sempre são altos, prejudicando a obtenção do biodiesel em relação a rendimentos. No entanto, nesse trabalho, o diferencial foi o biodiesel do óleo de fritura, alcançando valores dentro dos parâmetros da ANP. Portanto, conclui-se que isso deve-se ao pré-tratamento desse material antes da reação de transesterificação.

A produção de biodiesel do óleo de soja por rota metílica e catálise básica no laboratório foi satisfatória. Os valores de parâmetros físico-químicos da ANP encontrados para o biodiesel dessa matéria prima, alcançaram ótimos valores, no qual, já eram previstos, já que a transesterificação por catálise básica requer óleos com baixos valores de acidez, como é o caso do óleo de soja.

As análises espectroscópicas na região do infravermelho confirmaram a reação de transesterificação para as duas amostras de óleos utilizados nesse trabalho, o de fritura usado e o de soja, mostrando alguns estiramento assimétrico e simétrico característicos dos grupos de cadeias carbônicas dos ácidos graxos presentes no biodiesel, assim como algumas absorções, que apresentaram uma característica padrão para ésteres alquílicos com três bandas próximas de 1250 cm^{-1} e 1175 cm^{-1} .

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. L. B.; FILHO, D. M. E. S.; PEREIRA, R. G.; BALDNER, F. O.; BARBOSA, A. P. F.; RODRIGUES, C. R. C.; JÚNIOR, J. J. P. S.; SIQUEIRA, J. R. R. **Avaliação da viscosidade dinâmica de biodiesel – rota etílica – e outros óleos utilizando-se duas abordagens**. 2011. Disponível em: http://repositorios.inmetro.gov.br/bitstream/10926/1245/1/Abreu_2011.pdf. Acesso em 05 jan. 2015.
- ALPTEKIN, E., CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 248-256, 1995.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2014). Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. **Diário oficial da união**, Brasília, DF, 26 de agosto de 2014. Seção 1, p. 68.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2008). Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. **Diário oficial da união**, Brasília, DF, 20 mar. 2008. Seção 1, p. 37.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2011b). **Dados estatísticos mensais**. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em 20 nov. 2014.
- APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P. Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.
- ATKINS, Peter e JONES, Loretto. **Princípios de Química**; Bookman, Porto Alegre, 2001.
- BAHADUR, N. P., BOOCOOCK, D. G. B., KONAR, S. K. Liquid Hydrocarbons from Biodiesel – diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623–2630, 2008.
- BOTELHO, C. A. V. A. **Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura**. 2012. 131 f. Dissertação (Mestrado em

Energia) – Programa de Pós-graduação em energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BRANCO, Samuel Murgel; Eduardo, Murgel. **Poluição do Ar**, São Paulo: Editora Moderna, 2000.

BRASIL ESCOLA. **Metanol**. 2014. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/geografia/metanol.htm>. Acesso em: 23 dez. 2014.

BRASIL, MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Plano Nacional de Agroenergia**. 120 p. Brasília, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Anuário estatístico da agroenergia**. Brasília, DF: Mapa/ACS, 2009.

CÂMARA, G. M. S. (2006). **Biodiesel Brasil - estado atual da arte**. – Área de Plantas Oleaginosas e Agroenergia do Departamento de Produção Vegetal – USP/ESALQ. Piracicaba, 2006.

CAMPESTRE, Ind. e Com. de óleos vegetais Ltda. **Óleos vegetais**. Disponível em: http://www.campestre.com.br/oleos_vegetais.shtml. Acesso em 05 dez. de 2014.

CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 183-190, 2007.

CARVALHO, H. M.; RIBEIRO, A. B. Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 49-53, 2012.

CASTELLANELLI, C. A.; ROOS, C.; CASTELLANELLI, M.; ROSA, L. C. Análise ambiental e econômico do biodiesel obtido por meio do óleo de fritura usado em praças de pedágio. **Revista Gerenciais**, v. 06, n. 2, p. 165 - 173, 2007.

CAVALCANTE, A. N. **Caracterização química e físico-química de acessos de Orbignya speciosa e otimização para a produção de biodiesel**. 2011. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Coordenação do Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

CLEMENTS, D; KNOTHE, G.; PRUSZKO, R.; SHANKS, B.; VAN GERPEN, J. (2004). **Biodiesel Production Technology**. National Renewable Energy Laboratory – NREL, NREL/SR – 510-36244, 2004.

CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS. 2, 2011, Natal. ARAÚJO, M. K.; SELVAM, P.V.P.; SANTOS, P. H., SANTIAGO, S. **Síntese e análise econômica de produção de biodiesel a partir de matérias-primas regionais**. ABPG - Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás, Natal, 2011.

COSTA NETO, P.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. (2000). Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA, S. M. M. **Produção de biodiesel**. Dossiê técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006.

EMBRAPA, Agencia Emprapa de Informações Tecnológicas (AGEITEC). **Cartilha biodiesel**. 2007. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2014.

FELIZARDO, P.M. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. Relatório de estágio. Lisboa: IST, 2003.

FELLENBERG, G. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**. Editora EPU, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1980.

FERREIRA, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão de ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p 19-23, 2005.

FILHO, S. C. S. **Aproveitamento dos óleos de frituras do Município de Campinas para obtenção de biodiesel**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

GASPARINI, F. **Avaliação e Adaptação das Condições da EN 14103 para Qualificação de Ésteres em Biodieseis Etílicos puros de Soja, Babaçu, Palma e Sebo Bovino e em suas Misturas**. 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara – SP, 2009.

GERIS, Regina; SANTOS, Nádia; AMARAL, Bruno; MAIA, Isabelle; CASTRO, Vinícius; CARVALHO, Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**. vol. 30, Nº05. 1369-1373, 2007.

GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I. AL-WIDYAN, B.; ALI O, A. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. **Appl. Thermal Eng.**, v.23, p.285-293, 2003.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energias renováveis: um futuro sustentável. **Revista USP**, n. 72, p. 6-15, 2007.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2005. p.13-60. (Série Cadernos de Altos Estudos; n.1).

IBGE. **Censo 2010 População por município**. Disponível em: <www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/tabelas_pdf/total_populacao_tocantins.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2014.

KNOTHE, Gerhard, *et al*, **Manual do Biodiesel**, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. 130 f. Tese (Doutor em Química) - Departamento do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, N°. 6, 1596-1608, 2009.

LUCENA, T. K. **O biodiesel na matriz energética brasileira**. 2004. 80 f. (Monografia de Bacharelado) – Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat ancillary studies on transesterification from beef tallow. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 3768 – 3771, 1998.

MACEDO, I.; NOGUEIRA, L. A. H. (2004) Avaliação do biodiesel no Brasil. In: NAE (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República). **Biocombustíveis**. Cadernos NAE nº 2, Seção 1, Brasília: NAE, 2004.

MEIRELLES, F.S. (Presidente da Federação da Agricultura do Estado de São Paulo, Presidente do Serviço Nacional de Aprendizagem Rural e Vice-Presidente da Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil). **Etanol**. Brasília, 2005. Disponível em:

<http://www.faespsenar.com.br/faesp/pagina/exibe/assuntos/bioenergia/123-10>. Acesso em: 15 dez. 2014.

MORAIS, V. S.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P. Cor ASTM: um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 587-592, 2013.

MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia dos óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1998.

OLIVEIRA, F. C.C.; SUAREZ, P. A. Z; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 3 – 8, 2008.

ÓRGÃO DE PROPAGAÇÃO DA FUNDAÇÃO CEARENSE DE PESQUISA E CULTURA. Prof. Expedito José de Sá Parente, “O pioneiro do biodiesel”. **FCPCMIDIA**, v. 1, n. 6, p. 14- 18, 2012.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE – OMS. Tackling the global clean air challenge. Disponível em: http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2011/air_pollution_20110926/en/. Acesso em 05 jan. 2015.

OZAKI, M. e BATALHA, M.D., “**Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio**”, XLVI Congresso SOBER “Estrutura, Evolução e Dinâmica dos Sistemas Agroalimentares e Cadeias Agroindustriais”, 2008.

PARENTE, E. J. S. (2003). **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. 68 p. Fortaleza. Tecbio,2003.

PETROBRAS. **Produção de biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/producao-de-biocombustiveis/>. Acesso em 28 dez. 2014.

PINHEIRO, B. F. S.; BALDEZ, I. S.; MAIA, S. G. Biodiesel: uma nova fonte de energia obtida pela reciclagem de óleos residuais. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 417-426, 2010.

QUERCUS - ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE CONSERVAÇÃO DA NATUREZA **Centro de Informação de Resíduos – Estratégia para gestão de óleos alimentares usados**. Portugal, 2012.

RESOLUÇÃO DA ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis N° 042 de 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. DOU 19.4.2005.

SANIBAL, E. A.; MANCINI-FILHO, J.; Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. Food Ingredients. South Am. P. 48-54, 2002. Disponível em: <http://hygeia.fsp.usp.br/~eatorres/gradu/frituras.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2014.

SANTOS JÚNIOR, J. R. **Biodiesel, processo de produção e controle de qualidade**. Teresina: [s. n], 2008.

SANTOS, A. G. D. **Caracterização química e físico-química de acessos de Orbignya speciosa e otimização para a produção de biodiesel**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – UFRN, Natal, RN 2010.

SEBRAE, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Cartilha biodiesel**. 2007. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2014.

SILVA, P. R. F.; FREITAS T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843 – 851, 2008.

SILVA, R. A. **Estudo da Transesterificação de óleo de soja, residual de fritura e linhaça visando a obtenção de parâmetros a serem aplicados na automação de planta piloto**. 2013. 45 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-graduação em ciências dos materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectroscópica de compostos orgânicos**, 7 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007. SOLOMONS G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. WOLF, C. R. Transformações de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667- 676, 2007.

UTLU, Z.; KOÇAK, M. S. The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. **Renewable Energy**, v. 33, n. 8, p. 1936-1941, 2008.

ANEXOS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014

A DIRETORA-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, no uso das atribuições legais, tendo em vista as disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, e suas alterações, e com base na Resolução de Diretoria nº 854, de 13 de agosto de 2014;

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 a atribuição da ANP em 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:

Seção I

Das Disposições Preliminares

Art. 1º Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 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. Fica vedada a comercialização de biodiesel que não se enquadre na especificação contida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução.

Seção II

Das Definições

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, definem-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, parte integrante desta Resolução.

II - Óleo diesel A: combustível de uso rodoviário e não rodoviário, destinado a veículos e equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural, sem adição de biodiesel.

III - Óleo diesel B: óleo diesel A que contém biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

IV - Óleo diesel BX: óleo diesel A que contém biodiesel no teor superior ao estabelecido pela legislação vigente em proporção definida (X%) quando autorizado o uso específico ou experimental conforme regulamentação da ANP.

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 ao exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, biocombustíveis e outros combustíveis automotivos especificados ou autorizados pela ANP.

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 06, de 05 de fevereiro de 2014, ou outra que venha substituí-la, com informação(ões) e resultado(s) do(s) ensaio(s) realizado(s), conforme Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

XIV - Certificado da Qualidade: documento da qualidade emitido por Produtor, Adquirente e Importador que comprove o atendimento do produto comercializado à especificação da ANP, com todos os requisitos constantes do Artigo 5º, § 6º, 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, para realização de atividades de controle da qualidade na importação e exportação de derivados de petróleo, e biocombustíveis, de adição de marcador aos Produtos de Marcação Compulsória (PMC) indicados pela ANP, e de adição de corante ao etanol anidro combustível, conforme legislação vigente.

XVII - Aditivo: produto que contém componentes ativos, com ou sem fluido carreador ou diluente, que confere aos combustíveis propriedades benéficas ou que oferece ao veículo algum tipo de benefício, destinado a ser adicionado ao combustível em concentração que não exceda a 5.000 µL/L (0,5 % v/v);

XVIII - Componente ativo: composto químico ou combinação de compostos químicos responsável pelas propriedades benéficas do aditivo.

XIX - Diluente: veículo no qual o componente ativo do aditivo é diluído, com a finalidade de facilitar sua mistura com o combustível ou seu bombeamento e movimentação.

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

Seção III

Da Comercialização

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Distribuidores, Refinarias, Adquirentes, 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 vedada a comercialização de biodiesel pelo Produtor ou Refinaria ou Adquirente ou Distribuidor ou Importador para Revendedor ou Transportador-Revendedor-Retalhista.

Art. 4º O Distribuidor e o Adquirente deverão 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 à ANP por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://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.

Seção IV

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, 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 06, de 05 de fevereiro de 2014, ou outra que venha a substituí-la.

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

§ 4º Caso o produto não seja comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, a partir da data de certificação constante do Certificado da Qualidade, a característica massa específica a 20 °C deverá ser novamente analisada:

I - Se a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 °C do Certificado da Qualidade for inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C.

II - Se a diferença for 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, 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, parte integrante desta Resolução;

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

III - a data de produção do biodiesel;

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

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

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

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

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

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

VIII - indicação do laboratório cadastrado na ANP responsável por cada ensaio efetuado e da identificação de cada Boletim de Análise utilizado para compor o respectivo Certificado da Qualidade.

§ 7º Em qualquer situação, o Boletim de Análise deverá ser emitido por laboratório cadastrado conforme as regras estabelecidas na Resolução ANP nº 06 de 05 de fevereiro de 2014, 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, efetuada 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.

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 cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, com batoque e tampa plástica.

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

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

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

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

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

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

§ 1º O Adquirente só deverá enviar as informações citadas no caput deste artigo no caso em que este armazenar o produto em instalação própria ou por ele contratado. No caso em que o produto adquirido pelo Adquirente ficar armazenado em instalação do produtor de biodiesel, a certificação deverá ser feita pelo Produtor.

§ 2º Os agentes citados no caput deste artigo deverão enviar os dados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP <http://www.anp.gov.br>.

§ 3º Quando não houver comercialização de biodiesel em um determinado mês, o Produtor e o Adquirente deverão obrigatoriamente comunicar à ANP por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio <http://www.anp.gov.br>.

§ 4º 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.

Seção V

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, parte constante desta Resolução.

Seção VI

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

Art. 12. Fica revogada a Resolução ANP nº 14 de 11 de maio de 2012.

MAGDA MARIA DE REGINA CHAMBRIARD

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2014

1. Objetivo

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

2. Normas Aplicáveis

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

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

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

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

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa

NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

2.2. Métodos ASTM

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

D2.3. Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method

EN 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN 16294	Petroleum Products And Fat And Oil Derivatives - Determination of Phosphorus Content In Fatty Acid Methyl Esters (Fame) - Optical Emission Spectral Analysis With Inductively Coupled Plasma (ICP OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	ASTM D	EN/ISO
			ABNT NBR		
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)

Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diácilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triácilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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