



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO

CARACTERIZAÇÃO DE BODIESEL ETÍLICO DE PINHÃO-MANSO E SEBO
BOVINO


ERISSANDRO DOS SANTOS SILVA

CUITÉ-PB

2012

ERISSANDRO DOS SANTOS SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DE BODIESEL ETÍLICO DE PINHÃO-MANSO E SEBO
BOVINO**



**Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura
em Química da Universidade Federal de Campina
Grande, como forma de obtenção do Grau de
Licenciado em Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria da Conceição

CUITÉ-PB

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

S586c Silva, Erissandro dos Santos.

Caracterização de biodiesel etílico de pinhão-manso e sebo bovino. / Erissandro dos Santos Silva – Cuité: CES, 2012.

59 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2012.

Orientadora: Dra. Marta Maria da Conceição.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Pinhão-manso. 4. Sebo bovino. I. Título.

CDU 546.40

**CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE PINHÃO-MANSO E SEBO
BOVINO**

**Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura
em Química da Universidade Federal de Campina
Grande para obtenção do Grau de Licenciado em
Química.**

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Marta Maria da Conceição
Orientadora / UFCG / CES

Prof^a. Dra. Denise Domingos da Silva
Examinadora / UFCG / CES

Prof^a. Dra. Cláudia Patrícia F. Santos
Examinadora / UFCG / CES

DEDICATÓRIA

Ao meu maravilhoso e grandioso Deus, pois nada disso seria possível sem a sua permissão. Aos meus pais, Maria Margarida dos Santos Silva e José Orlando Santos, os quais me deram a educação familiar e me ensinaram a dar os meus primeiros passos. Aos meus irmãos, aos meus sobrinhos, aos meus amigos e a todos que me apoiaram nessa conquista.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me fortalecido nos momentos difíceis e por me ensinar a vencer a batalha;

Aos meus pais, aos meus irmãos e minhas irmãs, aos meus sobrinhos e minha sobrinha, por contribuírem comigo nos momentos que mais precisei;

Aos meus amigos de turma, pois eles fizeram parte desta conquista;

A todos os professores do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), do Centro de Educação e Saúde (CES), os quais me apoiaram durante o curso e me ensinaram a construir conhecimentos;

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB);

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa concedida;

Eu agradeço especialmente a minha orientadora Professora Dr^a Marta Maria da Conceição por ter acreditado no meu trabalho, por ter participado juntamente comigo da construção dessa monografia, por ter me orientado de forma sincera e por fazer parte da minha história de vida.

Obrigado a todos!

RESUMO

A necessidade de reduzir a emissão de gases poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis e de encontrar fontes de energia renováveis coloca os biocombustíveis em situação de destaque no que diz respeito à substituição dos combustíveis derivados do petróleo. O biodiesel pode ser produzido a partir de vários tipos de matérias-primas, destacando-se o óleo de soja, algodão, girassol, dendê e gordura animal. Os biodieseis de pinhão-manso e sebo bovino foram obtidos pela reação de transesterificação, utilizando catalisador preparado com 1,0 e 1,5% de hidróxido de potássio, respectivamente, dissolvido no álcool etílico, na razão molar de 1:9 óleo/álcool. O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização dos biodieseis de pinhão-manso e sebo bovino, obtidos por transesterificação etílica, utilizando para isso técnicas cromatográficas, espectroscópicas, termogravimétricas e propriedades especificadas nas normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Os valores de índice de acidez, viscosidade e densidade dos biodieseis de pinhão-manso e sebo bovino apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico N° 04/2012 da ANP. A cromatografia em fase gasosa indicou que o teor de ésteres do biodiesel de pinhão-manso (98,97%) foi maior que o limite especificado pela ANP, enquanto que o teor de ésteres do biodiesel de sebo bovino (90,15%) foi menor. Os dados termogravimétricos indicaram que o biodiesel de sebo bovino foi mais estável do que o de pinhão-manso, pois possui em sua composição um elevado teor de ésteres saturados.

Palavras-chave: Biodiesel. Transesterificação. Pinhão-manso. Sebo bovino.

ABSTRACT

The need to reduce greenhouse gas emissions from burning fossil fuels and finding renewable energy sources puts biofuels in a prominent position with respect to the replacement of petroleum-derived fuels. Biodiesel may be produced from various raw materials, especially soybean oil, cotton, sunflower, palm oil and animal fat. The biodiesel from jatropha and tallow were obtained by the transesterification reaction, using catalyst prepared with 1,0 and 1,5% of potassium hydroxide, respectively, dissolved in ethanol, 1:9 molar ratio oil / alcohol. The aim of this work was the characterization of biodiesel from jatropha and beef tallow, obtained by transesterification alcoholic, using chromatographic techniques, spectroscopic, and thermogravimetric properties specified in the rules of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). The index values of acidity, viscosity and density of biodiesels jatropha and tallow were within the limits set by the Technical Regulation N ° 04/2012 of ANP. The gas chromatography indicated that the ester content of biodiesel from jatropha (98.97%) was higher than the limit specified by the ANP, while the ester content of biodiesel from tallow (90.15%) was lower. The TG data indicated that biodiesel from beef tallow was more stable than that of jatropha because it has in its composition a high content of saturated esters.

Keywords: Biodiesel. Transesterification. Jatropha Curcas L. Beef tallow.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	18
Figura 2 - Plantação de pinhão-manso no município de Cuité-PB.....	19
Figura 3 - Sebo bovino a temperatura ambiente (a) e a 50 °C (b).....	20
Figura 4 - Reação de transesterificação.....	23
Figura 5 - Etapas da reação de transesterificação.....	24
Figura 6 - Sementes de pinhão-manso com cascas (a) e descascadas (b).....	25
Figura 7 - Lavagem do sebo (a) e sebo cortado em pequenos pedaços (b).....	26
Figura 8 - Fluxograma do processo de produção do biodiesel etílico.....	28
Figura 9 - Prensa hidráulica.....	32
Figura 10 - Índice de acidez.....	33
Figura 11 - Degomagem (a) e decantação do óleo degomado (b).....	34
Figura 12 - Neutralização (a) e decantação do óleo neutralizado (b).....	35
Figura 13 - Derretimento do sebo.....	35
Figura 14 - Reação de transesterificação.....	36
Figura 15 - Separação das fases.....	37
Figura 16 - Lavagem do biodiesel.....	37
Figura 17 - Reação de transesterificação.....	38
Figura 18 - Separação das fases.....	39
Figura 19 - Lavagem do biodiesel.....	39
Figura 20 - Espectro infravermelho do óleo e biodiesel de pinhão-manso.....	43
Figura 21 - Espectro infravermelho do sebo e biodiesel de sebo.....	43
Figura 22 - Curvas TG do óleo e biodiesel de pinhão-manso.....	45
Figura 23 - Curvas TG do sebo bovino e biodiesel de sebo.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do óleo de pinhão-manso.....	19
Tabela 2 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino.....	21
Tabela 3 - Índice de acidez do óleo de pinhão-manso.....	33
Tabela 4 - Análises físico-químicas dos biodieseis.....	40
Tabela 5 - Composição de ácidos graxos do óleo de pinhão-manso.....	41
Tabela 6 - Composição de ésteres do biodiesel de pinhão-manso.....	41
Tabela 7 - Composição de ácidos graxos de sebo.....	42
Tabela 8 - Composição de ésteres do biodiesel de sebo.....	42
Tabela 9 - Dados termogravimétricos das amostras.....	44

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	10
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. Objetivo geral.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1. Breve histórico do biodiesel no mundo e no Brasil.....	16
3.2. Biodiesel.....	17
3.3. Principais matérias-primas para produção de biodiesel.....	17
3.3.1. Matérias-primas.....	18
3.3.1.1. Pinhão-manso.....	18
3.3.1.2. Sebo bovino.....	20
3.4. Métodos de obtenção do biodiesel.....	22
3.4.1. Obtenção do biodiesel por transesterificação.....	22
4. METODOLOGIA.....	25
4.1. Preparação da matéria-prima.....	25
4.1.1. Sementes de pinhão-manso.....	25
4.1.2. Sebo bovino.....	25
4.2. Caracterização da matéria-prima.....	26
4.2.1. Caracterização do óleo de pinhão-manso.....	26
4.2.1.1. Índice de acidez.....	26
4.2.1.2. Degomagem.....	27
4.2.1.3. Neutralização.....	27
4.2.2. Caracterização do sebo bovino.....	28
4.3. Síntese do biodiesel.....	28
4.4. Rendimento do biodiesel.....	29

4.5. Caracterização do biodiesel.....	29
4.5.1. Análises físico-químicas.....	29
4.5.1.1. Análise de densidade.....	29
4.5.1.2. Viscosidade cinemática.....	30
4.5.2. Cromatografia em Fase Gasosa.....	30
4.5.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	30
4.5.4. Análise termogravimétrica.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1. Caracterização do óleo de pinhão-manso.....	32
5.1.1. Índice de acidez.....	33
5.1.2. Degomagem.....	34
5.1.3. Neutralização.....	34
5.2. Caracterização do sebo bovino.....	35
5.2.1. Índice de acidez.....	36
5.3. Síntese do biodiesel.....	36
5.3.1. Obtenção do biodiesel a partir do pinhão-manso.....	36
5.3.2. Obtenção do biodiesel a partir do sebo.....	38
5.4. Análises físico-químicas dos biodieseis de pinhão-manso e sebo.....	40
5.5. Cromatografia em Fase Gasosa.....	40
5.5.1. Análise cromatográfica do óleo e biodiesel de pinhão-manso.....	39
5.5.2. Análise cromatográfica do sebo e biodiesel de sebo.....	41
5.6. Análise espectroscópica do óleo de pinhão-manso, sebo e biodieseis.....	42
5.7. Análise termogravimétrica do óleo de pinhão-manso, sebo e biodieseis.....	44
6. CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS.....	48
ANEXO.....	53

1. INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis libera para o meio ambiente taxas elevadas de dióxido de carbono (CO₂), que é considerado como sendo um dos principais gases responsáveis pelo aquecimento global. As estimativas apresentadas por Roeckner et al. (2010) indicam que em 2050 a concentração atmosférica de CO₂ poderá chegar a 530 ppm, provocando um aumento de 2 °C na temperatura do planeta.

O fato de o petróleo ser uma fonte de energia não renovável é outra questão preocupante, pois o acelerado consumo de combustíveis fósseis, principalmente pelo o setor de transportes, vem provocando o esgotamento das reservas de petróleo, aumentando assim a necessidade de se encontrar alternativas energéticas renováveis.

A urgência de se encontrar combustíveis menos poluentes e que possam substituir de forma parcial ou total os combustíveis fósseis vem colocando os biocombustíveis em grande destaque no contexto atual. Entre os biocombustíveis destacados atualmente se encontra o biodiesel, o qual é empregado na substituição do diesel, podendo ser produzido por vários métodos, sendo a transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal o mais viável e utilizado industrialmente.

Segundo Ramos, Nascimento & Silva (2010) o biodiesel leva vantagens para os combustíveis fósseis por que é proveniente de fontes renováveis, reduz significativamente as emissões de gases poluentes, e pode ser produzido por meio de vários tipos de matérias-primas, destacando-se os óleos de soja, girassol, dendê, mamona, palma, babaçu, algodão e a gordura animal.

Fazendo uma comparação entre o biodiesel e o diesel Teixeira & Taouil (2010) argumentam que o biodiesel é um combustível biodegradável, apresenta excelente lubrificidade, possui características físico-químicas semelhantes as do diesel e pode ser utilizado puro ou misturado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de grandes adaptações.

Além disso, a produção de biodiesel contribui também para a inclusão social de milhares de famílias através da geração de emprego e renda no campo e nas cidades. A presidenta Rousef (2012) elogiou em seu programa de rádio “conversa com a presidenta” o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) por promover a inclusão social de milhares de agricultores e, mencionou ainda, que de acordo as estimativas indicadas em

vários estudos o setor de biodiesel poderá gerar até 2020 aproximadamente 4,7 milhões de empregos.

O biodiesel foi introduzido na matriz energética por meio da criação da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que além de tornar a comercialização do biodiesel obrigatória no Brasil, determinou também uma adição inicial de 2% (B2) de biodiesel no diesel e estabeleceu uma adição de 5% (B5) até o ano de 2013.

Uma das matérias-primas estudadas neste trabalho foi o pinhão-manso. Diferentemente da soja, que é atualmente a matéria-prima mais utilizada no Brasil para produção de biodiesel, o pinhão-manso é resistente a climas secos, não é comestível e seu ciclo produtivo pode chegar a 40 anos.

Outra matéria-prima estudada nesta pesquisa foi o sebo bovino, o qual é bastante viável para a produção de biodiesel, pois o rebanho de bovinos do Brasil é considerado como sendo o segundo maior do mundo e, além disso, será uma forma de reaproveitá-lo e evitar que o mesmo seja descartado no meio ambiente como um resíduo, poluindo o solo e os rios.

Portanto, a necessidade de se produzir combustíveis provenientes de matérias-primas renováveis e menos poluentes, o contínuo aumento do preço do petróleo, a importância de diversificar a matriz energética do país, a possibilidade de promover a inclusão social de milhares de famílias e o fato do biodiesel ser um combustível alternativo para substituir de forma parcial ou total o diesel indica a relevância deste estudo para a sociedade.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar os biodieseis obtidos a partir do óleo de pinhão-manso e sebo bovino através de algumas propriedades físico-químicas e de técnicas cromatográficas, espectroscópicas e termogravimétricas, de acordo com os parâmetros especificados nas normas do Regulamento Técnico N° 04/2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Avaliar as propriedades dos biodieseis etílicos de pinhão-manso e sebo bovino.

2.2. Específicos

- Extrair o óleo de pinhão-manso e realizar pré-tratamento do sebo bovino;
- Caracterizar o óleo de pinhão-manso e sebo bovino;
- Sintetizar os biodieseis pela transesterificação etílica;
- Determinar algumas propriedades físico-químicas dos biodieseis de acordo com as normas da ANP;
- Caracterizar os biodieseis por técnicas cromatográficas e espectroscópicas;
- Avaliar a estabilidade térmica dos biodieseis.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Breve histórico do biodiesel no mundo e no Brasil

Os óleos vegetais começaram a serem investigados como combustível para motores do ciclo diesel no final do século XIX. No ano de 1900, durante a exposição de Paris, a companhia Otto usou um pequeno motor do ciclo diesel para demonstrar o seu funcionamento com óleo de amendoim, constatando-se durante a experiência que o motor do ciclo diesel inventado pelo engenheiro alemão Rudolf Diesel opera de forma satisfatória com óleos vegetais (KNOTHE et al., 2006).

Os resultados divulgados pelos cientistas do Intergovernmental Panel on Climatic Changes (IPCC) sobre as alterações climáticas decorrentes das emissões de gases estufa e as crises do petróleo das décadas de 70 e 80 do século XX incentivaram a busca por alternativas energéticas renováveis, menos poluentes e a procura por uma maior diversidade de matérias-primas (PINHEIRO, BALDEZ & MAIA, 2010).

A criação do Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos – Pro-óleo, em 1980, foi uma das primeiras e das mais importantes experiências institucionais com biodiesel no Brasil. Substituir até 30% do diesel pelo biodiesel era a meta do programa, o qual após alguns anos foi abandonado (FLEXOR et al., 2011).

Além de ter como foco promover a inclusão social e o desenvolvimento regional através da geração de emprego e renda a partir da produção de biodiesel, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, em concordância com a Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, tornou obrigatória a comercialização do biodiesel a partir de 2008 e a adição de 5% (B5) do biodiesel no diesel até 2013 (OSAKI & BATALHA, 2011).

3.2. Biodiesel

A Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 define o biodiesel como um: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil”.

O biodiesel é uma mistura de ésteres provenientes da reação de óleos vegetais ou gorduras animais, constituídos basicamente por três cadeias de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol, chamados de triglicerídeos ou triacilglicerídeos, com álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, catalisados por bases ou ácidos, principalmente hidróxido de sódio ou potássio e ácido sulfúrico (SOUSA & RIBEIRO, 2012).

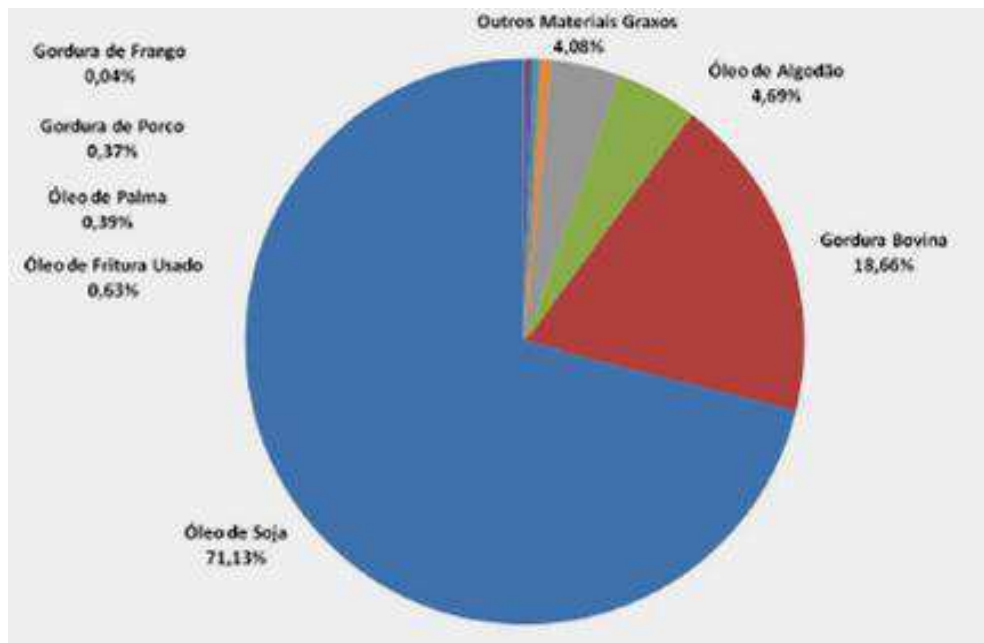
3.3. Principais matérias-primas para produção de biodiesel

O Brasil possui um território bastante extenso e existem diversos tipos de matérias-primas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel no país. De acordo com o Boletim Mensal de Biodiesel divulgado em janeiro de 2012 pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, existem atualmente no Brasil 65 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 18.050,25 m³/dia.

Moura (2008) relata que os óleos vegetais e a gordura animal são as matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, destacando também que os óleos e gorduras são constituídos basicamente por triacilglicerídeos, ácidos graxos e ésteres de glicerol.

A Figura 1 indica os percentuais das matérias-primas mais utilizadas no Brasil para produção de biodiesel referente a dezembro de 2011, os quais foram divulgados pelo Boletim Mensal de Biodiesel da ANP (2012), podendo-se constatar que a soja, com um percentual de 71,13%, é a principal matéria-prima usada para produzir biodiesel no país.

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel



Fonte: Boletim Mensal de Biodiesel, ANP (2012)

A soja e as demais oleaginosas convencionais apresentam um rendimento em óleo por hectare baixo, se comparadas, por exemplo, com o pinhão-manso. O rendimento em óleo das espécies oleaginosas convencionais, como soja, girassol, algodão, amendoim e canola vão de 500 a 1500 kg /ha, enquanto que o rendimento em óleo do pinhão-manso pode chegar a 4000 kg/ha (LAVIOLA & DIAS, 2008).

3.3.1. Matérias-primas

O pinhão-manso e o sebo bovino foram as matérias-primas estudadas neste trabalho, as quais são descritas nos tópicos a seguir.

3.3.1.1. Pinhão-manso

O pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.), pertencente à família das Euforbiáceas, a mesma da mamona e da mandioca (Figura 2), é uma planta que se adapta facilmente à seca e pouco susceptível a pragas e doenças. Penha et al. (2009) destaca que o pinhão-manso pode ser cultivado em regiões de solos pouco férteis e de clima desfavorável.

Figura 2 - Plantação de pinhão-manso no município de Cuité-PB

Fonte: Dados da Pesquisa

Dentre as vantagens do pinhão-manso citam-se: o longo ciclo produtivo, podendo chegar a 40 anos; cultura capaz de se desenvolver nas pequenas propriedades e com mão-de-obra familiar (PEREIRA, MENDES & COELHO 2009).

O pinhão-manso pode atingir uma altura de até cinco metros e a sua produtividade depende do método de cultivo da região, dos tratos culturais, da fertilidade do solo e da regularidade pluviométrica (DRUMOND et al., 2010). Este mesmo autor afirma que vários estudiosos apontam que o pinhão-manso pode ser nativo da América Central.

Os principais ácidos graxos encontrados na composição do óleo de pinhão-manso são palmítico, oléico e linoléico, sendo o oléico e o linoléico os ácidos predominantes (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição química do óleo de pinhão-manso

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	PERCENTUAL (%)
Palmítico	(C16:0)	14,1
Esteárico	(C18:0)	2,4
Oléico	(C18:1)	43,0
Linoléico	(C18:2)	39,6
Linolênico	(C18:3)	0,7

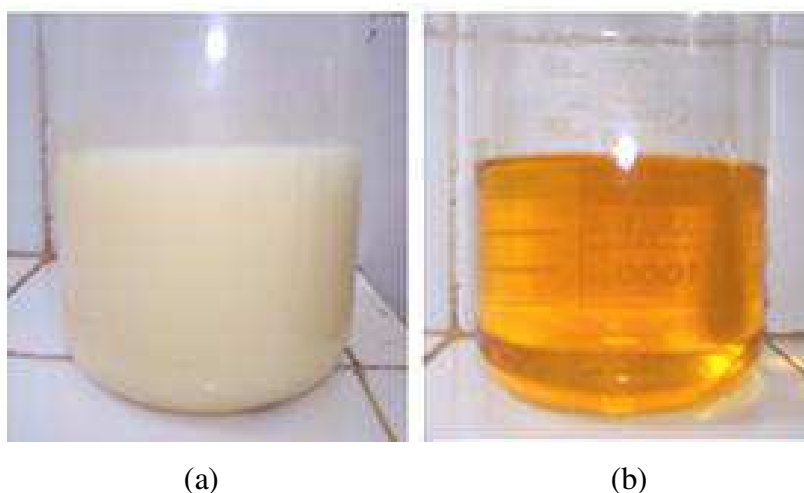
Fonte: OLIVEIRA (2010)

3.3.1.2. Sebo bovino

As gorduras animais são bastante propícias para produção de biodiesel por possuírem uma estrutura química semelhante a dos óleos vegetais, diferenciando-se nos tipos de ácidos graxos ligados ao glicerol.

Dentre as matérias-primas gordurosas que apresentam um potencial significativo para produção de biodiesel se encontra o sebo bovino, que é um resíduo gorduroso que se apresenta no estado sólido à temperatura ambiente, pois possui em sua composição percentual um alto nível de ácidos graxos saturados (Figura 3).

Figura 3 - Sebo bovino a temperatura ambiente (a) e a 50 °C (b)



Fonte: MOURA (2008)

O sebo bovino é atualmente a segunda matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel. De acordo com o Anuário da Pecuária Brasileira 2010 (ANUALPEC) a produção brasileira de sebo bovino é em torno de 950 mil toneladas por ano.

A composição química da matéria-prima é um fator que exerce forte influência nas propriedades oxidativas e fluidodinâmicas do biodiesel. Devido ao elevado teor de ácidos graxos saturados presentes na composição química do sebo bovino, o biodiesel produzido a partir do mesmo apresenta propriedades oxidativas melhores, mas possui desvantagens quanto às propriedades fluidodinâmicas.

Moraes (2008) destaca que a elevada quantidade de ácidos graxos saturados presentes no sebo bovino facilita a precipitação do biodiesel a baixas temperaturas, aumenta o ponto de entupimento e dificulta o desempenho do motor, apresentando por outro lado a vantagem de ser

mais resistente à oxidação do que o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais constituídos por ácidos graxos insaturados.

A Tabela 2 indica a composição de ácidos graxos presentes no sebo bovino, destacando-se como majoritários os ácidos esteárico (20-35%), palmítico (23-29%) e oléico (26-45%).

Tabela 2 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	PERCENTUAL (%)
Mirístico	(C14:0)	2,0 - 4,0
Palmítico	(C16:0)	23,0 - 29,0
Esteárico	(C18:0)	20,0 - 35,0
Oléico	(C18:1)	26,0 - 45,0
Linoléico	(C18:2)	2,0 - 6,0

Fonte: BERNARDO (2010)

Os subprodutos gerados pelo abate de animais bovinos nos matadouros são descartados como resíduos no meio ambiente, provocando a proliferação de insetos e ratos, e causando também a poluição das águas, do solo e do ar, podendo com isso trazer para as pessoas sérios problemas de saúde (REBOUÇAS et al., 2010). Por esse motivo, é de fundamental importância que a sociedade dê uma atenção especial para os problemas causados pelo descarte inadequado do sebo bovino e que busque formas alternativas de reaproveitamento do mesmo.

A principal forma de aproveitamento do sebo bovino é através das indústrias de cosméticos, ração animal e sabão, mas com o surgimento do Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) o sebo animal, especialmente o bovino, se tornou uma fonte de matéria-prima bastante importante na produção de biodiesel (LEVY, 2011).

3.4. Métodos de obtenção do biodiesel

Os principais métodos de transformação de óleos vegetais e gorduras animais em biodiesel são: esterificação e transesterificação.

A esterificação é empregada quando o óleo vegetal ou gordura animal apresenta acidez elevada. Durante a reação de esterificação um ácido graxo reage com um mono-álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo o biodiesel.

Silveira, Silva & Júnior (2010) explica que o método mais empregado para sintetizar o biodiesel é a transesterificação, onde se mistura o óleo extraído de plantas oleaginosas ou gordura animal com álcool (geralmente etanol ou metanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino).

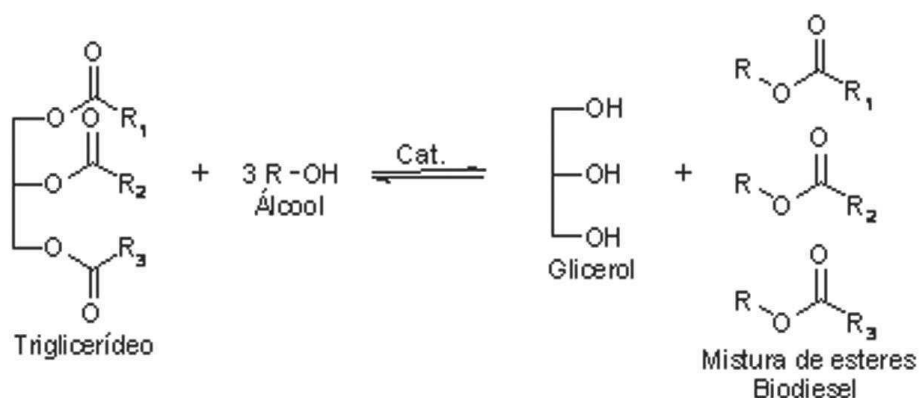
3.4.1. Obtenção do biodiesel por transesterificação

Para Teixeira & Taouil (2010), o brasileiro e engenheiro químico Exedito José de Sá Parente, natural de Fortaleza (Ceará) foi muito importante para o desenvolvimento do processo de obtenção do biodiesel (transesterificação), pois descobriu em 1977 que ao misturar o óleo extraído de sementes vegetais com álcool e deixar a mistura reagindo durante algum tempo obtêm-se no final como produto um combustível, que posteriormente passou a ser chamado de biodiesel.

Os óleos vegetais e gorduras não podem ser usados diretamente no motor diesel porque apresentam uma viscosidade elevada, a qual prejudica a atomização, interfere no processo de injeção e provoca a combustão incompleta, reduzindo assim a eficiência do funcionamento do motor diesel (GHESTI, 2006).

A reação de transesterificação modifica a estrutura molecular dos óleos vegetais e gorduras, pois promove a quebra dos triacilglicerídeos e remove o glicerol, possibilitando assim a obtenção de um combustível de baixa viscosidade e com propriedades semelhantes as do diesel.

A transesterificação permite converter os triacilglicerídeos presentes nos óleos vegetais e gorduras em ésteres alquílicos, utilizando-se álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, e um catalisador básico, ácido ou enzimático (Figura 4).

Figura 4 - Reação de transesterificação

Fonte: SANTOS & PINTO (2009)

O uso de catalisadores básicos faz com que a reação de transesterificação ocorra em menor tempo e melhora o rendimento. Ramos et al. (2011) argumenta que o processo de obtenção de biodiesel via transesterificação em meio alcalino, mediante a dissolução de hidróxido de potássio ou sódio, é a forma mais utilizada industrialmente.

Bernardo (2010) explica que a transesterificação via catálise ácida apresenta uma cinética muito lenta e pode provocar problemas de corrosão no motor e, além disso, são necessárias temperaturas acima de 100°C e mais de 3h de reação.

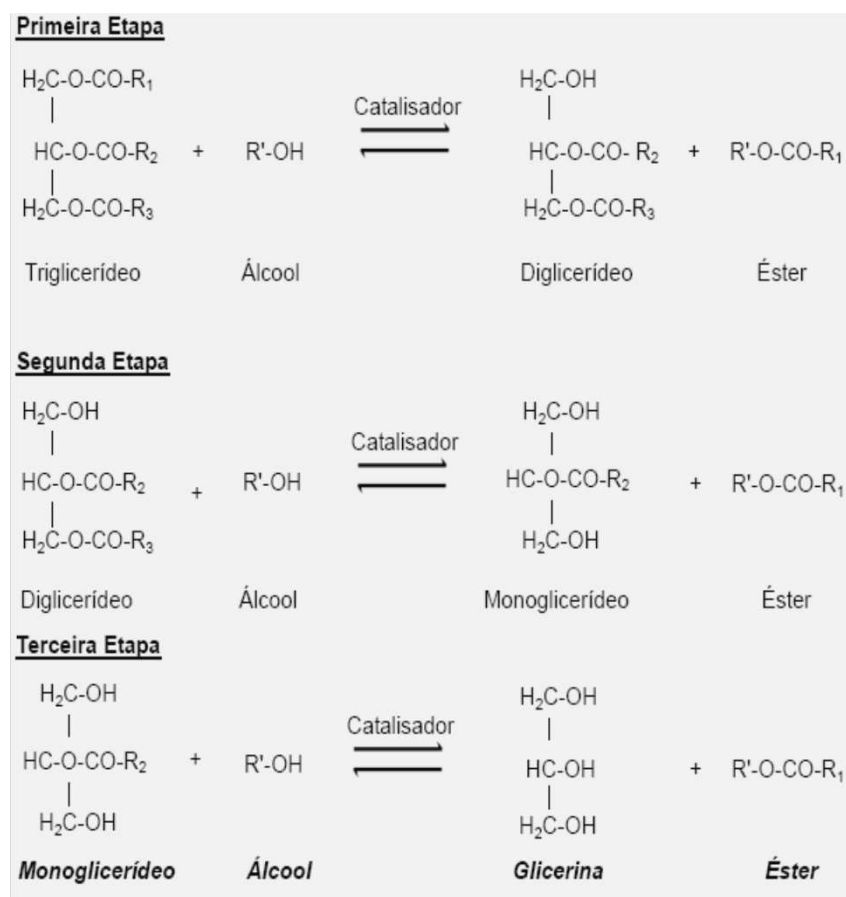
Ambientalmente, os catalisadores enzimáticos são mais atrativos do que os catalisadores básicos e ácidos. No entanto, o elevado custo das enzimas, o baixo rendimento e o longo tempo de reação têm reduzido a utilização da catálise enzimática (DELATORRE et al., 2011).

Os catalisadores utilizados na transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são os mais utilizados atualmente; contudo, vários estudos indicam que o emprego de catalisadores heterogêneos é mais viável, pois estes podem ser reaproveitados, apresentam altas conversões e cinética semelhante aos homogêneos (GAMA, GIL & LACHTER, 2010).

Devido à transesterificação ser uma reação reversível, torna-se necessário que se adicione no meio reacional um excesso de álcool, no intuito de deslocar o equilíbrio químico no sentido dos produtos. De acordo com Mendonça (2008) após um determinado tempo o equilíbrio químico da reação é atingido e o excesso de álcool adicionado aumenta o rendimento de biodiesel.

Segundo Moura (2008) a reação de transesterificação ocorre em três etapas reversíveis, a qual se inicia com a conversão das moléculas de triacilglicerídeos em diacilglicerídeos, que são transformados em monoacilglicerídeos e, que em seguida são convertidos em glicerol, sendo que a cada etapa se obtém um mol de éster, produzindo-se no final do processo reacional três mols de ésteres e liberando um mol de glicerina como co-produto (Figura 5).

Figura 5 - Etapas da reação de transesterificação



Fonte: SANTOS (2011)

Segundo Calixto (2011) outro fator que pode influenciar a reação de transesterificação é a elevada acidez de óleos vegetais e gorduras, pois pode promover a formação de produtos indesejáveis (sabão), afetando a estabilidade oxidativa e térmica do biodiesel. Os óleos vegetais e gorduras que apresentam acidez elevada precisam ser neutralizados por meio de um pré-tratamento alcalino visando à redução da acidez.

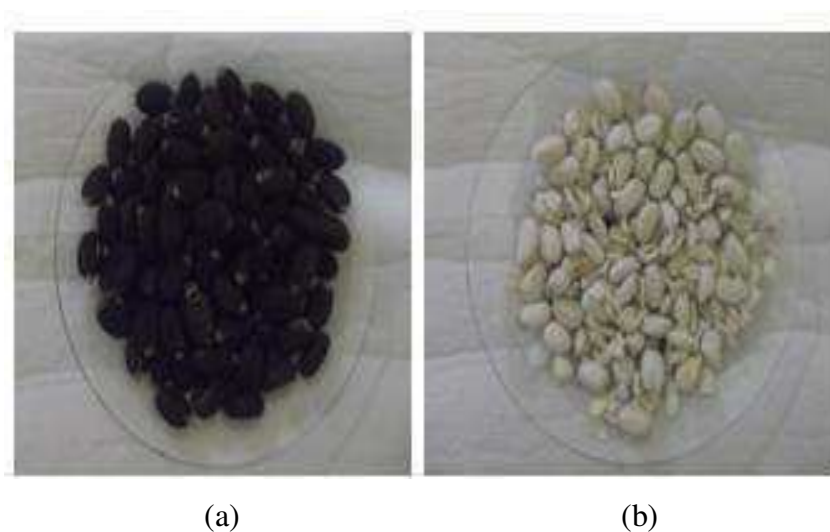
4. METODOLOGIA

4.1. Preparação da matéria-prima

4.1.1. Sementes de pinhão-mansó

As sementes de pinhão-mansó (Figura 6) foram coletadas no município de Cuité-PB. Em seguida foram secas a 100 °C em estufa de secagem Quimis por 30 min, descascadas e pesadas em balança analítica Quimis. O óleo de pinhão-mansó foi extraído através de extração mecânica em uma prensa hidráulica Ecirtec, aplicando-se pressão equivalente a 30 ton.

Figura 6 - Sementes de pinhão-mansó com cascas (a) e descascadas (b)



Fonte: Dados da pesquisa

4.1.2. Sebo bovino

O sebo bovino foi coletado no matadouro público do município de Cuité-PB. Após a coleta o sebo passou pelo processo de pré-tratamento, (Figura 7), onde foi lavado e cortado em pequenos pedaços, sendo em seguida derretido na temperatura de 50 °C durante 3 h em estufa de secagem Quimis e filtrado a vácuo.

Figura 7 – Lavagem do sebo (a) e sebo cortado em pequenos pedaços (b)



(a)

(b)

Fonte: dados da pesquisa

4.2. Caracterização da matéria-prima

4.2.1. Caracterização do óleo de pinhão-manso

O óleo de pinhão-manso obtido através da extração mecânica foi caracterizado através do índice de acidez e dos processos de degomagem e neutralização, conforme descrito nos itens a seguir (MORETTO & FETT, 1988).

4.2.1.1. Índice de acidez

Objetivando determinar a quantidade de ácidos graxos livres no óleo de pinhão-manso e sebo bovino e se os mesmos se encontravam adequados para a síntese, utilizando como referência o valor de 1mg KOH/g de óleo ou gordura destacado pela literatura, realizou-se a análise de índice de acidez, a qual se refere à quantidade de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em 2 g da amostra. O índice de acidez foi determinado com base na metodologia indicada em (MORETTO & FETT, 1988).

Para se determinar o índice de acidez pesou-se 2g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução éter/álcool na proporção de 2:1 neutralizada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N. Logo depois, adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína e titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até a total neutralização, que é indicada pela coloração rósea da mistura.

De acordo com Moretto & Fett (1988) o índice de acidez é calculado pela Equação 1:

$$IA = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (1)$$

Em que: IA = índice de acidez (mg KOH/g); V = volume (mL) da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação; f = fator de correção da solução anterior e P = massa (g) da amostra.

4.2.1.2. Degomagem

A degomagem foi realizada aquecendo-se o óleo até 80 °C e adicionando-se, em seguida, 1% (da massa do óleo) de H₃PO₄ (85% comercial) e 3% de água destilada previamente aquecida até 45 °C. A mistura foi submetida à agitação vigorosa durante 30 min e, logo depois, passou por um processo de centrifugação para a separação da goma (proteínas, fosfolipídios, cinzas e impurezas). O sobrenadante dessa centrifugação foi transferido para um funil de decantação e permaneceu em repouso durante 30 min. Após este tempo ocorreu à formação de três fases, das quais foram descartadas as duas inferiores, e o óleo que ficou na parte superior foi coletado, lavado com água destilada a uma temperatura de 50 °C e seco em estufa Quimis.

4.2.1.3. Neutralização

A neutralização foi realizada pela adição alcalina de 5% de uma solução de NaOH (7%) ao óleo, à temperatura ambiente. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa e após 30 min foi aquecida a 70 °C para quebrar as emulsões, mantendo agitação lenta. Em seguida, a mistura passou por uma filtração à vácuo para a remoção das fases óleo-sabão (“borra”) e lavou-se o óleo não descartado com água destilada a uma temperatura de 50 °C, sendo depois seco em estufa Quimis.

4.2.2. Caracterização do sebo bovino

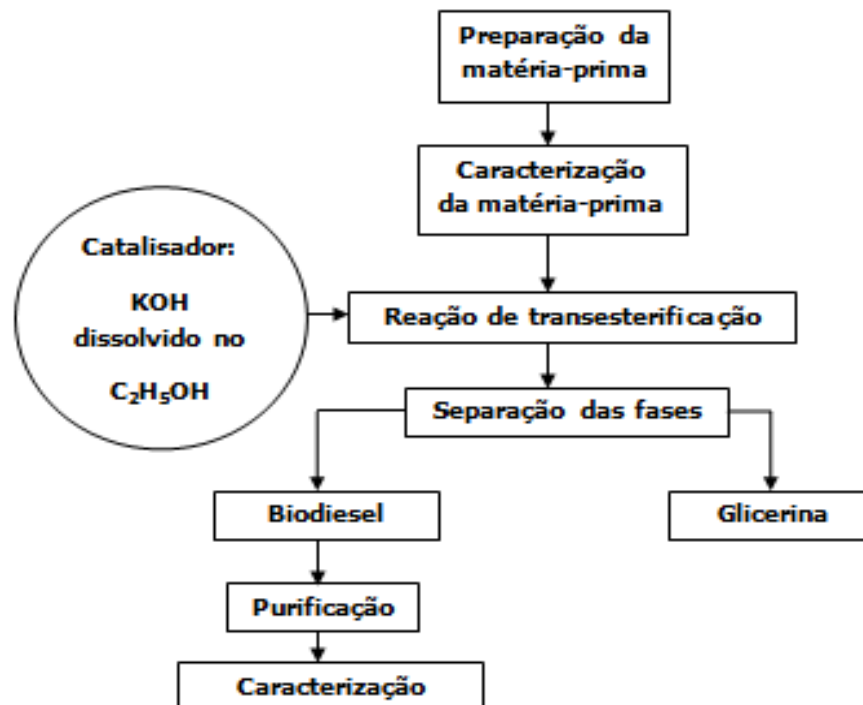
Após ser coletado, lavado, cortado em pequenos pedaços e derretido a 50°C em estufa Quimis durante a etapa de pré-tratamento, o sebo bovino foi caracterizado através do índice de acidez de acordo com a metodologia descrita em (MORETTO & FETT, 1988).

Uma vez que a acidez do sebo bovino se encontrou abaixo do valor de referência destacado pela literatura (1mg KOH/g de óleo ou gordura) não foi necessário realizar os procedimentos de degomagem e neutralização para o sebo bovino.

4.3. Síntese do biodiesel

Os biodieseis de pinhão-manso e sebo bovino foram sintetizados através de reação de transesterificação etílica, a qual promove a quebra da molécula dos triacilglicerídeos, gerando mistura de ésteres etílicos e liberando a glicerina como co-produto (Figura 8).

Figura 8 - Fluxograma do processo de produção do biodiesel etílico



Fonte: Dados da pesquisa

O processo de produção do biodiesel foi iniciado com a preparação e caracterização da matéria-prima, realizando-se em seguida a reação de transesterificação para a síntese do biodiesel, o qual foi separado da glicerina por decantação e passou pelas etapas de purificação e caracterização.

4.4. Rendimento do biodiesel

O rendimento do óleo de pinhão-manso, o valor médio percentual de sebo e os rendimentos dos biodieseis de pinhão-manso e sebo bovino foram calculados de acordo com a massa inicial das amostras (M_i), e da massa final do produto (M_f), conforme se destaca em Moura (2010). Assim, o valor do rendimento do processo reacional foi obtido pela Equação 2:

$$R = \frac{M_f}{M_i} \times 100\% \quad (2)$$

Após o cálculo do rendimento o biodiesel foi caracterizado.

4.5. Caracterização do biodiesel

As análises físico-químicas e as propriedades dos biodieseis foram determinadas de acordo com o Regulamento Técnico N° 04/2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Os biodieseis de pinhão-manso e sebo bovino foram caracterizados também por técnicas cromatográficas, espectroscópicas e termogravimétricas.

4.5.1. Análises físico-químicas

4.5.1.1. Análise de densidade

A análise de densidade foi realizada em Densímetro KEM da Metler Toledo, modelo Meter DA-110 M. Inicialmente, calibrou-se o equipamento com água destilada e, em seguida, mediu-se 50 mL da amostra e preencheu-se a célula do Densímetro para fazer-se a leitura realizada diretamente no visor do equipamento a 20 °C em g/cm^3 .

4.5.1.2. Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada em um viscosímetro Cannon-Fensk, onde se colocou a amostra em um tubo capilar de 100, imerso em um banho térmico Julabo modelo EQ-007 a 40 °C. Para haver o equilíbrio térmico entre o banho e amostra deixou-se a amostra em repouso durante 30 min. Após se atingir o equilíbrio térmico a amostra fluiu sob ação da gravidade e marcou-se no cronômetro o tempo necessário para o escoamento completo da amostra.

Moreira (2009) indica que a viscosidade cinemática é calculada pela Equação 3:

$$v = t \times c \quad (3)$$

Em que: v representa a viscosidade cinemática (mm^2/s); t o tempo de escoamento (s) e c a constante do viscosímetro.

4.5.2. Cromatografia em Fase Gasosa

Os ácidos graxos dos óleos e a composição dos ésteres no biodiesel foram determinados por Cromatografia em Fase Gasosa, a qual foi utilizada para determinar a composição de forma qualitativa e quantitativa dos ácidos graxos dos óleos, como também o teor e composição dos ésteres no biodiesel.

As análises cromatográficas do óleo e biodiesel foram realizadas em Cromatógrafo Gasoso VARIAN CP3800, injetor split/splitless, detector de Ionização em Chamas (FID); Coluna capilar VARIAN, fase estacionária 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano.

4.5.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho permite obter informações que indicam os grupos funcionais que caracterizam as amostras. A análise foi realizada em espectrofotômetro BOMEM modelo MB -102, na região de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando disco de brometo de potássio (KBr).

4.5.4 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas através de Termobalança Shimadzu, utilizando cadinho de alumina, 10 mg da amostra, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de ambiente a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises do óleo de pinhão-manso e sebo bovino, assim como de seus respectivos biodieseis na rota etflica foram apresentados e discutidos. Algumas análises físico-químicas dos biodieseis foram determinadas de acordo com as normas estabelecidas pela ANP. As amostras de biodieseis foram caracterizadas também através de técnicas cromatográficas, espectroscópicas, termogravimétricas.

5.1. Caracterização do óleo de pinhão-manso

O óleo de pinhão-manso foi extraído mecanicamente utilizando uma prensa hidráulica Ecirtec com pressão de 30 ton. (Figura 9), obtendo-se um rendimento de óleo de 22,4%.

Figura 9 - Prensa hidráulica



Fonte: Dados da pesquisa

Após ser extraído mecanicamente o óleo de pinhão-manso foi submetido ao processo de filtração a vácuo e, logo em seguida, objetivando verificar se o óleo se encontrava propício ou não para a síntese, determinou-se a sua acidez com base na metodologia abordada em Moretto & Fett, 1998.

5.1.1. Índice de acidez

Os índices de acidez do óleo de pinhão-mansó bruto, após a degomagem e neutralização se encontram destacados na Tabela 3.

Tabela 3 - Índice de acidez do óleo de pinhão-mansó

Óleo de pinhão-mansó	Índice de acidez mg KOH/g
Bruto	4,6
Degomado	5,7
Neutralizado	0,92

Fonte: Dados da pesquisa

De acordo com a literatura para que o óleo esteja propício para a síntese é necessário que apresente acidez inferior a 1 mg KOH/g, que não foi o caso do óleo de pinhão-mansó, o qual apresentou um índice de acidez de 4,6 mg KOH/g (Figura 10).

Figura 10 - Índice de acidez

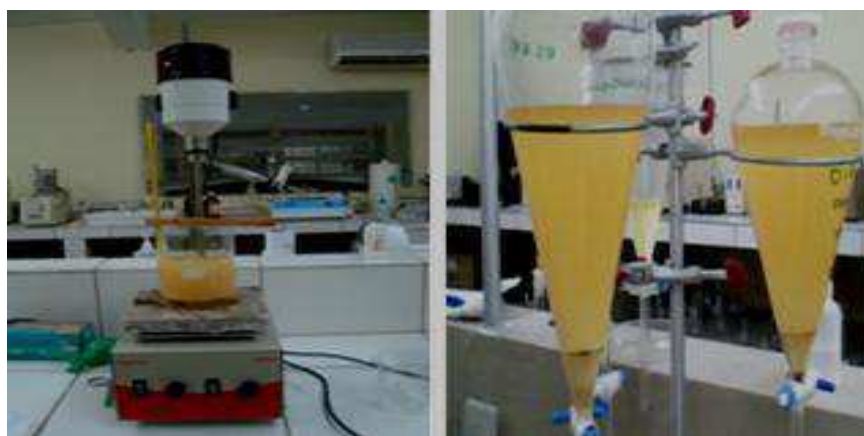


Fonte: Dados da pesquisa

5.1.2. Degomagem

No intuito de remover os fosfatídeos, as ceras e outros compostos que podem dificultar a lavagem do biodiesel, fez-se necessário a realização da degomagem, aquecendo-se o óleo até 80 °C e adicionando-se 1% (da massa do óleo) de H_3PO_4 (85% comercial) e 3% de água destilada previamente aquecida até 45 °C (Figura 11). Após a degomagem a acidez do óleo aumentou para 5,7 mg KOH/g.

Figura 11 - Degomagem (a) e decantação do óleo degomado (b)



(a)

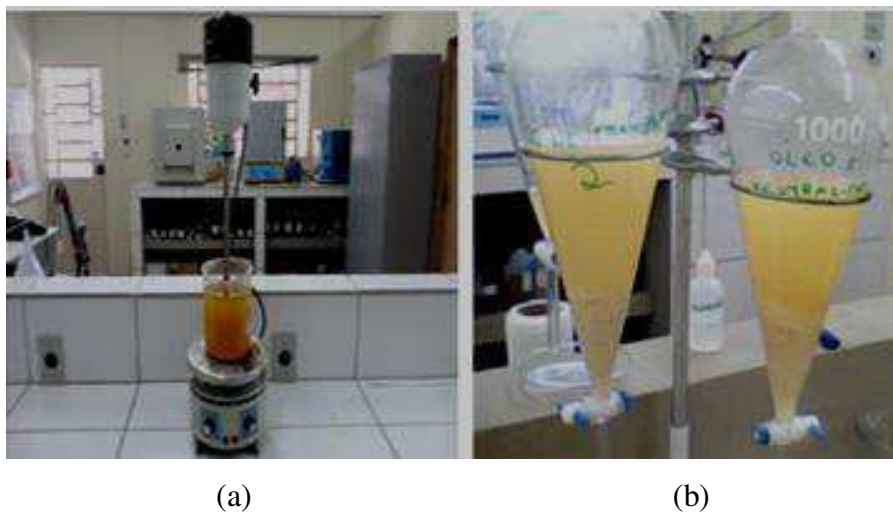
(b)

Fonte: Dados da pesquisa

5.1.3. Neutralização

O óleo de pinhão-mansão apresentou elevada acidez sendo necessária a realização da etapa de neutralização, adicionando-se 5% de solução de NaOH (7%) ao óleo, deixando-se a mistura sob agitação a temperatura ambiente durante 30 min. (Figura 12).

Figura 12 - Neutralização (a) e decantação do óleo neutralizado (b)



Fonte: Dados da pesquisa

Após a neutralização foi obtido um resultado satisfatório, pois o índice de acidez do óleo baixou para 0,92 mg KOH/g.

5.2. Caracterização do sebo bovino

Após ser coletado o sebo bovino foi submetido ao processo de pré-tratamento, onde foi lavado e cortado em pequenos pedaços. Em seguida, foi derretido na temperatura de 50 °C durante 3 h em estufa de secagem Quimis (Figura 13) e filtrado a vácuo.

Figura 13 - Derretimento do sebo



Fonte: Dados da pesquisa

A gordura foi extraída dos resíduos provenientes do abate por aquecimento. Pesaram-se os resíduos antes e depois da extração, obtendo-se um valor médio de gordura de 35% da massa original de resíduos.

5.2.1. Índice de acidez

O sebo bovino apresentou acidez de 0,7 mg KOH/g. Uma vez que a acidez do sebo bovino foi menor do que 1,0 mg KOH /g não foi necessário realizar as etapas de degomagem e neutralização.

5.3. Síntese do biodiesel

5.3.1. Obtenção do biodiesel a partir do pinhão-mansão

O biodiesel de pinhão-mansão foi produzido adicionando-se ao óleo de pinhão-mansão o catalisador, preparado com 1,0% de hidróxido de potássio dissolvido no álcool etílico, na razão molar de 1:9 óleo/álcool, sob agitação durante 2 horas a temperatura ambiente (Figura 14).

Figura 14 - Reação de transesterificação



Fonte: Dados da pesquisa

Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de decantação, onde foi deixada em repouso para a separação das fases, sendo o sobrenadante constituído por ésteres alquílicos (biodiesel) e a fase pesada por glicerina (Figura 15).

Figura 15 - Separação das fases



Fonte: Dados da pesquisa

Depois da decantação a glicerina foi removida e o biodiesel impuro passou pelo processo de purificação, removendo as impurezas através de lavagem com solução de ácido clorídrico 0,5% e água destilada a 50°C, até o pH da água de lavagem se aproximar da água destilada (Figura 16). Em seguida foi seco a 100°C em estufa Quimis.

Figura 16 - Lavagem do biodiesel



Fonte: Dados da pesquisa

O rendimento do biodiesel foi determinado por pesagem do óleo de pinhão-manso (antes da reação) e do produto final. O biodiesel de pinhão-manso apresentou rendimento de 81,06 %.

5.3.2. Obtenção do biodiesel a partir do sebo

A síntese do biodiesel de sebo bovino foi realizada adicionando-se ao sebo bovino derretido o catalisador, preparado com 1,5% de hidróxido de potássio dissolvido no álcool etílico, na razão molar de 1:9 óleo/álcool, sob agitação durante 1 hora a 32 °C (Figura 17).

Figura 17 - Reação de transesterificação



Fonte: Dados da pesquisa

Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de decantação, onde foi deixada em repouso para a separação das fases. Como o biodiesel não separou da glicerina espontaneamente fez-se necessário adicionar 20 mL de glicerina pura para forçar a separação (Figura 18).

Figura 18 - Separação das fases



Fonte: Dados da pesquisa

Após a decantação a glicerina foi removida e o biodiesel passou pelo processo de purificação, onde foi lavado inicialmente com uma solução de ácido clorídrico 0,5% e depois várias vezes com água destilada a 50°C, até que o pH da água de lavagem estivesse próximo da água destilada (Figura 19). Em seguida foi seco a 100 °C em estufa Quimis.

Figura 19 - Lavagem do biodiesel



Fonte: Dados da pesquisa

O rendimento do biodiesel foi determinado por pesagem do sebo (antes da reação) e do produto final. O biodiesel de sebo bovino apresentou rendimento de 70,3%, sendo necessária a otimização do processo.

5.4. Análises físico-químicas dos biodieseis de pinhão-manso e sebo

Os valores de índice de acidez, viscosidade e densidade dos biodieseis obtidos a partir do pinhão-manso e sebo bovino, cujas análises foram realizadas no Laboratório de Biocombustíveis e Materiais (LACOM/UFPB), apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos (Tabela 4) no Regulamento Técnico N° 04/2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Anexo).

Tabela 4 - Análises físico-químicas dos biodieseis

Análises	Biodiesel de pinhão-manso	Biodiesel de sebo bovino	Limite ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,39	0,30	0,50 máx
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	5,20	5,84	3,0 – 6,0
Densidade (g/cm ³)	0,86	0,88	0,85-0,90

Fonte: Dados da pesquisa

5.5. Cromatografia em Fase Gasosa

O óleo de pinhão-manso, o sebo e seus biodieseis foram analisados através da Cromatografia em Fase Gasosa, objetivando determinar a composição de ácidos graxos presentes no óleo de pinhão-manso e sebo bovino, e o teor de ésteres dos biodieseis etílicos de pinhão-manso e sebo bovino. Além disso, a Cromatografia em Fase Gasosa possibilitou também determinar a taxa de conversão em teor de ésteres dos biodieseis, as quais foram comparadas com o teor de éster mínimo especificado pelo Regulamento Técnico N° 04/2012 da ANP (96, 5%).

5.5.1. Análise cromatográfica do óleo e biodiesel de pinhão-mansão

Os dados cromatográficos do óleo e biodiesel etílico de pinhão-mansão indicaram predominância dos ácidos graxos linoleico, oleico e palmítico e dos ésteres linoleato, oleato e palmitato de etila, respectivamente (Tabelas 5-6).

Tabela 5 - Composição de ácidos graxos do óleo de pinhão-mansão

Símbolo	Nome IUPAC	Nome Comum	Teor de ácido graxo (%)
C 18:1(9)	Ácido 9-Octadecanóico	Ácido Oléico	43,01
C 18:2(9,12)	Ácido 9,12-Octadecanóico	Ácido Linoléico	32,06
C 16:0	Ácido Hexadecanóico	Ácido Palmítico	15,13
C 18:0	Ácido Octadecanóico	Ácido Estearico	8,89
		Outros	0,91

Fonte: Dados da pesquisa

Os dados cromatográficos confirmaram a conversão do óleo de pinhão-mansão em ésteres, indicando conversão em teor de ésteres de 98,97% (Tabela 6), o qual se encontra acima do limite mínimo estabelecido pela ANP (96,5%).

Tabela 6 - Composição de ésteres do biodiesel de pinhão-mansão

Símbolo	Éster	Teor de éster (%)
C 18:1(9)	Oleato	44,10
C 18:2(9,12)	Linoleato	33,15
C 16:0	Palmitato	13,97
C 18:0	Estearato	7,75
	Conversão	98,97

Fonte: Dados da pesquisa

5.5.2. Análise cromatográfica do sebo e biodiesel de sebo

Os dados cromatográficos do sebo e biodiesel etílico de sebo bovino indicaram predominância dos ácidos graxos estearico, oléico e palmítico e dos ésteres estearato, oleato e linoleato de etila, respectivamente (Tabelas 7-8).

Tabela 7 - Composição de ácidos graxos de sebo

Símbolo	Nome IUPAC	Nome Comum	Teor de ácido graxo (%)
C 18:0	Ácido Octadecanóico	Ácido Esteárico	35,63
C 16:0	Ácido Hexadecanóico	Ácido Palmítico	28,09
C 18:1(9)	Ácido 9-Octadecanóico	Ácido Oléico	24,50
C 14:0	Ácido Tetradecanóico	Ácido Mirístico	3,73
		Outros	8,05

Fonte: Dados da pesquisa

Os dados cromatográficos confirmaram a conversão do sebo em ésteres, indicando conversão em teor de ésteres de 90,15% (Tabela 8), o qual se encontra abaixo do limite mínimo estabelecido pela ANP (96,5%).

Tabela 8 - Composição de ésteres do biodiesel de sebo

Símbolo	Éster	Teor de éster (%)
C 18:0	Estearato	30,50
C 16:0	Palmitato	25,80
C 18:1(9)	Oleato	27,10
C 14:0	Miristato	6,75
	Conversão	90,15

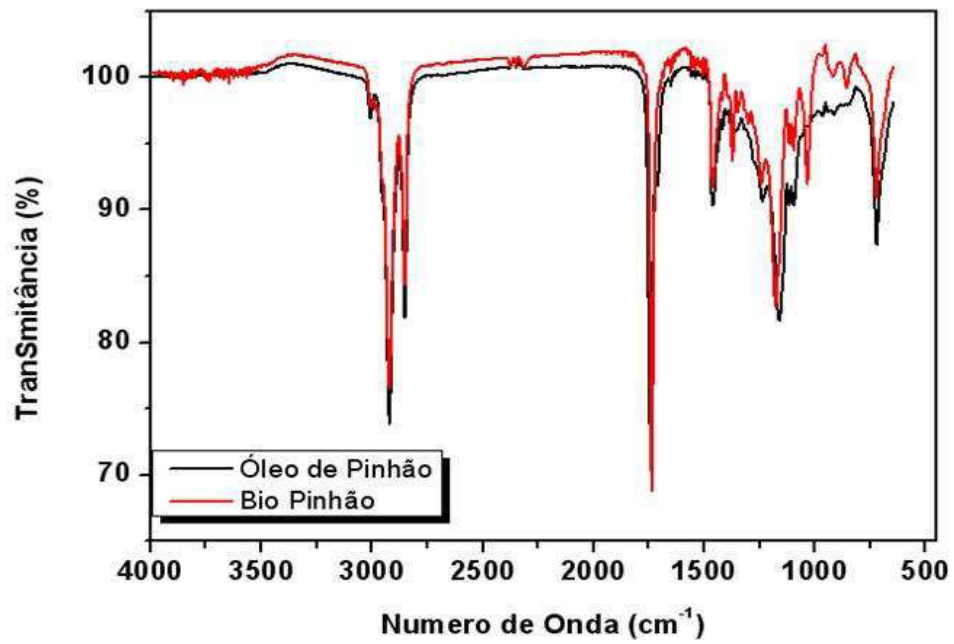
Fonte: Dados da pesquisa

5.6. Análise espectroscópica do óleo de pinhão-mansão, sebo e biodieseis

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar as principais bandas de absorção do óleo e biodiesel de pinhão-mansão, do sebo e biodiesel de sebo bovino, destacando-se as bandas de absorção referentes a ligação C=O da carbonila do éster próxima de 1745 cm^{-1} , ao estiramento assimétrico C-H alifático próximo de 2900 cm^{-1} e a ligação C-O de éster próxima de 1300 cm^{-1} .

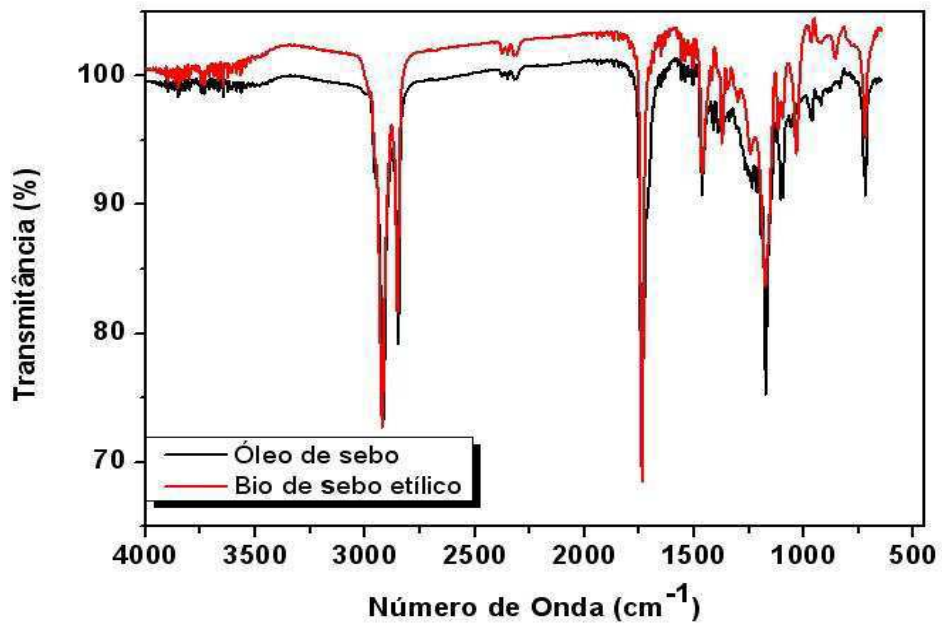
Comparando os espectros de absorção na região do infravermelho dos óleos e dos biodieseis de pinhão manso e sebo bovino (Figuras 20-21) verificou-se que os mesmos sinais aparecem, porém, com pequenos deslocamentos de algumas bandas de absorção. Esses deslocamentos são atribuídos à mudança da função éster do triacilglicerídeo (molécula rígida) ao éster do biodiesel após a reação de transesterificação.

Figura 20 - Espectro infravermelho do óleo e biodiesel de pinhão-manso



Fonte: Dados da pesquisa

Figura 21 - Espectro infravermelho do sebo e biodiesel de sebo



Fonte: Dados da pesquisa

5.7. Análise termogravimétrica do óleo de pinhão-mansó, sebo e biodieseis

Objetivando realizar uma comparação entre os biodieseis de pinhão-mansó e sebo bovino com relação as suas estabilidades térmicas, assim como determinar as etapas de perda de massa, o intervalo de temperatura em que a perda de massa ocorreu e o teor percentual de perda de massa do óleo de pinhão-mansó, sebo bovino e de seus respectivos biodieseis, realizou-se a análise termogravimétrica (Tabela 9).

Tabela 9 - Dados termogravimétricos das amostras

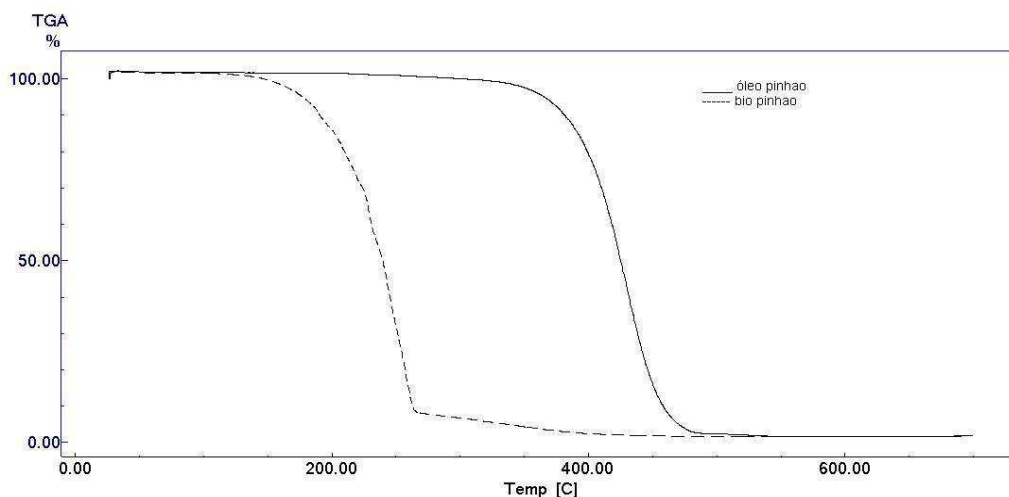
Amostras	Etapas	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Óleo de Pinhão-Mansó	1	311,99-488,89	97,2
Biodiesel de pinhão-mansó	1	132,83-270,44	94,84
	2	270,44-374,86	3,96
Sebo bovino	1	158,70-310,70	13,83
	2	310,70-494,79	83,54
Biodiesel de Sebo bovino	1	134,48-270,37	99,98

Fonte: dados da pesquisa

A curva termogravimétrica (TG) do óleo de pinhão-mansó (Figura 22) apresentou apenas uma etapa de perda de massa no intervalo de temperatura de 311,99-488,89 °C, com perda de massa de 97,2%, atribuída a volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos presentes no óleo.

A curva termogravimétrica (TG) do biodiesel etílico de pinhão-mansó (Figura 22) apresentou duas etapas de perda de massa; a primeira no intervalo de 132,83-270,44 °C, com perda de massa de 94,84% e a segunda ocorreu no intervalo de temperatura de 270,44-374,86 °C, com perda de massa de 3,96%, sendo as mesmas atribuídas aos processos de decomposição e/ou volatilização dos ésteres etílicos, principalmente seu componente majoritário o oleato de etila.

Figura 22 - Curvas TG do óleo e biodiesel de pinhão-mansó

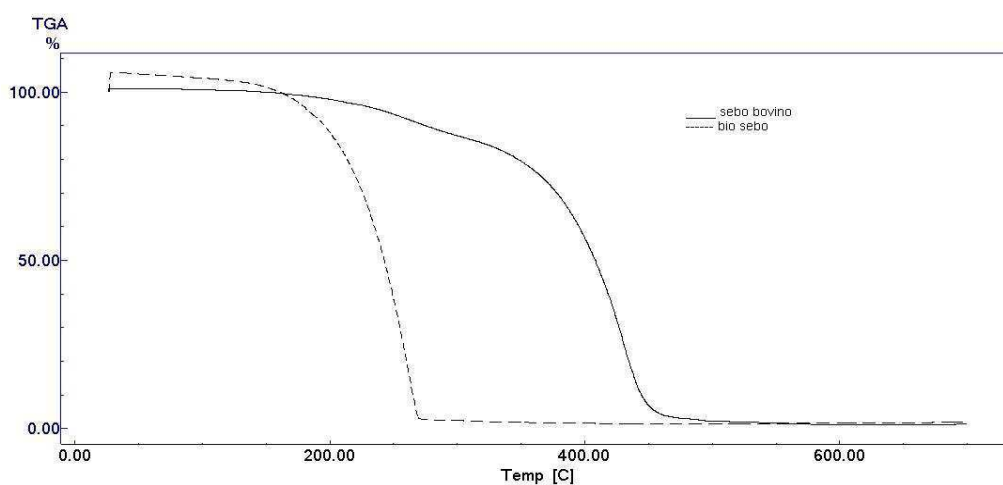


Fonte: Dados da pesquisa

A curva termogravimétrica (TG) do sebo bovino (Figura 23) apresentou duas etapas de perda de massa, a primeira ocorreu no intervalo de temperatura de 158,70-310,70 °C, com perda de massa de 13,83% e a segunda aconteceu no intervalo de temperatura de 310,70-494,79 °C, com perda de massa 83,54%, ambas atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos presentes no sebo bovino.

A curva termogravimétrica (TG) do biodiesel etílico de sebo bovino (Figura 23) apresentou uma única etapa de perda de massa, que ocorreu no intervalo de temperatura de 134,48-270,37°C, com perda de massa de 99,98%, atribuída a decomposição e/ou volatilização dos ésteres etílicos, principalmente o componente majoritário estearato de etila.

Figura 23 - Curvas TG do sebo bovino e biodiesel de sebo



Fonte: Dados da pesquisa

Em relação à estabilidade térmica a temperatura inicial de decomposição do biodiesel de sebo bovino foi um pouco maior do que a do pinhão-manso, indicando que o biodiesel de sebo bovino foi mais estável, pois contém uma maior composição de ésteres saturados.

6. CONCLUSÃO

Os valores de índice de acidez, viscosidade e densidade dos biodieseis de sebo e pinhão-manso, apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos no Regulamento Técnico N° 04/2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

O teor de ésteres no biodiesel de pinhão-manso, obtido pela transesterificação na rota etílica, indicou conversão do biodiesel acima do limite mínimo especificado pela ANP. No caso do biodiesel de sebo bovino é necessário aperfeiçoar a síntese.

Os dados cromatográficos do biodiesel etílico de pinhão-manso indicaram predominância dos ésteres linoleato, oleato e palmitato de etila. Quanto ao biodiesel etílico de sebo bovino indicaram predominância dos ésteres estearato, oleato e linoleato de etila.

Os espectros de absorção na região do infravermelho indicaram as mesmas bandas de absorção, porém, com pequenos deslocamentos de algumas bandas.

A temperatura inicial de decomposição do biodiesel de sebo foi um pouco maior do que a do biodiesel de pinhão-manso, indicando que o biodiesel de sebo foi mais estável, devido sua maior composição em ácidos graxos saturados.

REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Boletim Mensal de Biodiesel** -SRP de Janeiro de 2012. Disponível em < [http:// www.anp.gov.br/biodiesel/boletim](http://www.anp.gov.br/biodiesel/boletim) > acesso em 04 de Abril de 2012.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução N° 14/2012 e Regulamento Técnico N° 04/2012**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br> > Acesso em 30 de agosto de 2012.

ANUALPEC. **Anuário da Pecuária Brasileira 2010**. São Paulo: AgraFNP, 2010, p. 360.

BERNARDO, J. R. M. **Catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel**. Dissertação (mestrado em engenharia química), Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2010.

CALIXTO, C. D. **Óleo de quiabo como fonte alternativa para produção de biodiesel e avaliação de antioxidantes naturais em biodiesel etílico de soja**. Dissertação (mestrado em química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2011.

DELATORRE, A. B.; RODRIGUES, P. M.; AGUIAR, C. J.; ANDRADE, V. V. V.; ARÊDES, A. PEREZ, V. H. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Ciências Biológicas e da Saúde. Perspectivas online**, v. 1, n. 1, p. 21-47, 2011.

DRUMONDI, M. A.; SANTOS, C. A. F.; OLIVEIRA, V. R.; MARTINS, J. C.; ANJOS, J. B.; EVANGELISTAI, M. R. V. Desempenho agrônomico de genótipos de pinhão-mansão no semiárido pernambucano. **Ciência Rural**, v. 40, n. 1, p. 44-47, 2010.

FLEXOR, G.; KATO, K. Y. M.; LIMA M. S.; ROCHA, B. N. Dilemas Institucionais na Promoção dos Biocombustíveis: O caso do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel no Brasil. **Cadernos do Desenvolvimento**, v. 6, n. 8, p. 329-354, 2011.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S. ; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GHESTI, G. F. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia raman**. Dissertação (mestrado em química), Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2006.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. ; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, p. 6-7, 2006.

LAVIOLA, B. G.; DIAS, L. A. S. Teor e acúmulo de nutrientes em folhas e frutos de pinhão-manso. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 1969-1975, 2008.

LEVY, G. **A inserção do sebo bovino na indústria brasileira do biodiesel: análise sob a ótica da economia dos custos de transação e da teoria dos custos de mensuração**. Dissertação (mestrado em ciências), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2011.

MENDONÇA, D. R. **Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reações de transesterificação: Obtenção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em engenharia química), Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2008.

MORAES, M. S. A. **Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. Dissertação (mestrado em química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

MOREIRA, A. L.V. **Produção de biodiesel a partir de gordura de Frango**. Tese (mestrado em engenharia química), Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, 2009.

MORETTO, E. ; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1988.

MOURA, B. S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica**. Dissertação (mestrado em engenharia química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. Tese (doutorado em química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2008.

OLIVEIRA, A. D. **Biodiesel do óleo de pinhão-manso por esterificação**. IV CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA E I SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, João pessoa, PB, 2010.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: Realidade e desafio. **Organizações Rurais e Agroindustriais, Lavras**, v. 13, n. 2, p. 227-242, 2011.

PENHA, M. N. C. **Caracterização físico-química da semente e óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) cultivado no Maranhão**. Departamento de química UFMA, São Luís, MA, 2009.

PEREIRA, C. S. S.; MENDES, M. F.; COELHO, G. L. V. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

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.

RAMOS, C. N.; NASCIMENTO, L. S.; SILVA, M. N. Biodiesel obtido através de resíduos: energia que vem dos restos. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 151-156, 2010.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

REBOUÇAS, A. S.; ZANINI, A.; KIPERSTOK, A.; PEPE, L. M.; EMBIRUÇU, M. Contexto ambiental e aspectos tecnológicos das graxarias no Brasil para a inserção do pequeno produtor na indústria da carne. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 39, p. 499-509, 2010.

ROECKNER, E.; GIORGETTA, M. A.; CRUEGER, T.; ESCH, M.; PONGRATZ, J. Historical and future anthropogenic emission pathways derived from coupled climate-carbon cycle simulations. **Climate Change**, v.105, p. 91-108, 2010.

ROUSSEF, D. (2012). Programa de rádio “conversa com a presidenta”. **A Presidente Dilma elogia biodiesel no fomento à agricultura familiar**. Disponível em: < www.biomassabioenergia.com.br > Acesso em 06 de Abril de 2012.

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: uma alternativa de combustível limpo. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 1, p. 58-62, 2009.

SANTOS, E. H. **Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado**. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em processos ambientais), Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

SILVEIRA, J. H. M. D. ; SILVA, S. B. ; JÚNIOR, V. S. S. Energia renovável e impacto ambiental. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 85-90, 2010.

SOUSA, R. A.; RIBEIRO, R. Avaliação de metodologia eletroquímica no monitoramento da conversão de óleo de girassol em biodiesel. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 51-54, 2012.

TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. **VÉRTICES**, Campos dos Goytacazes, RJ, v. 12, n. 3. p. 17- 40, 2010.

ANEXO

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012

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

Considerando o disposto no inciso I, art. 9º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 390, de 10 de maio de 2012;

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

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

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

Considerando o disposto no inciso XVIII, art. 9º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que estabelece que cabe à ANP especificar a qualidade do biodiesel, e

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

Resolve:

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

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

Das Definições

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Da Comercialização

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

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

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

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

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

I - Data da ocorrência;

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

III - CNPJ do emitente da Nota Fiscal.

Da Certificação do Biodiesel

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

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

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

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

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

Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 °C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

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

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

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

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

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

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

III - a data de produção do biodiesel;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I - razão social;

II - número de cadastro do laboratório;

III - endereço completo;

IV - métodos utilizados para realização das análises.

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

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

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

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

UFCC/BIBLIOTECA

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

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

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

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

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

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

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

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

Dos Documentos Fiscais

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

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

Das Disposições Finais

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

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

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

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

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

MAGDA MARIA DE REGINA CHAMBRIARD

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 4/2012

1. Objetivo

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

2. Normas Aplicáveis

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

Os dados de repetitividade e de reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser

considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

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

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

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos e diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico
NBR 15867	Biodiesel - Determinação do teor de enxofre por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)
NBR 15908	Biodiesel - Determinação da glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina total por cromatografia gasosa
NBR 15995	Biodiesel - Determinação da contaminação total

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash point by Pensky-Martens closed cup tester
ASTM D130	Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test
ASTM D445	Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)
ASTM D613	Cetane number of Diesel fuel oil
ASTM D664	Acid number of petroleum products by potentiometric titration
ASTM D874	Sulfated ash from lubricating oils and additives
ASTM D1298	Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer
ASTM D4052	Density and relative density of liquids by digital density meter
ASTM D4530	Determination of carbon residue (micro method)
ASTM D4951	Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ASTM D5453	Determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
ASTM D6304	Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration
ASTM D6371	Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels
ASTM D6584	Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in b-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography
ASTM D6890	Determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of Diesel fuel oils by combustion in a constant volume chamber

2.3. Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN 10370	Petroleum Products - Determination of carbon residue - Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates

EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

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

					15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771 - -	6584 (8) -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)

UFCC / BIBLIOTECA

Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de lodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, min. (10)	h	5	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

Nota:

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

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

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

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

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

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

(7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contempla

UFMG/BIBLIOTECA