



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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE
FAVELEIRA (*Cnidocolus phyllacantus*)

TATIANE POTIGUARA OLIVEIRA

CUITÉ – PB

2012

TATIANE POTIGUARA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE
FAVELEIRA (*Cnidocolus phyllacantus*)**

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marta Maria da Conceição

CUITÉ - PB

2012



048s Oliveira, Tatiane Potiguara.
Síntese e caracterização do biodiesel de favelaria
(*Cnidocolus Phyllacanthus*). / Tatiane Potiguara Oliveira. -
Cuite: [s. n.], 2012.
44 fl. : il. fig. fot. color.

Orientadora Dra. Marta Maria da Conceição.
Monografia de licenciatura em química.
Disponível em CD.

1. Biodiesel. 2. Favelaria. 3. Biodiesel -
caracterização. 4. Biodiesel - favelaria. I. Conceição,
Marta Maria da. II. Universidade federal de Campina Grande.
III. Centro de educação e saúde. IV. Título

CDU 546.40

TATIANE POTIGUARA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE
FAVELEIRA (*Cnidocolus phyllacantus*)**

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

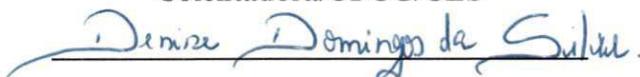
Aprovada em 31/10/2012

BANCA EXAMINADORA



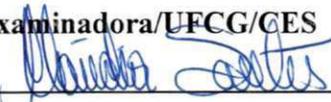
Prof.ª. Dr.ª. Marta Maria da Conceição

Orientadora/UFCG/CES



Prof.ª. Dr.ª. Denise Domingos da Silva

Examinadora/UFCG/CES



Prof.ª. Dr.ª. Cláudia Patrícia F. dos Santos

Examinadora/UFCG/CES

UFCG / BIBLIOTECA

DEDICATÓRIA

A Deus por tornar possível essa realização. A minha Mãe Maysa, as minhas irmãs Tays e Talyta, enfim a toda a minha família e amigos que acreditaram em mim e me deram apoio, carinho e atenção.

UFCG / BIBLIOTECA

AGRADECIMENTOS

A princípio á Deus, criador do céu e da Terra, pelo seu amor eterno e por sua presença constate em nossas vidas;

A minha Mãe, e as minhas irmãs que contribuíram enormemente para tornar possível esta realização;

Aos meus familiares e amigos que acreditaram e torceram por mim;

A minha orientadora Dr.^a Marta Maria da Conceição, pela sua orientação, paciência, profissionalismo e compreensão.

Aos professores do CES pelos valiosos ensinamentos;

Ás direções das Escolas: Estadual de Ensino Fundamental e Médio Orlando Venâncio dos Santos e André Vidal de Negreiros, pela receptividade e apoio.

UFMG / BIBLIOTECA

“Sem sonhos, a vida não tem brilho. Sem metas, os sonhos não têm alicerces. Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais. Sonhe, trace metas, estabeleça prioridades e corra riscos para executar seus sonhos.”

Augusto Cury

RESUMO

Na busca de matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel vem sendo utilizada a Faveleira (*Cnidoscolus phyllacantus*) que se caracteriza como uma euforbiácea arbórea típica da região semiárida do nordeste brasileiro com características xerófilas. As sementes de faveleira apresentam elevado teor de óleo e características lipídicas adequadas. O presente trabalho objetiva avaliar a viabilidade de obtenção do biodiesel de faveleira a fim de determinar o rendimento e realizar sua caracterização, através de técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Os dados cromatográficos do biodiesel etílico de faveleira indicaram conversão de 97,02%, estando de acordo com o limite mínimo estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, cujo componente majoritário foi o linoleato de etila. Os dados espectroscópicos indicaram as bandas principais características do éster. Assim conclui-se que o óleo de faveleira possui potencial como matéria prima para a produção de biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Faveleira, Caracterização.

ABSTRACT

In the search for alternative raw materials for the production of biodiesel has been used to faveleira (*Cnidoscolus phyllacantus*) which is characterized as a Euphorbia tree typical of the semiarid region of northeastern Brazil with features xerophilous. Faveleira seeds have high oil content and lipid suitable characteristics. This study aims to evaluate the feasibility of obtaining biodiesel faveleira to determine the yield and perform their characterization by chromatographic and spectroscopic techniques. The chromatographic data of biodiesel ethyl faveleira indicated conversion of 97.02%, which is consistent with the minim limit established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, especially ethyl linoleate. The spectroscopic data indicated main band characteristics of ester. Thus it is concluded that the oil faveleira has potential as a raw material for production of biodiesel.

KEY-WORDS: Biodiesel, Faveleira, Characterization.

UFCG / BIBLIOTECA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	<i>Reação de Transesterificação</i>	14
Figura 2	<i>Faveleira Nativa com Flores</i>	15
Figura 3	<i>Estrutura geral de um triacilglicerol [R1, R2, R3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente</i>	17
Figura 4	<i>Sementes de <i>Cnidoscolus phyllacanthus</i> (M. Arg.) Pax & Hoffm.....</i>	21
Figura 5	<i>Produção de oleaginosas no Brasil</i>	23
Figura 6	<i>Produção de biodiesel no Brasil.</i>	24
Figura 7	<i>Transesterificação</i>	25
Figura 8	<i>Processo de Síntese do Biodiesel</i>	28
Figura 9	<i>Degomagem do óleo de Faveleira</i>	31
Figura 10	<i>Neutralização do óleo de Faveleira</i>	31
Figura 11	<i>Lavagem do óleo de Faveleira</i>	32
Figura 12	<i>Separação dos biodieseis de Faveleira obtido de óleo refinado na rota Etílica e Metílica</i>	33
Figura 13	<i>Lavagem dos Biodieseis metílico e etílico</i>	34
Figura 14	<i>Cromatograma do Biodiesel Etílico de Faveleira.....</i>	36
Figura 15	<i>Espectro Infravermelho do Biodiesel Etílico de Faveleira.....</i>	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 <i>Nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos.....</i>	18
Tabela 2 <i>Índices de acidez do óleo de Faveleira</i>	35
Tabela 3 <i>Parâmetros de Acidez dos Biodieseis</i>	35
Tabela 4 <i>Dados cromatográficos do Biodiesel de Faveleira</i>	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo Geral.....	16
2.2. Objetivos Específicos.....	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1. Matéria-Prima.....	17
3.1.1. Óleos e Gorduras.....	17
3.1.2. Óleo de Faveleira.....	19
3.2. Biodiesel.....	22
3.2.1. Reação de Transesterificação.....	24
3.3. Caracterização do Biodiesel.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1. Matéria-Prima.....	26
4.2. Refino do Óleo.....	26
4.2.1. Processo de Degomagem do Óleo.....	26
4.2.2. Processo de Neutralização do Óleo.....	27
4.3. Processo de Síntese do Biodiesel.....	27
4.3.1. Rendimento.....	28
4.4. Análise Físico-química do Biodiesel de Faveleira.....	29
4.4.1 Índice de Acidez	29
4.5. Caracterização do óleo e Biodiesel de Faveleira.....	29
4.5.1 Cromatografia em fase gasosa.....	30

4.5.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	30
4.6. Experimental	30
4.6.1. Refino do óleo de Faveleira.....	30
4.6.2. Obtenção do Biodiesel de Faveleira na Rota Metílica e Etilica.....	32
4.6.3. Lavagem, secagem e Rendimento dos Biodieseis	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1. Índice de acidez do óleo de Faveleira	35
5.2. Índice de acidez dos Biodieseis de Faveleira	35
5.3. Caracterização do Biodiesel.....	36
5.5.1. Estudo Cromatográfico.....	36
5.5.2. Análise Espectroscópica.....	37
6. CONCLUSÕES.....	38
7. REFERÊNCIAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

O uso de energias renováveis decorre, principalmente, em razão da possível finitude das reservas de petróleo, da concentração de petróleo em áreas geográficas de conflitos, das novas jazidas em locais onde a extração é onerosa, além da busca do Desenvolvimento Sustentável (SEBRAE, 2007).

A origem do biodiesel data do século XIX, com a invenção do motor a diesel, idealizado por Rudolph Diesel, que utilizou em seu experimento um combustível a base de amendoim, apresentando-o na Feira de Paris em 1900. Contudo, em razão do acúmulo de resíduos gordurosos e depósito de carbono, os estudos de produção de combustíveis à base de óleos vegetais foram abandonados naquele momento. No entanto, somente após choques do petróleo, as fontes de energia renováveis voltaram a ser discutidas. Especialmente após 1997, com o protocolo de Kyoto, onde os países comprometeram-se com a redução crescente dos níveis de poluição (COELHO, 2007).

No Brasil, em detrimento da necessidade energética, foi criado em 14 de novembro de 1975 o Proálcool, pelo Decreto nº 76.593. No entanto com a baixa do preço do petróleo, o Proálcool foi sendo deixado de lado. Neste mesmo período foi proposto o uso energético de óleos vegetais no Brasil, originando o Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins energéticos. Enquanto que, nos os Estados Unidos, na Malásia e alguns países da Europa investiam com sucesso, na pesquisa de combustíveis alternativos vegetais, entre eles o biodiesel de óleo de canola (colza), palma e soja.

Para agilizar as fabricações do novo combustível, foi criada uma empresa, a Produtora de Sistemas Energéticos Ltda (Proerg) que implantou uma unidade piloto industrial com a capacidade produtiva de 200 litros por hora de biodiesel. A refinaria planta piloto foi financiada pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e recebeu apoio de Ministério da Aeronáutica. Diversas oleaginosas foram utilizadas, tais como soja, babaçu, amendoim, algodão, colza, girassol, dendê, maracujá e até óleo de peixe (PARENTE, 2006).

Com o objetivo de regular a produção de biocombustível em nível nacional, o Governo brasileiro implantou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB1), em 2005. O desafio consiste em implantar um programa energético auto sustentável, considerando preço, qualidade e garantia de abastecimento, além de

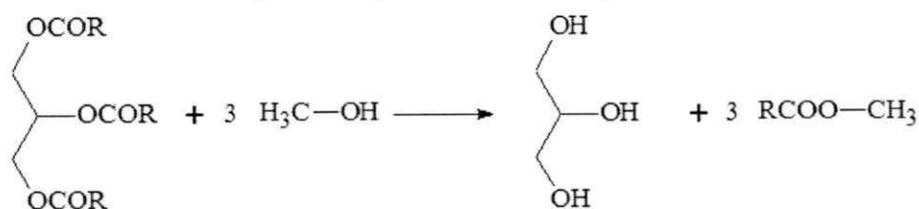
UFMG / BIBLIOTECA

propiciar geração de emprego e renda, com sustentabilidade ambiental (SUDENE, 2007).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras [Biodiesel o novo combustível do Brasil, 2010]. Quimicamente o biodiesel se caracteriza como um combustível formado por ésteres de ácidos graxos, ésteres alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa.

Com base nos óleos vegetais da categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, todos estes podem ser transformados em biodiesel, o qual pode ser obtido por processos químicos, como craqueamento e transesterificação (Figura 1). Este último é o mais utilizado; a matéria-prima é submetida a um processo de neutralização e secagem, e a acidez é reduzida por uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio. Para a remoção da glicerina é utilizado metanol ou etanol (PARENTE, 2003). A glicerina é um produto de valor comercial e entre suas aplicações estão a utilização nas indústrias farmacêutica, de cosméticos (emoliente), química (gliceroquímica), de alimentos, como solvente para tintas e vernizes, lubrificante em diversas aplicações práticas, compósitos (plásticos biodegradáveis) e substrato para processos biotecnológicos (JUNGERMANN; SONNTAG, 1991).

Figura 1- Reação de Transesterificação.



Fonte: Wikipédia, 2012.

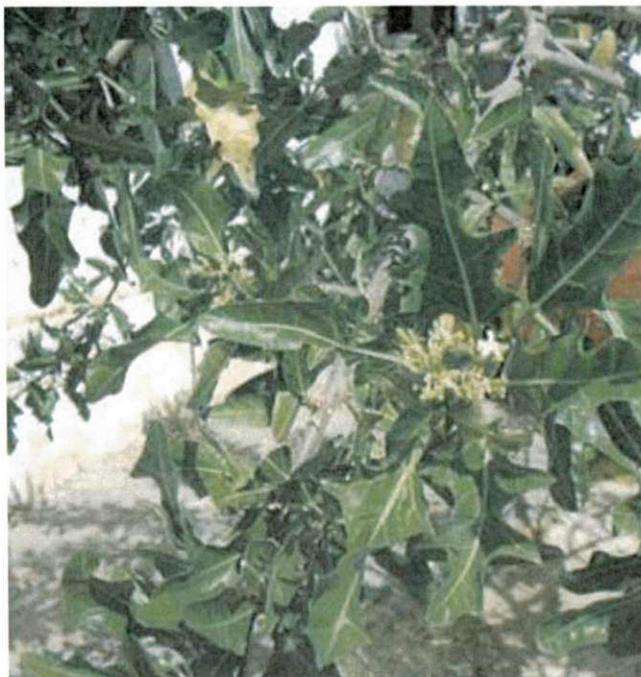
O semiárido brasileiro apresenta grande diversidade de oleaginosas, cujo cultivo é restrito a fins alimentícios. Há um grande potencial a ser explorado, tanto em relação ao aproveitamento energético de culturas temporárias e perenes, como em relação ao aproveitamento energético do óleo residual proveniente da alimentação.

Uma das sementes que vem sendo utilizadas é a Faveleira (*Cnidoscolus phyllacantus*) que se caracteriza como uma euforbiácea arbórea típica da região semiárida do nordeste brasileiro com características xerófilas. É uma espécie resistente à seca cujo látex e folhas são utilizadas na medicina popular e suas sementes, para alimentação da população rural em períodos de escassez de alimentos (DAUN *et. al.*, 1987).

A faveleira, árvore das caatingas hiperxerófilas, mede de três a cinco metros de altura, vegeta na caatinga e no sertão, de solo seco, pedregoso e sem humo, e em áreas que apresentam precipitação pluviométrica abaixo dos 600-700 mm anuais, sem cobertura protetora, exposta a forte irradiação (DUQUE, 2004). É comumente encontrada no sertão e na caatinga do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Bahia (LIMA, 1996).

O início da floração ocorre em janeiro e a frutificação, em fevereiro (LIMA, 1996). Na região de Patos-PB, esta espécie inicia a sua floração (Fig. 2) em janeiro e a frutificação prolonga-se até maio, embora possa permanecer todo o tempo com folhas e em constante floração em condições favoráveis (NÓBREGA, 2001).

Figura 2 - Faveleira Nativa Com Flores.



Fonte: Joab Josemar Vitor.

Para Nóbrega (2001) devido ao alto teor de óleo contido nas sementes de faveleira, esta possui um grande potencial como uma matriz energética para a produção de biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade de obtenção do biodiesel de Faveleira (*Cnidoscolus phyllacantus*), a fim de definir o rendimento da reação e realizar sua caracterização.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar o óleo de Faveleira;
- Analisar as condições de obtenção do biodiesel de Faveleira nas rotas metílica e etílica;
- Determinar o índice de acidez dos referidos biodieseis;
- Caracterizar o biodiesel etílico de faveleira através de técnicas cromatográficas e espectroscópicas.

UFMG / BIBLIOTECA

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Matéria – Prima

Na produção de biodiesel a matéria-prima utilizada são os óleos vegetais, que são extraídos das sementes de diversas oleaginosas.

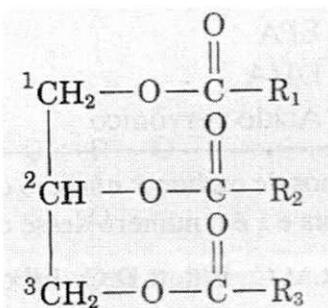
3.1.1. Óleos e Gorduras

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas da atualidade e cerca de dois terços são usados em produtos alimentícios fazendo parte da dieta humana. Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (PÉREZ-CAMINO, 1988.)

Os óleos vegetais compõem-se principalmente de triacilgliceróis (> 95%) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis (LEHNINGER, 1995). A obtenção do óleo vegetal bruto é feita por meio de métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas usando-se um solvente como extrator e prensagem.

Os triacilgliceróis (Figura 3) são compostos insolúveis em água e a temperatura ambiente possuem uma consistência de líquido para sólido. Quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos (FARIA, 2002; GIESE, 1996).

Figura 3 - Estrutura geral de um triacilglicerol [R1, R2, R3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente.



Fonte: [VOET, 2006]

Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (FARIA, 2002; HIDALGO 2003). Neste contexto temos que os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídeos e não glicerídeos.

Os glicerídeos: são definidos como produtos da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou esterificados, constituindo os óleos e gorduras (MORETTO, E; FETT, GONZAGA, L.V. 2002). Quando saturados possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico; são mais reativos e mais suscetíveis a termo oxidação (GEISE, 1996). Na Tabela 1 são apresentadas a nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos.

Tabela 1- Nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos.

Ácido	Símbolo	Ponto de Fusão (°C)
Butírico (Butanoíco)	4:0	- 4,2
Capróico (Hexanoíco)	6:0	- 3,4
Caprílico (Octanoíco)	8:0	16,7
Cáprico (Decanoíco)	10:0	31,6
Laúrico (Dodecanóico)	12:0	44,2
Mirístico(Tetradecanoíco)	14:0	54,4
Palmitico (Hexadecanoíco)	16:0	62,9
Esterárico (Octadecanoíco)	18:0	69,6
Araquídico (eicosanoíco)	20:0	75,4
Behêmico (docosanoíco)	22:0	80,0
Lignocérico(tetracosanoíco)	24:0	84,2
Oléico(9(z) –octadecenóico	18:1 (cis 9)	16 -17
Linoléico-octadecadienóico	18:2 (cis 6 e cis 9)	5,0
Linolênico- octadecatrienóico.	18:3 (cis 9, cis 12 e cis 15)	11,0

Fonte: Uiera, 2004 (37)

UFCC / BIBLIOTECA

Os não-glicerídeos: em todos os óleos e gorduras, encontramos pequenas quantidades de componentes não-glicerídeos (MORETTO E FETT, 1998). Os óleos vegetais brutos possuem menos de 5% e os óleos refinados menos de 2%. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente.

Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido (MORETTO, E.; FETT, GONZAGA, L.V. 2002). Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas (FARIA 2012).

Os ácidos graxos se apresentam em maior proporção nas gorduras e possuem ligações simples (saturados) entre os átomos de carbono, ou apenas uma ligação dupla, favorecendo a um melhor empacotamento entre moléculas e conferindo-lhe ponto de fusão relativamente alto. Tais ácidos graxos apresentam-se com certo número de carbonos variando de 4 a 24 (GEISE, 1996). Estes ácidos graxos podem ser insaturados e saturados. O ácido saturado mais importante é o ácido esteárico (C18:0) e os insaturados mais importantes são: ácido oléico (C18:1 *cis*9), ácido linoleico (C18:2 *cis*6, *cis*9), ácido linolênico (C18:3 *cis*9, *cis*12, *cis*15). A maioria dos óleos vegetais contém uma grande quantidade de ácidos graxos mono ou poli-insaturados (KAISERSBERGER, 1989).

A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química: óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados.

3.1.2. Óleo de Faveleira

Os primeiros registros de estudos com Faveleira (*Cnidocolus phyllacanthus*) datam de 1937 e foram feitos por Phyllipp Von Lutzburg. Este botânico estudou o xerofilismo da vegetação nordestina, esclarecendo como as plantas resistem à seca e ressurgem fisiologicamente com folhas, flores e frutos logo após as primeiras chuvas. A *Cnidocolus phyllacanthus* (faveleira) é uma planta xerófila endêmica do semiárido do nordeste do Brasil (BATISTA *et al.*, 2007) estando bem adaptada às condições edafoclimáticas do ambiente. Dotada de grande resistência à seca, a faveleira é uma planta rústica e de rápido crescimento, podendo ser usada para recomposição de florestas e para a recuperação de áreas degradadas (EMBRAPA, 2007).

UFCG / BIBLIOTECA

A faveleira pode ser encontrada com duas características, sem espinhos, considerada mutante e registrada pela primeira vez no município de Independência, Ceará - e com espinhos, sendo a forma mais comum na região semiárida. Todas as suas partes podem ser aproveitadas, desde a raiz até suas folhas (VIANA; CARNEIRO, 1991). A faveleira tem espinhos localizados nas vizinhanças dos pontos de inserção das folhas; nestas, distribuem-se desde o pecíolo até a nervura principal e nas faces dorsal e ventral do limbo; nos frutos, os espinhos são localizados em faixas compreendidas entre as linhas de deiscência, mantidas inermes juntamente com as áreas basais (MOREIRA et al. 1974).

A árvore, se cortada em qualquer parte, exsuda seiva branca, semelhante a um látex, pegajosa, e que, uma vez seca, se torna quebradiça. As folhas são de forma ovada, elíptico-ovalada, sinuosa a sublobada, membranácea, de bordos profundamente lobados, terminadas em pequenos espinhos. Apresenta número variável de pelos urticantes, às vezes simples, ou unidos na base, chegando a alcançar mais de 1 cm de comprimento, de coloração branca. Na inflorescência, em cimeira, desenvolve-se primeiramente a flor central. Na flor masculina, com cinco pétalas brancas, os estames são unidos pelos filetes e constam de nove anteras de cor amarela, em três grupos de três. Na base do androceu há um disco reduzido com seis peças lineares, espessas. Na flor feminina, o ovário é verde, encimado por estigma mais ou menos laminar, lobado. O fruto, uma cápsula tricoco esquiscárpica, com 1,5-2,0 cm de comprimento, apresenta a superfície recoberta total ou parcialmente por pelos urticantes. A semente, de testa dura, é lisa e o albúmen, rico em óleo comestível (LIMA, 1989).

A faveleira possui raízes tuberculadas, xilopódios, com reservas alimentares elaboradas durante as chuvas, mediante a fotossíntese nas folhas e minerais absorvidos pelas raízes que se acumulam nos órgãos subterrâneos, para manutenção do vegetal na seca, e permite o aparecimento de novas folhas, flores e frutos (DUQUE, 2004).

Ribeiro Filho et al., (2007), constataram que as raízes finas da faveleira, folhas e ponteiros do caule apresentam substancial concentração para Nitrogênio e Fósforo. A composição de ácidos graxos no óleo da faveleira demonstrou a presença, em sua maioria, de componentes insaturados entre eles o ácido linoléico, com valor culinário comparável aos óleos de girassol, milho e oliva.

A utilização da faveleira como planta medicinal é uma prática bastante comum na região semiárida. A casca e a entrecasca do caule podem ser usadas como agente anti-inflamatório, desinfetante, cicatrizante e na cura de bicheiras. O látex pode ser

usado na cauterização de verrugas e como coagulante do sangue (DAUNT et al., 1987; GALVÃO, 1960). As folhas quando maduras e a casca verde são forrageiras para bovinos, caprinos, ovinos e suínos. O farelo dos galhos e folhas da faveleira tem um potencial nutritivo semelhante ao do farelo do caroço de algodão (*Gossypium hirsutum* L.), de acordo com Gomes (1973).

As sementes da faveleira (Figura 4) assemelham-se às da mamoneira, possuindo pigmento pintalgado, castanho escuro; na extremidade oposta à carúncula, apresenta um achatamento o que não ocorre na mamona (PINTO, 1963). A semente pesa 0,35 g e chega a fornecer 35 % de óleo.

Figura 4 - Sementes de *Cnidoscolus phyllacanthus*.



Fonte: Lorenzetti (1998), Jair Ferraz Productions.

O biodiesel do óleo da faveleira apresenta bons resultados para sua utilização como combustível. O uso do biocombustível derivado do óleo da faveleira fará com que a produção ajude aos agricultores obter renda sem se locomover para as grandes capitais, principalmente na região Nordeste do Brasil e pode ser uma solução para reduzir o desemprego e a fome de milhares de famílias na Paraíba. Além do mais, haverá uma redução da poluição atmosférica (SILVA et al., 2007).

Com a redução dos seus espinhos, a mesma poderá ser mais facilmente para produção de óleo, gerando, assim, a torta de suas sementes, que são fontes de alimento humano e de animais domésticos e silvestres (LIMA, 1996). Além disso, o óleo desta espécie pode servir como matéria-prima para a obtenção de biodiesel conforme discutido por Silva et al. (2007) e Conceição et al. (2007).

3.2. Biodiesel

Os primeiros relatos do uso de óleos vegetais como combustíveis remontam a 1900, quando Rudolph Diesel seria quem os utilizaria pela primeira vez. Por possuírem alto índice de cetano e um poder calorífico elevado, teoricamente, seu uso *in natura* se presta para a queima em motores do ciclo diesel, como pressupunha o próprio inventor desse motor, que em 1900 apresentou um modelo capaz de queimar óleo de amendoim (ACIOLI, 1994, LOVATELLI, 2001, D'AGOSTO, 2004).

O Protocolo de Kyoto, criado em 1997, vem tentando mobilizar a comunidade internacional para que promova uma ação conjunta com o objetivo de estabilizar na atmosfera a concentração dos gases causadores do efeito estufa e, assim, limitar a interferência antropogênica sobre o sistema climático global (Greenpeace International, 2003 *apud* RAMOS *et al.*, 2010).

Os recursos renováveis representam cerca de 20% do suprimento total de energia, em termos mundiais, sendo 14% de biomassa e 6% de fonte hídrica. Os recursos renováveis suprem pouco menos de dois terços dos requisitos energéticos no Brasil, pois da energia total consumida cerca de 35% são de origem hídrica e 25% são provenientes de biomassa. Em termos energéticos, estima-se que existam dois trilhões de toneladas de biomassa no globo terrestre ou cerca de 400 toneladas por pessoa, o que corresponde a 8 vezes o consumo anual mundial de energia, mostrando, dessa forma, o grande potencial que essas fontes renováveis têm para suprir uma demanda de energia crescente.

A utilização de algumas fontes energéticas alternativas (entre as quais está a agroenergia), que antes não apresentavam competitividade econômica, tem sido viabilizada devido aos aumentos significativos nos preços dos combustíveis fósseis.

O Brasil, apesar de não ser um grande emissor de gases poluentes, vem promovendo medidas condizentes com essa nova conjuntura, através do desenvolvimento e da atualização periódica de inventários nacionais sobre o tema (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002 *apud* RAMOS *et al.*, 2010).

Os biocombustíveis são fontes de energias renováveis obtidos do processamento da cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. Deste modo, o biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais, obtido pela reação de transesterificação. Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-mansão.

Alguns estudos apontam índices de emissão de CO₂ até 80% menores em relação ao diesel de petróleo, tornando-se, portanto, uma opção não agressiva ao meio ambiente. Combustíveis alternativos para motores a diesel são cada vez mais importantes devido à escassez das reservas de petróleo e aos problemas de poluição ambiental. Um grande número de estudos tem mostrado que os triglicerídeos são uma alternativa promissora ao diesel.

A demanda de produção de biodiesel no Brasil (Figuras 5-6) é caracterizada como previsto na Lei Federal nº 11.097 de 13.01.2005, a qual define biodiesel como novo combustível na matriz energética brasileira, estabelecendo mistura obrigatória de 2% a partir de janeiro de 2005 e de 5% em janeiro de 2013, em todo o território nacional.

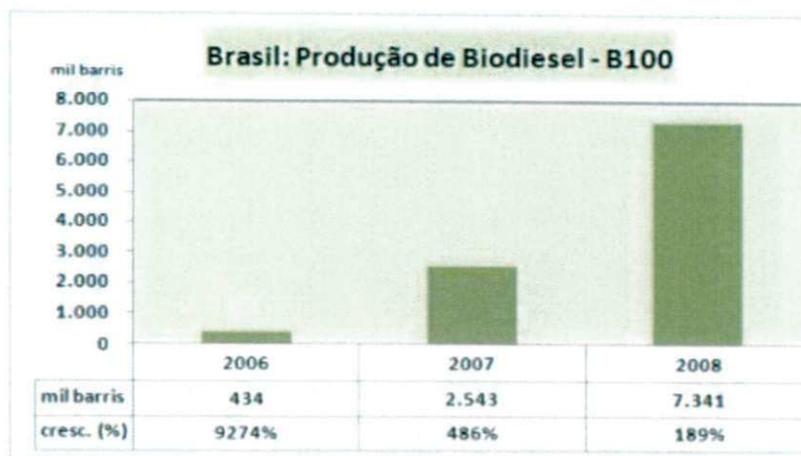
Figura 5 - Produção de oleaginosas no Brasil.



Fonte: MENEZES, C. G. P.; FIDALGO, J. L. G.; SILVA, T. D.

UFCG / BIBLIOTECA

Figura 6 - Produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: ANP

Fonte ANP.

Algumas das vantagens relacionadas tanto ao uso de biodiesel a partir de oleaginosas podem ser definidas como:

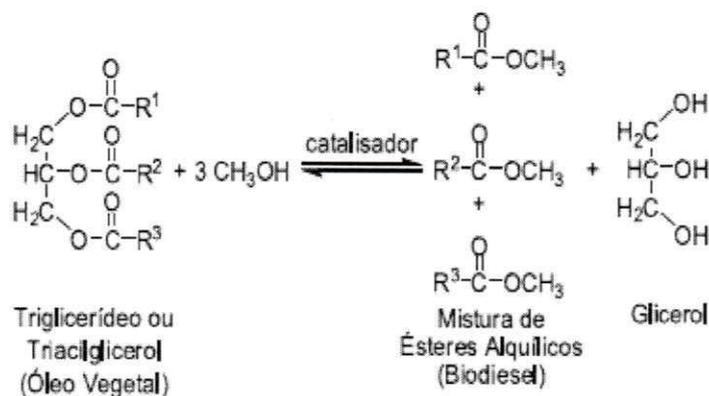
- É energia renovável: as terras cultiváveis podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas como fonte de matéria-prima para o biodiesel.
- É constituído por carbono neutro: o combustível tem origem renovável ao invés da fóssil. Desta forma, sua obtenção e queima não contribuem para o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera, zerando assim o balanço de massa entre emissão de gases dos veículos e absorção dos mesmos pelas plantas.
- Possui um alto ponto de fulgor: conferindo ao biodiesel manuseio e armazenamento mais seguros, entre outras.

3.2.1. Reação de Transesterificação

Basicamente existem quatro processos aplicados para a fabricação de biodiesel: Diluição, microemulsificação, pirólise e transesterificação.

A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção do biodiesel (Figura 7). Consiste numa reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta, em presença de um catalisador, da qual também se extrai a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química

Figura 7 - Reação de transesterificação



Fonte: RINALDI, R; GARCIA, C; MARCINIUK, L. L; ROSSI, A.V; SCHURCHARDT, UJf.

A reação de transesterificação é uma reação reversível, e necessita de excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para direita. Com relação ao álcool utilizado na reação, os mais frequentemente empregados são os de cadeia curta (1 a 4 carbonos), sendo no Brasil, o uso do etanol anidro o mais vantajoso, pois é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido através da biomassa, tornando o processo totalmente independente de petróleo e totalmente agrícola.

A reação de produção do biodiesel pode ser conduzida em presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos, sendo o uso da catálise alcalina a mais vantajosa quando se considera o custo, a velocidade da reação, o maior rendimento e a seletividade.

3.3. Caracterização do Biodiesel

A Resolução ANP Nº 14 de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012 (Anexo I) define como se desenvolve o processo de obtenção do Certificado de Qualidade do biodiesel. O monitoramento é feito por laboratórios capacitados, seguindo as especificações do Regulamento técnico Nº 04/2012 da ANP para o biodiesel comercializado no Brasil, nas quais são definidas de acordo com os métodos padronizados pela ASTM (normas americanas); EN/ISO (normas europeias) e ABNT/NBR (normas brasileiras). Neste

UFCG / BIBLIOTECA

contexto, para ser introduzido no mercado, o biodiesel necessita atender ao referido padrão de qualidade sendo inspecionado e certificado.

Dentre os fatores que podem influenciar a qualidade do biodiesel, podemos citar: a matéria-prima, a composição em ácidos graxos, que pode apresentar uma menor estabilidade oxidativa, atrelado à presença de ligações duplas, assim como também o aumento da viscosidade e densidade, o processo de produção com a formação de interferentes, o emprego de outros materiais no processo e parâmetros posteriores à produção (KNOTHE, et al, 2006).

4. METODOLOGIA

4.1. Matéria-Prima

O óleo de Faveleira foi obtido com fornecedor local na cidade de Patos - PB.

4.2. Refino do Óleo

No refino, os óleos brutos passam por um processo que os tornam livres de impurezas, e neste caso, próprio para produção de biodiesel, contribuindo para um considerável rendimento da transesterificação. As etapas do refino são as seguintes: degomagem e neutralização, segundo metodologia adaptada de Moraes (2001).

4.2.1. Processo de Degomagem do Óleo

Na degomagem, o óleo bruto recebeu aquecimento até 80 °C, em seguida, adicionou-se ao mesmo 1% (da massa do óleo) de H₃PO₄ (85% comercial) e 3% de água destilada com temperatura média de 45 °C. Após adicionados o ácido fosfórico e a água destilada, a mistura foi submetida a agitação vigorosa durante 30 minutos, onde em seguida é centrifugada para separação da goma (Proteínas, fosfolípidos, cinzas e impurezas). O material sobrenadante da etapa de centrifugação foi levado a um funil de separação em que permaneceu em repouso por 30 minutos (FREIRE, 2009). Havendo a formação de duas fases, uma deve ser descartada e o óleo coletado.

UFMG / BIBLIOTECA

4.2.2. Processo de Neutralização do Óleo

A qualidade do óleo a ser utilizado é de extrema importância para a reação de transesterificação. Desde modo, o ideal é o óleo apresentar índice de acidez inferior a 1,0. Neste sentido o óleo que apresentar acidez superior deve ser neutralizado.

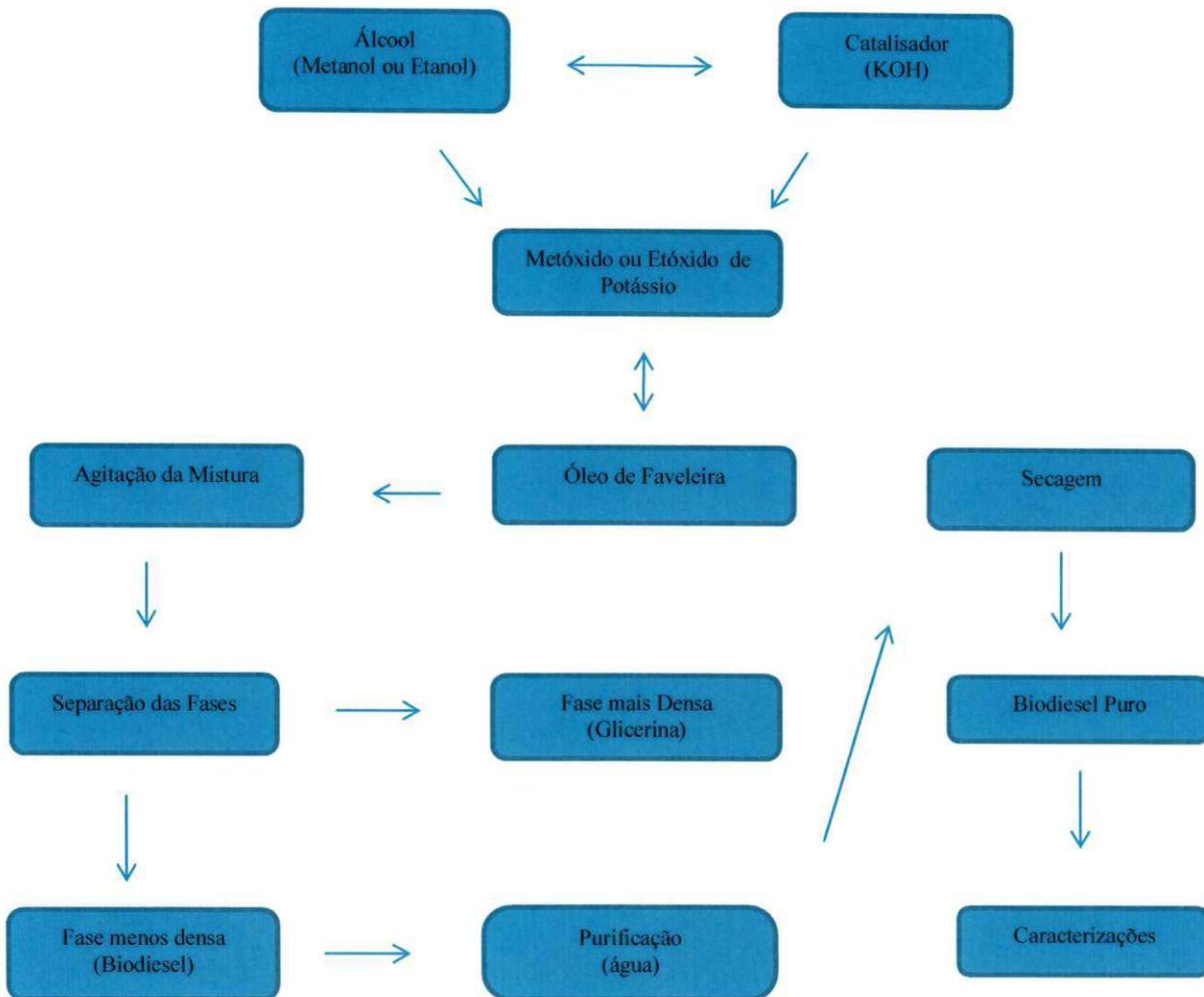
Determinou-se o índice de acidez do óleo por titulação com hidróxido de sódio. Como o óleo utilizado apresentou índice de acidez superiores a 1,0 mg KOH/g, a neutralização foi feita pela adição alcalina de NaOH 7% ao óleo, a temperatura ambiente. A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos, em agitador mecânico FISATOM BRASIL - Mod 715, aquecida a 70 °C para quebrar a emulsão, mantendo agitação lenta, e logo após foi transferida para um funil de decantação em que permaneceu até a separação das fases óleo-sabão. A fase inferior foi descartada e o óleo foi lavado com água fervente. Após a lavagem o óleo foi seco em estufa (MORETTO, 1998).

4.3. Processo de Síntese do Biodiesel

O óleo de faveleira foi dividido em duas partes, sendo realizadas duas sínteses, uma na rota etílica e outra na rota metílica. Na transesterificação etílica, a razão molar óleo: álcool foi de 1:9, ou seja, para cada 100g de óleo adicionou-se 30g de álcool etílico. Na metílica a razão molar consiste em 1:6 em que para cada 100g de óleo, adicionou-se 20g de álcool metílico. Em ambos foram adicionados 1% de catalisador KOH, para serem misturados ao álcool, formando assim o metóxido quando o álcool utilizado foi o metanol, e o etóxido quando o álcool foi etanol (Figura 8).

Os óleos permaneceram por 2 horas em agitação. Após a reação de transesterificação obteve-se a massa reacional final, compreendida de duas fases. A fase mais pesada foi composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa foi constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos (dependendo da natureza do álcool) também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas. E enfim na etapa de purificação os ésteres foram lavados e secos, resultando no biodiesel puro.

Figura 8 - Processo de Síntese do Biodiesel.



4.3.1. Rendimento

O cálculo do rendimento dos biodieseis sintetizados foi realizado também de acordo com a metodologia adaptada de Moraes (2001), tendo como referência a massa inicial do óleo (M_o), e massa final do biodiesel puro (M_b). Com isso, o valor do rendimento do processo reacional foi obtido mediante a equação 1:

$$R = \frac{M_b}{M_o} \times 100\% \quad \text{Eq. (1)}$$

4.4 Análise físico-química do Biodiesel de Faveleira

4.4.1 Índice de Acidez

Definido como o número de miligramas de Hidróxido de Potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de 2g de óleo (MORETTO E FETT, 1998), o índice de acidez se caracteriza como uma das propriedades Químicas dos Lipídios que formam os óleos vegetais.

Portanto, pesou-se 2g da amostra em erlenmeyer e adicionou-se 25mL de solução éter-álcool (2:1) neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1N. Em seguida adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol/L até atingir a coloração rósea.

Cálculos:

$$\text{Índice de acidez: } \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

V= número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1M gasto na *solução*;

f= fator de correção de hidróxido de sódio;

p= número de gramas da amostra;

4.5 Caracterização do Biodiesel de Faveleira

A caracterização do biodiesel etílico de faveleira foi realizada através de técnicas cromatográficas e espectroscópicas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM/UFPB).

4.5.1 Cromatografia em fase gasosa

A técnica de cromatografia em fase gasosa foi utilizada para determinar o teor e a composição dos ésteres no biodiesel.

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

4.5.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

As análises espectroscópicas indicam a presença dos grupos funcionais característicos das amostras. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em Espectrofotômetro BOMEM modelo MB-102, na região de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr.

4.6. Experimental

4.6.1. Refino do óleo de Faveleira

Inicialmente pesou-se o óleo bruto de Faveleira que obteve uma massa total de 1232,04 g. Após efetuar-se a pesagem, o óleo foi filtrado á vácuo, para a retirada parcial de parte das impurezas misturadas ao óleo bruto.

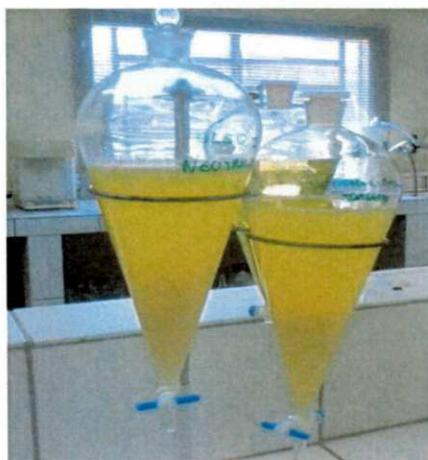
No processo de refino realizou-se as etapas de degomagem e neutralização, a fim de eliminar mais interferentes, como: fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais, ácidos graxos livres, que de certa forma influenciam na qualidade do biodiesel. Na degomagem (Figura 9) os componentes não-glicerídeos foram separados por decantação, que resultou, na formação de três fases. As duas fases inferiores foram descartadas e o óleo foi coletado. Após esse processo, o óleo foi neutralizado, já que apresentou um índice de acidez elevado.

Figura 9 - Degomagem do óleo de Faveleira



Como o óleo de Faveleira foi dividido em duas medidas, com massas de 534,06g e 629,09g utilizou-se na primeira e segunda neutralização dos dois óleos, respectivamente, 26,74 mL e 31,45 mL de solução de NaOH 7%, em uma média de 5% em relação a massa do óleo. Deixou-se em agitação por um período de 30 minutos, após passado esse tempo, as misturas foram aquecidas até atingir a temperatura de 80°C (FREIRE, 2009). Em seguida, foram transferidos para funis de decantação de 1000 mL onde permaneceram durante 20 horas (Figura 10).

Figura 10 - Neutralização do óleo de Faveleira.



Separou-se o óleo do sabão, este foi descartado e o óleo passou por um processo de lavagem (Figura 11) para retirar resíduos de sabão com água destilada fervente. Em seguida foram secos em estufa a 70°C.

Figura 11 - Lavagem do óleo de Faveleira.



O óleo obtido após a secagem pesado, submetido aos cálculos de rendimento e logo após foi armazenado em um recipiente de cor âmbar.

4.6.2. Obtenção do Biodiesel de Faveleira nas Rotas Metílica e Etilica.

A síntese do Biodiesel metílico de Faveleira foi realizada através da pesagem de 265,59g de óleo em um béquer de 1000mL, em seguida preparou-se o metóxido de potássio, misturando-se 67,24mL de metanol e 2,65g de KOH.

Adicionou-se o metóxido de potássio ao óleo de Faveleira, na razão molar 1:6 óleo/álcool, colocando-se sob um agitador magnético durante duas horas à temperatura ambiente, fazendo ocorrer a reação de transesterificação. Logo que, passada duas horas a mistura foi transferida para um funil de decantação, com o objetivo de separar as fases. Deixou-se decantando por 24 horas. Logo ocorreu a formação de duas fases, uma rica em ésteres metílicos menos densa e mais clara e outra rica em glicerina e água, mais densa e mais escura (Figura 12).

Figura 12 - Separação dos biodieseis de Faveleira na rota Etlíca e Metilíca.



Para a rota etlíca utilizou-se massa de óleo refinado de Faveleira de 253,52g na razão molar 1:9 óleo/etanol e 1% de KOH, preparando-se o etóxido de potássio.

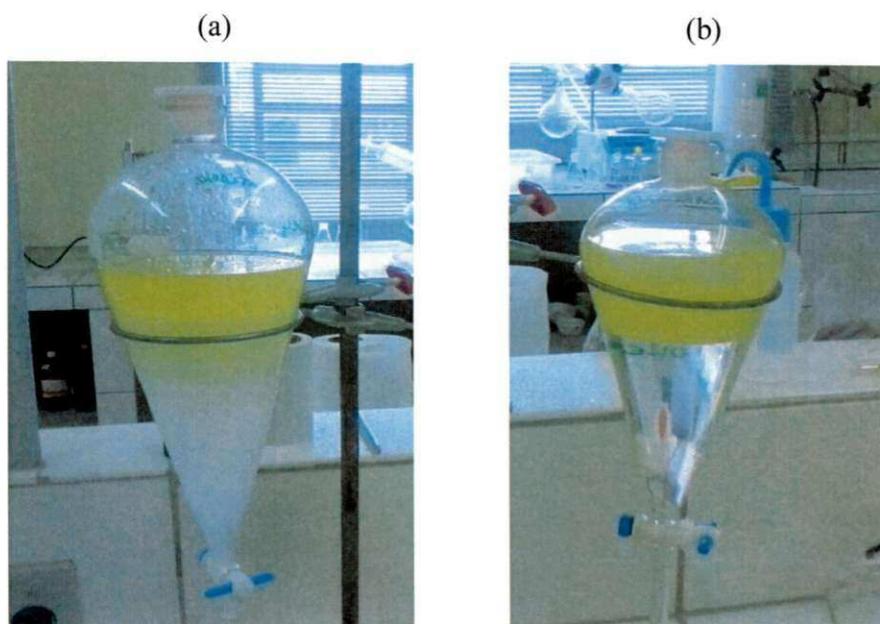
Na reação de transesterificação, adicionou-se o etóxido de potássio ao óleo de Faveleira, colocando-se sob um agitador magnético durante duas horas à temperatura ambiente. Logo que, passada duas horas a mistura foi transferida para um funil de decantação, com o objetivo de separar as fases.

4.7. Lavagem, secagem e Rendimento dos Biodieseis

Após a decantação as glicerinas foram recolhidas. Os biodieseis foram submetidos a processo de purificação, por meio da lavagem, onde ocorre a remoção de impurezas. Os ésteres metílicos e etlícos foram lavados com água destilada fervente para retirar algumas impurezas (Figura 13) dentre elas o catalisador KOH, observando-se a alcalinidade com o indicador fenolftaleína.

UFCCG / BIBLIOTECA

Figura 13 - Lavagem dos biodieseis metílico (a) e etílico (b)



Em seguida os ésteres metílicos e etílicos foram secos em estufa a vácuo na temperatura de 70°C por 8 horas. Resfriou-se em dessecador e armazenou-se em recipiente de cor âmbar, logo após foi pesado. O peso e os rendimentos dos dois biodieseis foram, respectivamente, de 224,70g do biodiesel metílico, com rendimento percentual de 84,60%. Para o biodiesel etílico obteve-se como massa reacional 192,67g proporcionando rendimento de 75,99 %.

Os valores de rendimentos obtidos ficaram abaixo do esperado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises do óleo e biodiesel de Faveleira, obtido nas rotas metílica e etílica, serão apresentados e discutidos. Além da caracterização do biodiesel através de análises cromatográficas e espectroscópicas.

Levando em consideração que no Brasil, o uso do etanol é mais vantajoso, pois é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido através da biomassa, tornando o processo totalmente independente de petróleo e totalmente renovável, apenas o biodiesel obtido pela rota etílica foi caracterizado.

5.1. Índice de acidez do óleo de Faveleira

Após o processo de secagem, o óleo refinado de Faveleira foi submetido ao teste do índice de acidez, onde após a etapa de refino, diminuiu significativamente, adequando-o para a reação de transesterificação e apontando a eficiência do processo de neutralização (Tabela 2).

Tabela 2 - Índices de acidez do óleo de Faveleira.

	Antes da Neutralização	Após a Neutralização
Índice de acidez (mg KOH/g)	4,90	0,40

5.2. Índice de acidez dos Biodieseis de Faveleira

Os valores de índice de acidez dos biodieseis encontraram-se dentro dos limites estabelecidos, pois o índice de acidez ficou abaixo de 0,50 mg KOH/g (Tabela 3).

Tabela 3 - Parâmetros de Acidez dos biodieseis.

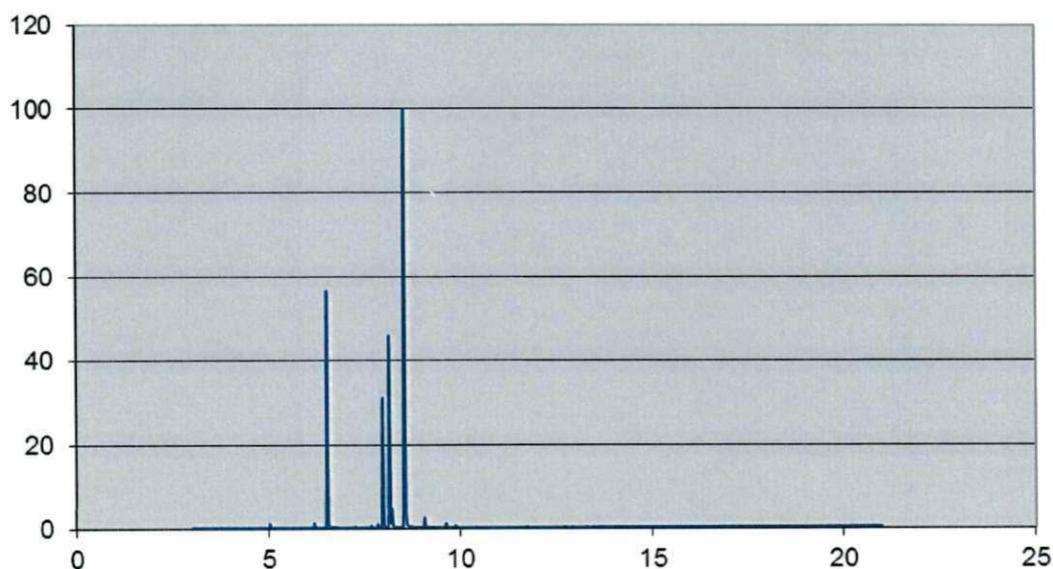
	Biodiesel de Faveleira Rota Metilica	Biodiesel de Faveleira Rota Etilica
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,16	0,20

5.3. Caracterização do Biodiesel

5.3.1. Estudo cromatográfico

Os dados cromatográficos (Figura 14) confirmaram a conversão do óleo de faveleira em ésteres, indicando conversão em teor de ésteres de 97,02%; cujo valor se encontra acima do limite mínimo (96,5%) estabelecido pelo Regulamento Técnico nº 04/2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Figura 14 – Cromatograma do Biodiesel Etílico de Faveleira.



A cromatografia em fase gasosa confirmou a conversão dos ésteres após a transesterificação e indicou maior quantidade dos ésteres linoleato e oleato de etila (Tabela 4).

UFCG / BIBLIOTECA

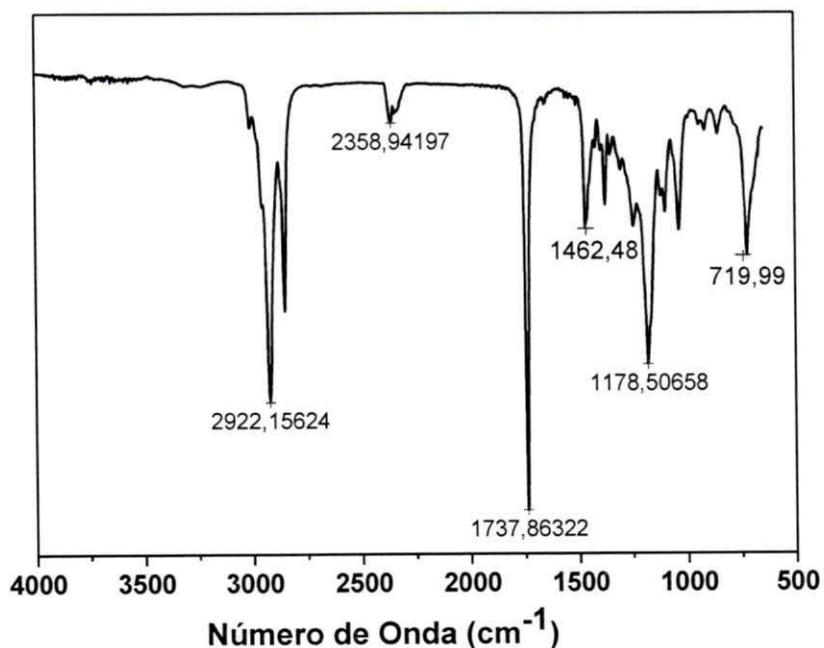
Tabela 4 - Dados cromatográficos do Biodiesel de Faveleira.

Éster	Teor (%)
Linoleato de etila	62,37
Oleato de etila	21,42
Estearato de etila	13,23
Conversão	97,02

5.3.2. Análise Espectroscópica

O espectro de absorção na região do infravermelho do biodiesel etílico de faveleira (Figura 15) indicou as principais bandas de absorção características de éster.

Figura 15 – Espectro Infravermelho do Biodiesel Etílico de Faveleira



UFCG / BIBLIOTECA

6. CONCLUSÕES

O óleo bruto de faveleira apresentou índice de acidez elevado, fazendo-se necessário passar por um processo de neutralização, que foi eficiente deixando a acidez dentro dos limites.

Os biodieseis obtidos nas rotas metílica e etílica obtiveram rendimentos abaixo do esperado. Quanto à rota utilizada, a rota metílica apresentou melhor rendimento do que a rota etílica, atribuindo-se a este fato ao teor de umidade do etanol e deste modo indicando a necessidade de aperfeiçoar a síntese.

O índice de acidez dos biodieseis apresentaram valores dentro dos padrões estabelecidos.

Os dados cromatográficos confirmaram a conversão do óleo de faveleira em ésteres, indicando conversão em teor de ésteres de 97,02%; cujo valor se encontra acima do limite mínimo estabelecido pelo Regulamento Técnico nº 04/2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Além do que indicou o linoleato de etila, como componente majoritário.

O espectro de absorção na região do infravermelho do biodiesel etílico de faveleira apresentou as bandas características do éster.

O óleo de faveleira possui potencial como matéria prima para a produção de biodiesel.

7. REFERÊNCIAS

BATISTA, C.E.A., MENESES, C.H.S.G.; DANTAS, J.P.; HOFFMANN, L.V.; ESTEVAM, A.T.; BARROSO, P.A.V. **Variabilidade Molecular de Acessos de faveleira [Cnidoscopus phyllacanthus (M. Arg.) Pax & Hoffm.] Inermes e Com Espinhos**. Rev. bras. ol. fibros., Campina Grande, v.11, n.1, p.31-36, jan./abr. 2007.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; *et al.* *Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short – Chain Alcohols*. **J. Chem. Eng. Data**, v.44, n.6, p.1360 – 1364, 1999).

Biodiesel: obtenção de biodiesel a partir de resíduos de gorduras animais e óleos vegetais com auxílio de catalisadores. Disponível em <<http://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/viewFile/1795/973>>. Acesso em Abril de 2012.

BARROSO, P.A.V. **Variabilidade Molecular de Acessos de faveleira [Cnidoscopus phyllacanthus (M. Arg.) Pax & Hoffm.] Inermes e Com Espinhos**. Rev. bras. ol. fibros., Campina Grande, v.11, n.1, p.31-36, jan./abr. 2007

COELHO, B.F.V.M., Modelo de Previsão da Evolução do Biodiesel no Brasil Utilizando Lógica Fuzzi. Faculdade de Administração e Finanças IBMEC, Rio de Janeiro, 2007. Dissertação de Mestrado em Administração.

CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; VASCONCELOS, A. F. F.; LIMA, A. E. A.; SILVA, M. C. D.; DANTAS, J. P.; SILVA, F. C.; SANTOS, I. M. G; SOUZA, A. G. **Estabilidade oxidativa do óleo e biodiesel etílico de faveleira 2007**. Disponível em: <<http://www.cпамn.embrapa.br/agrobioenergia/trabalhos/107.PDF>> Acesso em: 21 abril 2012.

DAUNT, J. K.; BURCH, L. D.; TKACHUK, R.; MUNDEL, H. H. Composition of the kernels of the faveira nut (*Cnidosculus phyllacanthus*). **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 64, n. 6, p. 880-881, 1987.

DUQUE, G. **O Nordeste e as lavouras xerófilas**. 4. ed. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 330 p, 2004.

EMBRAPA. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a Produção de Biodiesel**. 2007. Disponível em: <
<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/CNPA/21063/1/DOC177.pdf>>. Acesso em: 21 abril 2012.

FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M., *et al.* *Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA*. **Ecl. Quím**, São Paulo, v. 27, p. 111-119, 2002.

FREIRE, L.M. S. Otimização da síntese etanólica do biodiesel de pinhão-manso (*Jatropha Curcas L.*) e determinação dos seus parâmetros fluidodinâmicos. Dissertação de Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa - PB, 2009.

GIESE, J. *Fats, Oils, and Fat Replacers*. **Food Technology Especial Repot**, 1996.

GIESE, J. *Fats, oils, and fat replacers*. *Food Technol.*, v.50, p. 78-79, 1996.

HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. *Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives*. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 499 – 506. 2003.

JUNGERMANN, E.; SONNTAG, N. O. V. **Glycerine - a key cosmetic ingredient**. New York: Marcel Dekker, 1991. 460 p.

KAISERSBERGER, E. DSC Investigations of the thermal characterization of edible Fats and oils. *Termochim. Acta*, v.151, p. 81-90, 1989.

UFCC / BIBLIOTECA

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

LEHNINGER, A.; NIELSON, D.L.; COX, M.M. **Bioquímica**, 3.ed. New York: Worth Publisher, 1995. 1152p.

LIMA, J. L. S. de. **Plantas forrageiras das Caatingas: usos e potencialidades**. Petrolina, PE: Embrapa - CPTASA/PNE/RBG-KEW, 1996. 44 p.

LIMA, D. A. **Plantas da caatinga**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 1989. 275 p.

LOVATELLI, C. Situação do biodiesel no mundo: anais do Seminário Biodiesel. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, 2001.

Morais, M.M.; Pinto, L.A.A.; Ortiz, S.C.A.; Crexi, V.T.; Silva, R.L.; Silva, J.D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. *Instituto Adolfo Lutz*, v. 60(1), 2001.

MOREIRA, J. A. N.; SILVA, F. P.; COSTA, J. T. A.; KOKAY, L. Ocorrência de faveleira sem espinho no Estado do Ceará, Brasil. **Ciência Agrônômica**. Fortaleza, v. 4, n.1/2, p. 51-55. 1974.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V. *et al*. **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002. 255Pp.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela, 1998. 150p.

NÓBREGA, S. B. P. **Caracterização da faveleira (*Cnidocolus quercifolius*) como fonte de alternativa na alimentação humana e animal, no semi-árido paraibano**. Dissertação. Paraíba. 2001.

PARENTE, E.J.S. Biodiesel no Plural. In O Futuro da Indústria: Biodiesel. Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior – MDIC, 2006.

UFMG / BIBLIOTECA

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

PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ RUIZ, G.; SALGADO RAPOSO, A., *et al.* *Alteración de grasas usadas en fritura. Correlación entre índices analíticos y métodos de evaluación directa de compuestos de degradación.* **Grasas y Aceites**, v.39, n.2, 1988.

PINTO, G. P. **Características físico-químicas e outras informações sobre as principais oleaginosas do Brasil.** Recife: Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuárias do Nordeste. 1963. 83 p. (Boletim Técnico, 18).

Produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura: sustentabilidade e maior demanda energética: Disponível em <<http://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/viewFile/1831/1009>>. Acesso em Abril de 2012.

RAMOS, L.P. et al. **Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil.** Disponível em: <<http://www.pm.al.gov.br/bpa/publicacoes/biodiesel.pdf>>. Acesso em: dez. 2010.

RIBEIRO FILHO, N.M.; CALDEIRA, V.P.S.; FLORÊNCIO, I.M.; AZEVEDO, D.O.; DANTAS, J.P. Avaliação comparada dos índices químicos nitrogênio e fósforo nas porções morfológicas das espécimes de faveleira com espinhos e sem espinhos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais.** Campina Grande, v.9, n.2, p.149-160, 2007.

SEBRAE. Biodiesel (série de Cartilhas). 2007.

SILVA, C. C DANTAS, J. P; SANTOS, J. C. O.; SANTOS, T. T. S. **Obtenção do biodiesel derivado do óleo de faveleira (*Cnidoscylus quercifolius*) uma espécie forrageira.** 2007. Disponível em: <http://www.annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T76.pdf>. Acesso em: 21 abril 2012.

SUDENE – Superintendência Do Desenvolvimento do Nordeste. A Produção de Biodiesel no Brasil e na União Européia. Brasília, 26-30-nov-2007.

FCC / BIBLIOTECA

VIANA, O. J.; CARNEIRO, M. S. S. Plantas Forrageiras xerófilas – I Faveleira (Cnidocolus phyllacanthus (Muell. Arg.) Pax et K. Hoffm] inerme no semi-árido cearense. **Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 22,n. 1-2, p. 17- 21, 1991.

VOET, Donald; VOET, Judith G.: *Bioquímica*. 3ª Ed. Artmed: Porto Alegre, 2006.

UFMG / BIBLIOTECA

ANEXO I

UFCG / BIBLIOTECA

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012

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

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

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

Considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível derivado da 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 de biodiesel no óleo diesel a ser comercializado;

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

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

Resolve:

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

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

Das Definições

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

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

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

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

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

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

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

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

VIII - Transportador-Revendedor-Atacado (TRA): 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;

UFCG / BIBLIOTECA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Da Comercialização

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

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

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

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

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

I - Data da ocorrência;

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

III - CNPJ do emitente da Nota Fiscal.

Da Certificação do Biodiesel

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

III - a data de produção do biodiesel;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I - razão social;

II - número de cadastro do laboratório;

III - endereço completo;

IV - métodos utilizados para realização das análises.

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

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

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

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

UFMG/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 Z, 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 Z, 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

UFMG / BIBLIOTECA

					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, mín. (10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

Tabela II - Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

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

BIBLIOTECA