

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

WELLINGTON WAGNER DIAS VECHIATTO

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DA ESPECIFICAÇÃO SOBRE AS
GARANTIAS DE QUALIDADE DO BODIESEL COMERCIALIZADO NO
BRASIL

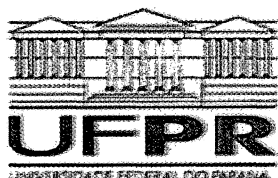
Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Bioenergia,
Setor de Tecnologia da Universidade Federal do
Paraná, como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Bioenergia

Orientador: Professor Dr. Luiz Pereira Ramos

Co-orientador: Dr. Bill Jorge Costa

Curitiba

2012



Universidade Federal do Paraná
Programa de Pós-Graduação em
BIOENERGIA



PARECER
Defesa nº. 001

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o mestrando *Wellington Wagner Dias Vechiatto* em relação ao seu trabalho de dissertação intitulado "*Influência dos parâmetros da especificação sobre as garantias de qualidade do biodiesel comercializado no Brasil*", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do acadêmico, habilitando-o ao título de *Mestre* em BIOENERGIA da Universidade Federal do Paraná.

Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho
Universidade Federal de Goiás
Primeiro examinador

Prof. Dr. Dionísio Borsato
Universidade Estadual de Londrina
Segundo examinador

Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora

Curitiba, 09 de abril de 2012.

Prof. Dra. Graciela Ines Bolzon de Muniz
Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em BIOENERGIA

À Minha Mãe

Ao Meu Pai, *em memória*

À minha Esposa

***A resposta certa, não importa nada: o
essencial é que as perguntas estejam
certas.***

Mário Quintana.

Curitiba

2012

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
SIGLAS	VII
FIGURAS	VIII
TABELAS.....	IX
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	22
3.1.2 Massa Específica	32
3.1.3 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.....	33
3.1.4 Número de Cetano	36
3.1.5 Enxofre	37
3.1.6 Cinzas Sulfatadas.....	39
3.1.7 Corrosividade Ao Cobre, 3h A 50°C.....	40
3.1.8 Número de Acidez.....	43
3.1.9 Resíduo de Carbono	44
3.1.10 Ponto de Fulgor.....	46
3.1.11 Teor de Água.....	48
3.1.12 Destilação a Vácuo, 90% Recuperado.....	49
3.1.13 Aspecto.....	50
3.1.14 Contaminação Total	51
3.3 Ensaios provenientes da industrias de óleos vegetais.....	52
3.3.1 Estabilidade à Oxidação.....	52
3.3.2 Índice de Iodo.....	55
3.3.3 Fósforo	57
3.4 Ensaios Desenvolvidos Para Ésteres	59
3.4.1 Cálcio, Magnésio, Sódio e Potássio	59
3.4.2 Teores de ésteres, álcool, mono, di e triacilgliceróis, glicerina livre e total.	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.2 Análise dos resultados de controle da qualidade do biodiesel, período de 2006 a 2011.....	78
5.2.1 Viscosidade Cinemática	78
5.2.3 Teor de água	86
5.2.4 Resíduo de Carbono	90
5.2.5 Massa Específica	93
5.2.6 Teor de Álcool e Ponto de Fulgor.....	96
5.2.7 Cinzas Sulfatadas e Teores de Fósforo (P), e de Metais Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg);.....	99
5.2.8 Número de Acidez.....	101
5.2.9 Teores de Glicerina Livre e Glicerina Total.....	103
5.2.10 Teor de ésteres	105
5.2.11 Contaminação Total	107

5.2.13	Ponto de entupimento de filtro a frio.....	112
5.2.14	Número de Cetano	114
5.2.15	Teor de Enxofre.....	116
5.2.16	Índice de iodo	117
5.3	Proposta de uma Especificação para o Biodiesel Produzido no Brasil.....	119
6	CONCLUSÃO	126
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127
8	ANEXOS	132
	Anexo 02 comparação entre a ASTM e EN.....	133
	Anexo 03 Comparativo das especificações já publicadas no Brasil	135
	Anexo 04b. Resultados das análises de biodiesel em 2007	149
	Anexo 04c. Resultados das Análise de biodiesel em 2008.....	156
	Anexo 04d. Resultados das Análise de biodiesel em 2009	164
	Anexo 04e. Resultados das Análise de biodiesel em 2011.	167
	Anexo 04f. Resultados das Análise de biodiesel em 2011	172
	Anexo 05 Resultados da Média das Análises de biodiesel enviado pelos Produtores a ANP de junho de 2008 a outubro de 2011.....	175
	Anexo 05a. Resultados das médias de junho a dezembro de 2008	175
	Anexo 05b. Resultados das médias do ano de 2009.....	176
	Anexo 05c. Resultados das médias do ano de 2010	177
	Anexo 05d. Resultados das médias de janeiro a outubro de 2011	178
	Anexo 06 Portaria e Resoluções ANP.....	179
	Anexo 06a Portaria ANP 255	179
	Anexo 06b Resolução ANP 42.....	186
	Anexo 06c resolução ANP 07	208
	Anexo 06d Resolução ANP14.....	216

AGRADECIMENTOS

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, seja no meio pessoal ou profissional.

Aos meus pais, José Vechiatto Neto e Valdenir Dias Vechiatto, pelo amor, amizade, confiança e pelo maior legado que uma pessoa pode deixar caráter e honestidade.

À minha esposa Tatiana Krajewski Vechiatto, que além de ser meu grande amor é a pessoa que acompanhou diariamente esta trajetória, me apoiando, me ajudando em todos os momentos e me incentivando desde o início do meu Mestrado.

Aos meus Sogros Wieland e Cristina e aos meus irmãos Veima, Vânia e Marcelo e suas famílias, pelo apoio e conselhos.

Em especial ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, pela orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Bill Jorge Costa pela co-orientação durante a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos, Elisa, Giuliano, Daniele, Marco, Claylton, Lorena e Prof. Laurindo, companheiros do Laboratório do CERBIO do TECPAR, que contribuíram para realização deste trabalho.

Aos colegas que passaram pelo laboratório, Patrícia, Luciana, Leonardo, Sabrina, Denise e Tobias, que também contribuíram para realização deste trabalho.

Aos estagiários do laboratório, as Amandas (Dina e Dona), Wagner, Ludilene, Camila, Pamela, Monica e à bolsista de iniciação científica Fernanda, que fizeram parte da equipe do CERBIO durante os anos de 2006 a 2011

Ao TECPAR, por ter me liberado e custeado todas as viagens e despesas para realização do trabalho.

À Maria Inês Sousa e Rosangela Moreira de Araújo, da Superintendência de Qualidade de Produtos da ANP por terem cedido informações para a realização deste trabalho.

SIGLAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (Associação Americana de Teste e Materiais)

CEN - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (Comitê Europeu de Normalização)

CERBIO – CENTRO DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

CFPP – COLD FILTER PLUGGING POINT (Ponto de Entupimento de Filtro A Frio)

EN - EUROPEAN STANDARD (Norma Europeia)

FAME – FATTY ACID METHYL ESTERS (Éteres Metílicos de Ácidos Graxos)

ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (Organização Internacional de Normalização)

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO

MRC – MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

NBR – NORMAS BRASILEIRAS REGULAMENTADORAS

NIST – NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (Instituto Nacional de Normas e Tecnologia)

TECPAR – INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ

UE – UNIÃO EUROPÉIA

WWFC - WORLDWIDE FUEL CHARTER (Carta de Combustível para Mundo Todo)

FIGURAS

Figura 2 Principais matérias-primas para produção de biodiesel entre janeiro de 2010 – outubro de 2011 (Fonte ANP boletim mensal de biodiesel dezembro de 2011).	20
Figura 3 Variação dos valores médios de viscosidade cinemática e suas respectivas variações no período de 2006 a 2011.	79
Figura 4 Comparativo entre as viscosidades médias informadas pela ANP (Anexo 5) e do médias das análises do CERBIO ente 2008 e 2011.	82
Figura 5 - Comparativo entre a viscosidade das amostras analisadas no CERBIO e a especificação da Resolução ANP 07/08.	83
Figura 6 - Resultados das análises de corrosividade realizados no período de 2006 a 2011 no laboratório do CERBIO.	86
Figura 7 Análise de água pelo método de Karl-Fischer durante o período de 2006 a 2011.	89
Figura 8 Resultados das análises de massa específica realizados no período de 2006 a 2011 no laboratório do CERBIO.	94
Figura 9 Resultados de análises de ponto de fulgor versus teores de álcool medidos no CERBIO entre 2007 e 2011.	98
Figura 10 Relação entre os teores de cinzas sulfatadas e de metais e fósforo	101
Figura 11 Valores médios do número de acidez medidos em amostras de biodiesel entre 2006-2011.	102
Figura 12 Resultados de mono di e triacilglicerídios das amostras analisadas no CERBIO entre 2008 q 2011 que atemderam os teores de glicerina live e total conforme resolução AMP vigente.	105
Figura 13 Resíduos retirados na limpeza dos tanques de biodiesel das empresas de ônibus do projeto Linha Verde de Curitiba	109
Figura 14 Resultados das análises de estabilidade à oxidação realizadas no período de 2006 a 2011 no laboratório do CERBIO.	111
Figura 15 Resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação do biodiesel, efetuados no CERBIO entre 2006 e 2011, em relação ao número de conformidades e ao coeficiente de variação das medidas efetuadas.	112
Figura 16 Resultados das análises de ponto de entupimento realizados no período de 2006 a 2011 no laboratório do CERBIO.	113
Figura 17 Representação gráfica da distribuição dos resultados individuais de índice de iodo entre 2006 e 2011.	118

TABELAS

Tabela 1 - Produção de biodiesel no Brasil (m^3), de março de 2005 a dezembro de 2011.....	17
Tabela 2 - Capacidade nominal e produção de biodiesel - B100, em 2005.....	17
Tabela 3 - Capacidade nominal estimada e produção de biodiesel (B100) em 2011..	18
Tabela 4 Comparação entre a Portaria 255/2003 e as normas técnicas ASTM D6751:2002 e EN 14214:2002.	24
Tabela 5 . Evolução da especificação no Brasil de 2003 a 2012.	25
Tabela 6 Parâmetros de qualidade aplicados em amostras de biodiesel.	28
Tabela 7 Limites para viscosidade cinemática das normas e especificação do biodiesel.	31
Tabela 8 Limites para massa específica das normas e especificação do biodiesel. ...	33
Tabela 9 Limites das normas para ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP).....	35
Tabela 10 Limites nas normas para número de cetano do biodiesel.	37
Tabela 11 Limites das normas para enxofre no biodiesel.	39
Tabela 12 Limites das normas para cinzas sulfatadas no biodiesel.	40
Tabela 13 Limites das normas para corrosividade ao cobre (3h a 50°C) do biodiesel.	42
Tabela 14 Limites das normas para número de acidez (NA) do biodiesel.	44
Tabela 15 limites das normas para resíduo de carbono para biodiesel	46
Tabela 16 limites das normas para ponto de fulgor do biodiesel.	47
Tabela 17 Limites das normas para teor de água no biodiesel.....	49
Tabela 18 limites das normas para contaminação total para biodiesel.....	52
Tabela 19 Limites das normas para a estabilidade à oxidação para biodiesel.	54
Tabela 20 Limites para índice de iodo para biodiesel em diferentes normas.	57
Tabela 21 Limites para fósforo (P) no biodiesel em diferentes normas.	59
Tabela 22 Limites dos íons de sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg). no biodiesel em diferentes normas.....	60
Tabela 23 Limites para os teores de ésteres, álcool, glicerina livre, mono, di e triacilglicerídeos e glicerina total biodiesel em diferentes normas.....	64
Tabela 24 Reagentes e materiais de referência utilizados.....	66
Tabela 25. Metodologias analíticas empregadas.	72
Tabela 26 Equipamentos utilizados nas análises de biodiesel.	74
Tabela 27 Resultados analíticos das amostras de biodiesel puro (B100).....	77
Tabela 28. Dados estatísticos das análises de viscosidade realizadas em amostras de biodiesel no período de 2006 a 2011.	79

Tabela 29 Comparação entre a viscosidade cinemática e os teores de ésteres e de álcool de várias amostras de biodiesel.....	81
Tabela 30 Médias da viscosidade cinemática do período 2008 a 2011 de acordo com a ANP (Anexo 05).....	81
Tabela 31. Ensaio de corrosividade ao cobre realizados no CERBIO entre 2006 a 2011.....	84
Tabela 32. Amostras de biodiesel Analisadas no CERBIO que apresentaram corrosividade ao cobre acima da especificação da Resolução ANP 42/04 e 07/08. ...	84
Tabela 33. Ensaio de água e sedimentos realizados no CERBIO, entre janeiro de 2006 a junho de 2008.....	87
Tabela 34. Ensaio de água por Karl Fischer realizado no CERBIO, entre janeiro de 2006 a junho de 2008.....	87
Tabela 35. Comparação entre o teste conforme ASTM D 2709 e ASTM 6304 realizados no CERBIO.	88
Tabela 36. Análise de água por Karl-Fischer realizado no CERBIO de julho de 2008 a dezembro de 2011 conforme Resolução ANP 07/08.	89
Tabela 37. Valores médios do teor de água por Karl-Fischer de acordo com as estatísticas da ANP de 2008 a 2011 (Anexo 05).....	89
Tabela 38. Dados estatísticos para os ensaios de resíduo de carbono efetuados no CERBIO entre 2006 e 2011.....	91
Tabela 39. Comparação entre amostras reprovadas em microrresíduo de carbono (RC) e cromatografia, analisadas no CERBIO.	92
Tabela 40 Comparação entre amostras aprovadas em micro resíduo de carbono (RC) e reprovadas em cromatografia, analisadas no CERBIO.....	92
Tabela 41. Valores médios de micro resíduo de carbono em % em massa, de acordo com estatísticas da ANP entre 2008 a 2011 (Anexo 5).....	93
Tabela 42. Comparação de valores médios de massa específica a 20°C originados da ANP e medidos no CERBIO.....	95
Tabela 43 Estatística para os resultados de massa específica obtidos no CERBIO, 2006-2011.	95
Tabela 44. Ensaio de ponto de fulgor realizados no CERBIO no período de 2006 a 2011.....	96
Tabela 45. Ensaio de teor de álcool realizados No CERBIO no período de 2007 a 2011.....	97
Tabela 46, Análise comparativa de ponto de fulgor e teor de álcool realizado no CERBIO.....	97

Tabela 47. Ensaio para determinação de cinzas sulfatadas, metais e fósforo, realizados no CERBIO de 2006 a 2011.	99
Tabela 48. Análise comparativa entre os teores de cinzas sulfatadas, metais e fósforo, analisados no CERBIO.	100
Tabela 49. Dados estatísticos para o ensaio de acidez efetuados no CERBIO no período 2006-2011.	101
Tabela 50. Dados das amostras analisadas no CERBIO conforme a Resolução ANP 42/05.	103
Tabela 51. Dados das amostras analisadas no CERBIO conforme Resolução ANP 07/08.	104
Tabela 52. Dados estatístico das análises de teor de ésteres totais realizados no CERBIO de 2008 a 2011.	106
Tabela 53. Ensaio de contaminação total realizados no CERBIO entre 2006 e 2011.	107
Tabela 54. Dados estatísticos para análises de estabilidade à oxidação em amostras de biodiesel no período de 2006 a 2011 Realizado no CERBIO.	110
Tabela 55. Limites proposto pela ANP para o ponto de entupimento na revisão da Resolução ANP 07/08.	113
Tabela 56. Valores médios de ponto de entupimento de filtro a frio, de acordo com estatísticas da ANP de 2008 a 2011 (Anexo 5).	114
Tabela 57. Valores médios de número de cetano do período 2010-2011 de acordo com a ANP. (Anexo 05).	115
Tabela 58. Estimativas do NC de misturas B5 com diesel S10, S50, S500 e S1800	115
Tabela 59. Valores médios do teor de enxofre (mg.kg^{-1}) de acordo com as estatísticas da ANP de 2008-2011 (Anexo 05)	116
Tabela 60. Resultados dos ensaios de índice de iodo efetuados CERBIO entre 2006 e 2011.	118
Tabela 61. Valores médios do Índice de Iodo ($\text{gI}_2. 100\text{g}^{-1}$) de acordo com as estatísticas da ANP de 2010 e 2011 (Anexo 05).	119
Tabela 62. Especificação proposta em comparação a Resolução ANP 07/08.	122
Tabela 63. Proposta para especificação do ponto de entupimento de filtro a frio.	125

RESUMO

Este trabalho aborda as especificações de qualidade do biodiesel, com a finalidade de avaliar a importância dos parâmetros recomendados nas Resoluções da ANP que visam garantir que o biodiesel comercializado no Brasil, seja ele produzido ou importado, tenha qualidade adequada para seu uso em misturas no diesel. Esta abordagem foi elaborada com base nos resultados analíticos do laboratório do Centro de Energias Renováveis (CERBIO) do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) referentes às amostras de biodiesel enviadas por produtores, com a finalidade de certificar o produto ou na intenção de identificar problemas no processo de produção deste biocombustível. Estes resultados são relacionados ao período de janeiro de 2006 a dezembro de 2011 e compreendem as duas principais resoluções da ANP, a RANP 42/04 e a RANP 07/08, que especificavam os parâmetros de qualidade que o biodiesel deveria atender para ser comercializado. Com esta avaliação, foi possível determinar quais ensaios são efetivamente relevantes para a qualidade do biodiesel e quais não são necessariamente importantes para que o biodiesel tenha qualidade e desempenho adequados ao seu uso em misturas com Diesel. Entre os ensaios que são relevantes para a qualidade do biodiesel estão o teor de metais como sódio, potássio, cálcio e magnésio, os teores de fósforo e cinzas sulfatadas, a estabilidade a oxidação, teores de mono, di e triacilglicerol, glicerina livre e total, número de cetano, teor de água, número de acidez, ponto de fulgor, teor de álcool, contaminação total, teor de éster e ponto de entupimento. Os ensaios que não são essenciais e que poderiam ser eliminados da especificação, sem prejuízo para qualidade do produto são o índice de iodo, corrosividade ao cobre, enxofre, resíduo de carbono, viscosidade e massa específica (número de cetano, ponto de fulgor). Com a retirada destes ensaios da especificação, busca-se reduzir custos com análises de controle da qualidade, a diminuição do tempo de análise em laboratório e a harmonização da Resolução ANP com as normas ASTM e EN.

Palavras-chave: biodiesel, especificação, normas de certificação, qualidade.

ABSTRACT

This paper deals with the quality specifications for biodiesel and the evaluation of the importance of parameters recommended in ANP Resolutions, as ensuring that the biodiesel traded in Brazil, both produced and imported, have a quality suitable for use in mixtures with diesel. This approach was based on the analytical results from the laboratory of Centre for Renewable Energy (CERBIO/TECPAR), regarding biodiesel samples submitted by producers, in order to ensure product quality or identify problems in the production of the biofuel. Such results are from the period Janeiro 2006 to December 2011 and comprise two main ANP resolutions, RANP 42/04 and RANP 07/08, which specified quality parameters that biodiesel must meet to be commercialized. This assessment made it possible to determine which tests are actually relevant to the quality of biodiesel and which do not necessarily affect quality and performance of biodiesel to be used in blends with diesel. The assays that are relevant to the quality of biodiesel are the contents of metals such as sodium, potassium, calcium and magnesium, phosphorus and sulfated ash, oxidation stability, contents of mono, di and triglycerides, total and free glycerol, cetane number, water content, acid value, flash point, alcohol content, total contamination, ester content and cold filter plugging point. Tests that were considered not essential and could be eliminated from the specification are iodine value, copper strip corrosion, sulfur, carbon residue, viscosity and density. The withdrawal of such tests aims the reduction of quality control costs, time of analysis in the laboratory and the harmonization of ANP standards with the ASTM and EN standards.

Key-words: biodiesel, specification, certification, quality.

1. INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis, principalmente os derivados do petróleo e em especial o óleo diesel, contribui para o aumento do nível de dióxido de carbono na atmosfera e, conseqüentemente, ao aumento do efeito estufa e a uma série de outros problemas ambientais. Por isso, é necessário olhar para desenvolvimento de combustíveis alternativos, que possam ser produzidos a partir de fontes renováveis.

Atualmente, os biocombustíveis são de particular interesse pelo potencial que apresentam em ajudar a reduzir o uso de combustíveis derivados de petróleo, melhorar a segurança energética e reduzir as emissões de gases de efeito estufa. O biodiesel representa uma destas alternativas e suas propriedades oferecem todas estas vantagens, além de outras associadas às suas externalidades.

O biodiesel é produzido a partir de materiais graxos (triacilglicerídeos e ácidos graxos), presentes ou derivados de óleos vegetais e gorduras animais, que, através de reações químicas com um álcool (principalmente, metanol ou etanol), fornecem ésteres de ácidos graxos (metílicos ou etílicos) cujas propriedades combustíveis se apresentam como uma importante alternativa ao óleo diesel. Tais reações são denominadas de esterificação e transesterificação, sendo que a matéria-prima para cada uma delas corresponde a ácidos graxos e triacilglicerídeos, respectivamente. As principais vantagens do uso do biodiesel são o seu caráter renovável, a melhoria da qualidade das emissões dos gases de combustão, sua biodegradabilidade e sua origem agrícola, baseada em ciclo anual (SINGH, P.; SINGH, D. 2010).

Óleos e gorduras obtidos a partir de fontes diversas apresentam diferentes composições de ácidos graxos, que variam no comprimento da cadeia carbônica e no número de insaturações presentes em sua estrutura. Os ácidos graxos mais encontrados em óleos vegetais e gorduras animais são os ácidos esteárico, palmítico, oléico e linoléico (SINGH, P.; SINGH, D. 2010). A transesterificação dos triacilglicerídeos presentes nestas matérias-primas ocorre na presença de um

catalisador que pode ser básico ou ácido, enquanto que a esterificação de ácidos graxos é realizada na presença de um catalisador ácido (GERPEN, 2005; KNOTHE, 2005; MEHER *et al.*, 2006; COSTA; OLIVEIRA, 2006). Em ambos os casos, estes catalisadores podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos, além de orgânicos (enzimas e bases orgânicas como as guanidinas) e inorgânicos (ácidos, bases, de diferentes origens e composição química).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução nº 7 de 20 de Março de 2008, define o biodiesel como:

“Biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução”.

A Resolução ANP 07/08 estabelece os limites para os parâmetros físico-químicos do biocombustível, determinados através de metodologias padronizadas, aceitas ou adotadas nacional ou internacionalmente (ANBT, ASTM e/ou EN), que avaliam a conformidade do produto perante a norma. No entanto, a qualidade do biodiesel depende das estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes e pode sofrer variações conforme a presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção, ou de processos associados ao seu transporte e armazenamento ou estocagem (LOBO *et al.*, 2009).

Em 2005, a comercialização do biodiesel teve início com a adição facultativa de 2 % no diesel de petróleo. A partir de janeiro de 2008, esta mistura passou a ser obrigatória, tendo sido elevada para 3 % em julho de 2008 e para 4 % em junho de 2009. A partir de 1º de janeiro de 2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção volumétrica de 5 %, conforme a Resolução CNPE nº 6 de 16/09/2009, percentual este que vem sendo adotado em todo o país desde então.

A Tabela 1 mostra a produção de biodiesel no período de março de 2005 a dezembro de 2011. No início, a produção do biodiesel tinha um caráter mais experimental e muitos dos produtores na época eram considerados pequenos, com

capacidades inferiores a 30.000 m³ por ano. A Tabela 2 apresenta as unidades de produção autorizadas no ano de 2005, enquanto que a Tabela 3 apresenta as unidades produtoras que comercializaram regularmente o biodiesel até dezembro de 2011.

Tabela 1 - Produção de biodiesel no Brasil (m³), de março de 2005 a dezembro de 2011

Mês	Ano						
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
1		1.075	17.109	76.784	90.352	147.435	186.327
2		1.043	16.933	77.085	80.224	178.049	176.783
3	8	1.725	22.637	63.680	131.991	214.150	233.465
4	13	1.786	18.773	64.350	105.458	184.897	200.381
5	26	2.578	26.005	75.999	103.663	202.939	220.484
6	23	6.490	27.158	102.767	141.139	204.940	231.573
7	7	3.331	26.718	107.786	154.557	207.434	249.897
8	57	5.102	43.959	109.534	167.086	231.160	247.934
9	2	6.735	46.013	132.258	160.538	219.980	231.915
10	34	8.581	53.609	126.817	156.811	199.895	235.161
11	281	16.025	56.401	118.014	166.192	207.866	226.140
12	285	14.531	49.016	112.053	150.437	187.856	200.642
Total	736	69.002	404.329	1.167.128	1.608.448	2.386.399	2.640.703

Tabela 2 - Capacidade nominal e produção de biodiesel - B100, em 2005.

Unidade	Município (UF)	Capacidade Nominal m ³ /ano	Produção m ³
Total		85.320	736,2
Agropalma	Belém (PA)	24.000	510,4
Biolix	Rolândia (PR)	9.000	25,6
Brasil Biodiesel	Floriano (PI)	27.000	150,9
Brasil Biodiesel	Teresina (PI)	600	5,5
Fertibom	Catanduva (SP)	6.000	-
Nutec	Fortaleza (CE)	720	
Renobras	Dom Aquino (MT)	6.000	
Soyminas	Cássia (MG)	12.000	43,8

Fonte: ANP/SRP, conforme a Portaria ANP n.º 54/01.

Tabela 3 - Capacidade nominal estimada e produção de biodiesel (B100) em 2011.

Produtor	Município	UF	Capacidade (m ³ /ano)	Produção até novembro 2011 (m ³)
ADM	Rondonópolis	MT	486.720	146.331
Agrosoja	Sorriso	MT	28.800	5.102
Amazonbio	Jí Paraná	RO	32.400	2.189
Araguassú	Porto Alegre do Norte	MT	36.000	6.753
Barralcool	Barra dos Bugres	MT	58.824	15.702
Big Frango (*)	Rolândia	PR	2.160	111
Binatural	Formosa	GO	162.000	52930
Biocapital	Charqueada	SP	296.640	91910
Bio Brazilian	Barra do Garças	MT	35.280	20
Bio Petro	Araraquara	SP	69.998	2421
Biocamp	Campo Verde	MT	108.000	48408
Biocar	Dourados	MS	10.800	6590
Bionasa	Porangatu	GO	235.080	10543
Biopar	Rolândia	PR	43.200	20.331
Biopar	Nova Marilândia	MT	36.000	12.446
Biosep	Três Pontas	MG	12.960	3.970
Biotins	Paraíso do Tocantins	TO	29.160	13.123
Brasil Ecodiesel	Iraquara	BA	129.600	11.722
Brasil Ecodiesel	Porto Nacional	TO	129.600	71.689
Brasil Ecodiesel	Rosário do Sul	RS	129.600	67.606
Bioverde	Taubaté	SP	181.177	47.469
BSBIOS	Passo Fundo	RS	159.840	117.756
BSBIOS	Marialva	PR	127.080	83.462
Camera	Ijuí	RS	144.000	99.321
Caramuru	São Simão	GO	225.000	129.139
Caramuru	Ipameri	GO	225.000	90.018
Cesbra Química	Volta Redonda	RJ	60.012	7226
Comanche	Simões Filho	BA	120.600	3348
COOPERBIO	Cuiabá	MT	122.400	72460
COOPERFELIZ	Feliz Natal	MT	2.400	1455
Delta	Rio Brilhante	MS	108.000	20836
Fertibom	Catanduva	SP	119.988	30.264
Fiagril	Lucas do Rio Verde	MT	202.680	126.791
Granol	Cachoeira do Sul	RS	335.999	193.745

Continuação Tabela 3 - Capacidade nominal estimada e produção de biodiesel (B100), em 2011

Produtor	Município	UF	Capacidade (m ³ /ano)	Produção até novembro 2011 (m ³)
Granol	Anápolis	GO	220.680	164.426
Grupal	Sorriso	MT	43.200	10.474
Innovatti	Mairinque	SP	10.800	687
JBS	Colider	MT	36.000	2.952
JBS	Lins	SP	201.683	90.857
Minerva	Palmeiras de Goiás	GO	16.200	2.113
Oleoplan	Veranópolis	RS	378.000	216.066
Olfar	Erechim	RS	216.000	106.670
PETROBRAS	Candeias	BA	217.231	41.693
PETROBRAS	Quixadá	CE	108.616	100.055
PETROBRAS	Montes Claros	MG	108.616	66.107
Orlândia	Orlândia	SP	54.000	737
SP BIO	Sumaré	SP	25.035	4.997
SSIL	Rondonópolis	MT	1.800	555
Tecnodiesel	Sidrolândia	MS	3.960	4
Trans. Caibiense	Rondonópolis	MT	36.000	8.193
Total (m ³)			5.884.818	2.429.773

Boletim Mensal de Biodiesel – Novembro/2011 e Estatísticas ANP. Disponíveis em www.anp.gov.br. Acesso em 27/01/2012.

(*) Somente autorização para produção.

De acordo com a Tabela 3, 49 empresas autorizadas pela ANP para produção e comercialização fabricaram e venderam biodiesel com regularidade em 2011, fornecendo um total de 2.640.703 m³ para atender à demanda da mistura B5. Como a capacidade total instalada dessas empresas era de aproximadamente 5,8 milhões de m³/ano, percebe-se o grande nível de ociosidade do setor, que utilizou apenas 42 % de seu potencial para atender o mercado brasileiro em 2011.

A maior parte do biodiesel produzido no Brasil tem sido historicamente proveniente do óleo de soja (entre 72 e 85 %) e de sebo bovino (entre 25 e 10 %). O restante da produção foi principalmente derivada do óleo de algodão, sendo que outras matérias-primas contribuíram com percentuais de 1 a 10 % ao longo de todo o seu período de produção. A Figura 1 apresenta as principais matérias-primas

utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil, de janeiro de 2010 a dezembro de 2011.

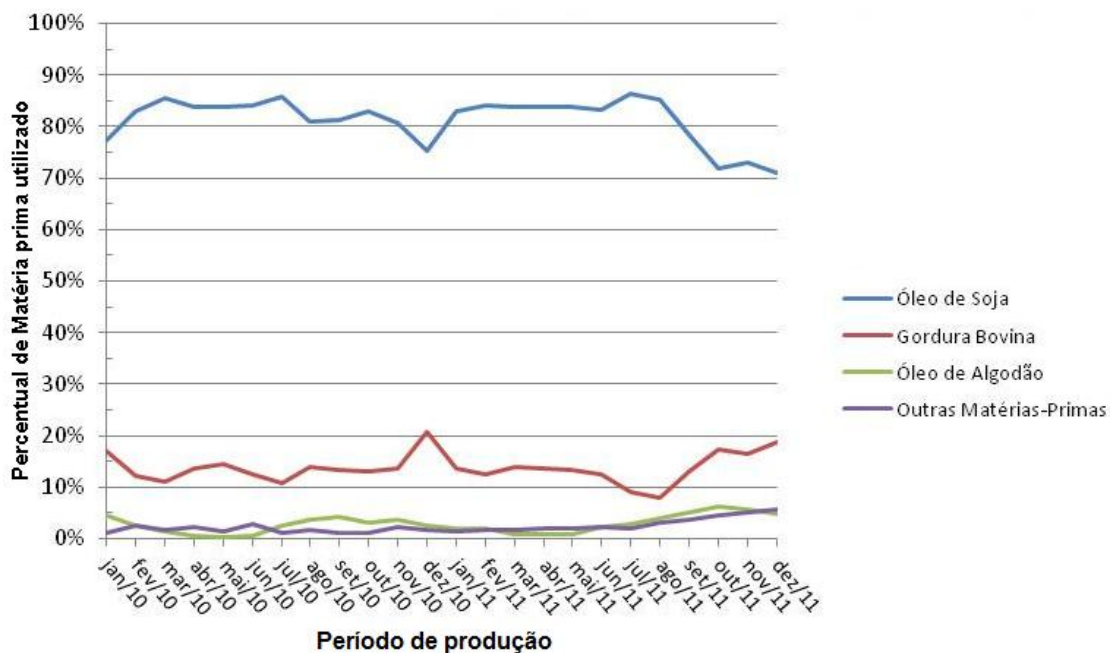


Figura 1 Principais matérias-primas para produção de biodiesel entre janeiro de 2010 – outubro de 2011 (Fonte ANP boletim mensal de biodiesel dezembro de 2011).

Para garantir a qualidade do biodiesel em toda a cadeia de produção e uso, foi necessário estabelecer padrões de qualidade que fixassem limites máximos para contaminantes que pudessem prejudicar a qualidade das emissões, o desempenho e a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio do combustível. Além disto, as normas de qualidade também propõem o monitoramento de possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.

No Brasil, as especificações do B100 a ser misturado no diesel mineral foram estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução N° 07 de 2008 (RANP 07/08). Entre os parâmetros instituídos nestas normas, encontram-se que são provenientes da normatização do diesel mineral e as que são associados à análise de materiais graxos como óleos vegetais e gordura animais.

Como dito anteriormente, a qualidade do biodiesel depende das propriedades de seus ésteres constituintes e da presença de contaminantes de diferentes origens, como da própria matéria-prima, do processo de produção e dos procedimentos de sua estocagem. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar no tamanho da cadeia carbônica, na quantidade e posição de insaturações ou, eventualmente, da presença de ramificações na cadeia (SARAF, THOMAS, 2007). Contaminantes procedentes da matéria-prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel. Dependendo da eficiência do processo de produção, glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água também podem estar presentes em maior ou menor quantidade. Finalmente, processos de absorção de umidade e de degradação oxidativa podem ocorrer durante o armazenamento do biodiesel e assim contribuir para o aumento dos teores de água, peróxidos, ácidos carboxílicos e outras substâncias orgânicas.

O objetivo de uma especificação é o de prover combustíveis de qualidade e garantir um padrão único, considerando as necessidades do motor para seu melhor desempenho e durabilidade e assegurando os direitos dos consumidores e comerciantes envolvidos no mercado de combustíveis. Assim, a análise da qualidade do biodiesel fornece informações sobre o impacto da matéria-prima, bem como dos processos de produção e armazenamento, sobre o desempenho do combustível e a qualidade de suas emissões (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve por objetivo estudar a evolução da qualidade do biodiesel produzido no país ao longo dos últimos seis anos, através da avaliação dos resultados analíticos de amostras encaminhadas por produtores de biodiesel ao Laboratório da Divisão de Biocombustíveis do TECPAR, e relacionar tais avaliações com as resoluções vigentes na ANP ao longo deste período. Esta estratégia permitiu demonstrar a evolução da qualidade do biodiesel e identificar os parâmetros que apresentaram maiores índices de não conformidade.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar os resultados analíticos de amostras de biodiesel analisadas entre 2006 e 2011 no laboratório do CERBIO
- Levantar dados estatísticos sobre controle de qualidade efetuado pela ANP no mesmo período.
- Comparar os resultados experimentais das estatísticas do Tecpar e da ANP, de modo a identificar a evolução da qualidade do biodiesel produzido no Brasil.
- Elaborar a recomendação de um conjunto de especificações para o biodiesel nacional, com base nas avaliações acima mencionadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Especificação do Biodiesel

Segundo Mittelbach (1996), a Áustria foi o primeiro país no mundo que definiu e aprovou normas para o uso combustível dos ésteres de óleo de colza, a *Ö-NORM C-1190 Rapsölmethylester, Anforderungen* de 1992, com uma nova revisão divulgada em 1995. Mais tarde, Krammer e Prankl (2003) demonstraram a existência de dois padrões para o biodiesel na Áustria: a norma ÖNORM C 1190, para ésteres metílicos de ácidos graxos de outros óleo de colza e a norma ÖNORM C1191, para o ésteres metílicos de ácidos graxos de óleos vegetais e/ou de gorduras de origem animal. Em 1997, a Alemanha foi o segundo país a editar especificações para o biodiesel. Tais especificações, presentes no **Anexo 01**, foram semelhantes à norma austríaca e serviram como referência para a elaboração de normas para o biodiesel em todo o mundo.

Com o aumento do consumo de biocombustíveis nestes e noutros países, foi possível demonstrar a contribuição que esta opção energética poderia oferecer à diminuição da dependência dos combustíveis derivados do petróleo, à redução das emissões dos gases do efeito estufa e à melhoria da segurança energética de economias em desenvolvimento. Em consequência, outros países também procuraram criar as suas legislações para o biodiesel, principalmente para o B100, resultando em novas propostas de normatização.

O padrão de qualidade norte-americano foi elaborado pela ASTM - *American Society for Testing and Materials* (norma ASTM D6751), enquanto que a União Européia elaborou a norma EN 14214 através do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation* - CEN). O **Anexo 2** apresenta estas normas, que tiveram como base os documentos austríacos citados anteriormente. Atualmente, estes padrões técnicos são bastante conhecidos e aceitos internacionalmente (KNOTHE, 2005).

No Brasil, através da Portaria 240 de 25 de agosto de 2003, a ANP autorizou a utilização do biodiesel por tempo determinado para uso isolado ou para testes de campo em regiões delimitadas, em frotas cativas ou processo industrial específico. Assim, as primeiras especificações para a avaliação da qualidade do biodiesel produzido no país foram descritas na Portaria ANP N^o 255/2003 (**Anexo 03**). Foram baseadas nas normas norte-americana (ASTM D6751:2002) e europeia (EN 14214:2002) anteriormente mencionadas (**Anexo 02**). Apesar da similaridade entre tais especificações, a norma EN determinava expressamente obrigatório uso do metanol no processo produtivo (tal orientação ainda é mantida atualmente), enquanto que a Portaria 255 e a ASTM D6751 não eram proibitivo o uso de etanol.

As normas brasileira e norte-americana tinham como escopo principal a especificação do biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel automotivo em misturas de até 20%, enquanto que a europeia especificava as exigências para o uso do biodiesel puro em motores do ciclo diesel. A Tabela 4 mostra uma comparação entre algumas características de tais normas técnicas.

Tabela 4 Comparação entre a Portaria 255/2003 e as normas técnicas ASTM D6751:2002 e EN 14214:2002.

Referência	Port. ANP 255 (2003)	ASTM D6751 (2002)	EN 14214 (2002)
N ^o de parâmetros	23	14	26
Parâmetros comuns aos das especificações ASTM e EN	-	13	17
Limites comuns aos das especificações ASTM e EN	-	6	5
Parâmetros sem especificação de limites	3	1	0

A evolução do conhecimento sobre o biodiesel e suas tecnologias de produção, a necessidade da melhoria de sua qualidade beneficiando o seu desempenho, o desenvolvimento de técnicas analíticas modernas e a necessidade de atender demandas exigentes do mercado levaram ao aprimoramento das

especificações técnicas do produto ao redor do mundo.No Brasil, tal fato ocorreu com a Portaria 255/2003, que foi sucedida pela Resolução ANP 42 em 2004 e posteriormente pela Resolução ANP 07 em 2008 e que está em revisão desde janeiro 2012. Apesar disso, a discussão sobre a aplicabilidade de certos parâmetros de qualidade, bem como a adequação dos limites adotados para tais parâmetros, continuam a ser discutidos. A Tabela 5 mostra a evolução da Portaria 255 no período 2003-2011 e as modificações propostas para uma nova especificação a ser elaborada e implementada em 2012.

Tabela 5 . Evolução da especificação no Brasil de 2003 a 2012.

	Port. ANP 255 (15/09/2003)	Res. ANP 42 (24/11/2004)	Res. ANP 7 (19/03/2008)	Revisão da Res. ANP 07
Parâmetros	23	27	25	25
Parâmetros eliminados da versão anterior	x	1	2	0
Parâmetros adicionados em relação á versão anterior	x	5	0	0
Limites alterados da versão anterior	x	6	11	6

De acordo com a Tabela 5, a Portaria ANP 255 entrou em vigor a partir de 15 de setembro de 2003. Posteriormente, em 24 de novembro de 2004, foi emitida uma nova especificação para o biodiesel no Brasil, através da Resolução ANP nº 42 que foi revogada e substituída pela Resolução ANP 07 de 19 de agosto de 2008, atualmente vigente e apresentada no **Anexo 03**.

Os padrões de qualidade constantes da Resolução ANP 07/2008 foram originados de uma conferência realizada em fevereiro de 2007 em Bruxelas, sob a organização da Comissão Européia e do Comitê Europeu de Normalização (CEN) e com participação ativa do National Institute of Standards and Technology (NIST) dos EUA, do Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) do Brasil, de especialistas do setor privado de biocombustíveis e de representantes dos governos da EU, EUA e do

Brasil. Esta reunião teve o intuito de promover uma unificação dos diferentes padrões de especificações para os biocombustíveis, principalmente para o etanol e o biodiesel, visando normatizar o mercado internacional destes produtos. O documento final, intitulado “**WHITE PAPER ON INTERNATIONALLY COMPATIBLE BIOFUEL STANDARDS**”, mencionava as ações que cada instituição e grupos de pesquisas deveriam executar para chegar a uma especificação comum entre os EUA, EU e Brasil. Este evento também influenciou nas alterações das normas ASTM e EN.

Em 1998, as principais associações mundiais de fabricantes de veículos e motores criaram o comitê WWFC (“*Worldwide Fuel Charter*”) para promover uma maior compreensão do impacto da qualidade do combustível no motor, suas emissões e desempenho, além da harmonização da qualidade dos combustíveis em todo o mundo, em conformidade com diferentes necessidades dos motores e veículos em diferentes mercados. Este comitê elaborou a carta “**BIODIESEL GUIDELINES**”. O objetivo da carta era o de promover combustíveis de alta qualidade que estivessem harmonizados em uma base global, considerando as necessidades do motor para o seu melhor desempenho e durabilidade, além da redução de suas emissões, tendo em vista a natural evolução de suas tecnologias de construção e funcionamento. As recomendações dos fabricantes quanto à qualidade do biodiesel encontram-se descritas nesta carta, cujos limites foram estabelecidos especificamente para o biodiesel puro (B100) destinado à mistura com o diesel de petróleo. Neste caso, a mistura poderia conter até no máximo 5 % de biodiesel em volume (B5) e sua qualidade estaria sendo atestada para uso em veículos com motores com ignição por compressão.

As especificações impostas para um combustível estão associadas à sua capacidade de produção, ao bom desempenho dos motores e a aspectos ambientais, além de estarem relacionadas à saúde da população. A qualidade mínima é atingida obedecendo as especificações técnicas que são legalmente estabelecidas por lei para assegurar a uniformidade do produto desde a produção até o uso. No entanto,

modificações nas características físico-químicas do combustível podem ocorrer durante o transporte até os postos finais de revenda, seja devido à degradação natural, ao manuseio ou estocagem inadequada, ou mesmo por procedimentos de adulteração (QUINTELLA, 2009). Dessa forma, estudos visando o acompanhamento e a melhoria da qualidade são muito importantes para garantir a eficiência do combustível, minimizando efeitos ambientais e seus possíveis danos à saúde humana (MEHER, 2006; MONTEIRO, 2008).

O grupo de trabalho Interministerial, formado e coordenado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) em seu relatório de 2003, intitulado “Capacidade de Produção de Biodiesel”, destaca que as especificações contidas em normas técnicas visam dois grupos de cuidados: aqueles que pertencem ao que se denomina padrão de identidade e aqueles que se denominam padrão de qualidade. As normas que direcionam para o padrão de qualidade dizem respeito ao uso do produto e as normas relacionadas ao padrão de identidade procuram assegurar que o produto não seja adulterado.

Conhecer as características do biodiesel produzido no Brasil é importante para o desenvolvimento de novas metodologias de análise, novas especificações e novos limites de qualidade, além da possibilidade de mapeamento das principais matérias-primas. Para Mittelbach (1996), os parâmetros que são selecionados e estabelecidos para definir a qualidade do biodiesel podem ser divididos em dois grupos. Um grupo contém parâmetros gerais que também são usados para combustíveis à base de óleos minerais e o outro grupo descreve a composição química e o grau de pureza dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), separam os métodos analíticos em quatro grupos, definidos conforme os produtos e as fases envolvidas na produção do biodiesel, sendo estes para: determinação de contaminantes provenientes da matéria prima, avaliação do processo produtivo, avaliação das propriedades inerentes às

estruturas moleculares e, finalmente, para o monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem.

Com base nas proposições de Mittelbach (1996) e Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), este trabalho propõe classificar os parâmetros de qualidade do biodiesel, em três categorias. A primeira engloba os ensaios comumente utilizados no controle da qualidade de combustíveis e lubrificantes originados do petróleo. A segunda contém ensaios originalmente aplicados nas indústrias de óleos vegetais e a terceira envolve ensaios especificamente desenvolvidos para ésteres de ácidos graxos (biodiesel). A Tabela 6 descreve os ensaios pertencentes a cada categoria.

Tabela 6 Parâmetros de qualidade aplicados em amostras de biodiesel.

Categoria	Ensaio
Categoria 1 Ensaio comuns no controle da qualidade de combustíveis fósseis	<ul style="list-style-type: none"> - Aspecto visual - Massa específica - Ponto de fulgor - Resíduo de carbono - Cinzas sulfatadas - Enxofre - Viscosidade cinemática - Cetano - Acidez - Água - Corrosividade ao cobre - Ponto de entupimento de filtro à frio
Categoria 2 Ensaio utilizados no controle da qualidade de óleos vegetais	<ul style="list-style-type: none"> - Índice de iodo - Fósforo - Estabilidade à oxidação
Categoria 3 Ensaio específicos para biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> - Teor de éster - Glicerina livre e total - Resíduos de mono, di e triacilglicerídeos - Teor de álcool - Na+K e Ca+Mg

As relações entre diferentes matérias-primas (óleo vegetal e/ou gordura animal) e o processo de produção são determinantes para as características do biodiesel. Correlações entre a composição dos ácidos graxos oriundos da matéria-prima e alguns parâmetros da especificação podem determinar ou influenciar na viabilidade da utilização ou não de alguns tipos de oleaginosas ou restringir o seu uso

em regiões específicas. Entre os parâmetros podem ser destacados a viscosidade, a massa específica, o ponto de entupimento, a estabilidade à oxidação, o índice de iodo e número de cetano. Outros parâmetros que também podem ter sua origem na matéria-prima, que podem ser ajustados até mesmo antes da reação para produção do biodiesel, são os teores de metais alcalinos terrosos. Para efeito de legislação, são avaliados apenas os íons cálcio (Ca) e o magnésio (Mg), além dos não metais fósforo (P) e enxofre (S). Os parâmetros influenciados pelo processo de produção incluem os teor de mono, di e triacilglicerídeos, teor de ésteres, íons de metais alcalinos sódio (Na) e potássio (K), ponto de fulgor, do resíduo de carbono e dos teores de metanol e/ou etanol, glicerina livre e glicerina total. Parâmetros que estão relacionados tanto com a matéria-prima quanto com o processo de produção e o armazenamento, são o teor de cinzas sulfatadas, de água, de contaminação total e número de acidez. Aspectos gerais dos vários parâmetros de qualidade citados acima são discutidos a seguir.

3.2 Ensaio Provenientes da Industria do Petróleo

3.2.1 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática do biodiesel é maior que a do diesel fóssil, e em alguns casos, torna-se muito viscoso ou até mesmo sólido a baixas temperaturas (WHITE PAPER, 2007,). A viscosidade alta do biodiesel afeta o desempenho do sistema de abastecimento, incluindo bomba de combustível, filtros e a mistura ar combustível (TESFA *et al.*, 2010). Esta propriedade está diretamente relacionada com a composição de ácidos graxos constituintes da matéria-prima que deu origem ao biodiesel, justificando a existência de trabalhos que propõem fórmulas para calcular a viscosidade através do perfil de ácidos graxos (ALLEN *et al.*, 1999, KNOTHE; STEIDLEY, 2005) ou que demonstram a influência da composição química sobre esta propriedade (KNOTHE; STEIDLEY, 2005, 2007).

A viscosidade é menor quanto menor for o comprimento da cadeia do ácido graxo. A introdução de ligações duplas *cis* também reduz a viscosidade, enquanto que ligações *trans* têm menos efeito na viscosidade em comparação com compostos saturados com igual número de átomos de carbonos. Esta observação é de especial importância para o uso de óleos residuais como os óleos de fritura para a produção de biodiesel. Como estes óleos são parcialmente hidrogenados, freqüentemente contêm maior quantidade de cadeias de ácidos graxos *trans* (KNOTHE; STEIDLEY, 2005). Por outro lado, ésteres ramificados apresentam viscosidades semelhantes aos seus homólogos de cadeia linear. Porém, um grupo OH na cadeia, como o encontrado no ricinoleato de metila, aumenta consideravelmente a viscosidade do éster. Em geral, o efeito dos compostos oxigenados na viscosidade cinemática segue a seguinte regra: $\text{COOH} \approx \text{C-OH} > \text{COOCH}_3 \approx \text{C=O} > \text{C-O-C}$ (KNOTHE; STEIDLEY 2007).

A presença de contaminantes como mono, di e triacilglicerídeos, decorrentes de uma reação incompleta, e de glicerina livre, proveniente de uma purificação deficiente, também pode influenciar significativamente os resultados de viscosidade (CERNOCH, HÁJEK, SKOPAL, 2010).

Na conferência de Bruxelas em 2007 (WHITE PAPER, 2007), a UE defendeu uma restrição na variação da viscosidade, enquanto os EUA e o Brasil argumentavam que uma variação maior permitiria o uso de uma variedade maior de matérias-primas. Como o biodiesel comercializado nestes países é adicionado ao diesel fóssil, a viscosidade teria sua regulamentação baseada na especificação do diesel. A UE também defendeu a necessidade de controlar a viscosidade em temperaturas negativas e de estabelecer um controle a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, no qual o biodiesel não poderia ter viscosidade superior a $48\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para proteger o sistema de acionamento da bomba injetora quando da partida a frio. Esta recomendação também faz parte da carta do comitê WWFC.

O simples fato do limite da viscosidade cinemática ser diferente nas especificações da ASTM D6751, EN14214 e da Resolução ANP 07/2008, conforme

ilustra a Tabela 4, pode comprometer o uso de alguns tipos de óleos para a produção de biodiesel. Este fato pode ser exemplificado pelos ésteres derivados de óleo de mamona, que contêm teores elevados (87 %) de ácido ricinoléico (LOBÔ *et al.*, 2009; CANOIRA *et al.*, 2010) cujos ésteres graxos conferem ao produto uma viscosidade superior ao limite máximo da especificação.

Hekman e colaboradores (2012), demonstraram que uma restrição como a da norma européia impossibilitaria o uso de alguns tipos de biodiesel devido à composição dos seus ácidos graxos, que levariam à viscosidades inferiores ao exigido. Como exemplo, cita-se o caso dos ésteres graxos de óleo de coco, que apresenta uma viscosidade ao redor de $2,7 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, e do óleo de camelina¹, que possui valores de viscosidades menores que $3,8 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 7 Limites para viscosidade cinemática das normas e especificação do biodiesel.

Especificação	Viscosidade Cinemática ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Norma
ASTM D6751/2011	1,9 – 6,0	ASTM: D445
EN 14214/2008	3,50 – 5,00	ISO: EN 3104 ABNT NBR 10441
ANP 07/2008	3,0-6,0	ISO: EN 3104 ASTM: D445

A carta do comitê WWCF recomenda uma viscosidade ente $2,0 - 5,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Viscosidades superiores a esta faixa afetam os bicos injetores e a atomização do combustível (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008; HASIMOGLU *et al.*, 2008), que tende a formar gotas maiores no momento da injeção, causando uma combustão incompleta e o aumento de fumaças nos gases de exaustão.

A viscosidade alta é um dos fatores mais importantes para a não utilização dos óleos vegetais em motores diesel, pois, como dito acima, causa má atomização do combustível durante o spray, aumenta os depósitos de carbono no motor e exige mais

força para bombear o combustível, danificando elementos da bomba de combustível e dos sistema de injeção.

3.1.2 Massa Específica

A massa específica de um combustível é uma propriedade que afeta o desempenho do motor. Como a injeção de combustível pela bomba é medida em volume e não em massa, uma massa maior ou menor de combustível é injetada dependendo de sua massa específica. Assim, a relação ar-combustível e o teor de energia na câmara de combustão são influenciados pela massa específica do combustível (REFAAT, 2009; HOEKMAN *et al.*, 2011). Variações na massa específica também influenciarão a potência de saída do motor devido a mudanças na massa de combustível injetado (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008).

Os valores de massa específica para amostras de biodiesel dependem de sua composição em ácidos graxos, bem como de sua pureza. A massa específica aumenta com a diminuição do comprimento da cadeia e o aumento do número de ligações duplas, explicando valores elevados para biocombustíveis ricos em compostos insaturados (REFAAT, 2009).

A massa específica é uma propriedade que afeta diretamente o desempenho do motor e propriedades combustíveis como o número de cetano e o poder calorífico estão relacionadas a ela (TATE; GERPEN, 1999, 2000). A massa específica, assim como a viscosidade, afeta o início da injeção, a pressão de injeção e a característica da atomização do combustível, de modo a influenciar o desempenho do motor, a combustão e as emissões de escape (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008).

Na Conferência de 2007 realizada em Bruxelas, o Brasil defendeu que existem argumentos razoáveis para uma maior flexibilidade na especificação relativa à massa específica. Manter um limite como aquele proposto pela EU poderia criar uma restrição desnecessária ao emprego de diferentes matérias-primas. Porém, a EU alegou que todos os biodieseis possuem valores típicos entre 880 e 890 kg.m⁻³ e que

estes ficariam dentro da faixa de 860 a 900 kg.m⁻³ em temperaturas de 20 °C. Isto fez com que o Brasil adotasse esta faixa para massa específica conforme a Tabela apresentada no **Anexo 3**. No entanto, a norma EN14214 recomenda a massa específica a 15 °C e a Resolução ANP 02/2008 a defina a 20 °C. A Tabela 5 mostra os limites de massa específica segundo estas diferentes normas técnicas.

Nas especificações ASTM D6751, não existe nenhuma regulamentação sobre esse parâmetro. Nela, argumenta-se que a determinação da massa específica é supérflua para as amostras de biodiesel que cumprem todas as outras especificações, pois este combustível já teria massa específica adequada, inevitavelmente (REFAAT, 2009, WHITE PAPER, 2007).

Tabela 8 Limites para massa específica das normas e especificação do biodiesel.

Especificação	Massa Específica (kg m ⁻³)	Norma
ASTM D6751/2011	-----	-----
EN 14214/2008	860 – 900 a 15°C	EN ISO 3675 EN ISO 12185 ABNT NBR 7148,
ANP 07/2008	850 – 900 a 20°C	ABNT NBR 14065, ASTM D 1298, ASTM D 4052

A carta do comitê WWCF (2009) recomenda que a massa específica do biodiesel seja anotada, pelo fato de ser geralmente maior do que o valor observado para o diesel fóssil, com os valores específicos dependendo de sua composição em ácidos graxos e de seu grau de pureza. Na verdade, a maioria das amostras de biodiesel já conhecidas contém cerca de dez moléculas diferentes, com massa específicas normalmente distribuídas em uma faixa muito estreita de valores nominais.

3.1.3 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

O desempenho em baixas temperaturas é um dos principais problemas associados ao uso do biodiesel em regiões frias (REFAAT, 2009). Um comportamento insatisfatório sob baixas temperaturas pode se manifestar de várias formas, mas,

principalmente, pelo entupimento do filtro de combustível devido à formação de cristais de cera que interrompem o seu fluxo para o motor (HOEKMAN *et al.*, 2012).

A cristalização é uma propriedade física que depende das interações entre as moléculas de um produto. No entanto, a cristalização requer não só interação, mas também o empacotamento molecular. Rodrigues *et al.* (2006) mostraram que o comprimento da cadeia tem forte influência sobre a temperatura de cristalização do biodiesel. Matérias-primas com alto teor de saturados (como o óleo de palma e o sebo bovino) produzem um biodiesel com propriedades de fluxo a frio muito ruins, enquanto que matérias-primas com estruturas altamente insaturadas (como os óleos de colza e de cártamo) produzem combustíveis com melhor desempenho (HOEKMAN *et al.*, 2012).

Moléculas que possuem insaturações em sua cadeia apresentam um arranjo espacial que dificulta o empacotamento, levando a temperaturas mais baixas de cristalização (NASCIMENTO *et al.*, 2005). O tamanho da cadeia também pode influenciar na propriedade de fluxo a frio. Quanto maior o número de átomos de carbono, maior a temperatura na qual o biocombustível apresenta problemas desta natureza (RAMOS *et al.*, 2009; REFAAT, 2009).

Hoekman *et al.* (2012), não identificaram uma forte relação entre o comprimento da cadeia e as propriedades à baixas temperaturas, já que o efeito das insaturações mascarou o efeito do comprimento da cadeia para os tipos de biodiesel analisados em seu trabalho. Portanto, o teor de ésteres saturados é mais importante do que o tamanho de suas respectivas cadeias hidrocarbônicas (RAMOS *et al.*, 2009).

A literatura especializada menciona três testes para avaliar as propriedades de fluxo a frio: o teste do ponto de entupimento (CFPP- "*Cold Filter Plugging Point*"), o ponto de névoa (CP - "*Cloud point*") e o ponto de fluidez (PP - "*pour point*") (NASCIMENTO *et al.*, 2005; TANG *et al.*, 2008, RAMOS *et al.*, 2009; REFAAT, 2009; Hoekman *et al.*, 2012). Para Refaat (2009), todos os três são altamente

correlacionados entre si, sugerindo que qualquer um poderia ser usado como indicador quantitativo para o comportamento do outro.

Na especificação ASTM D675, o parâmetro de controle do biodiesel em baixas temperaturas não é o ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP), mas o ponto de névoa (CP), que define a temperatura na qual uma nuvem ou neblina de cristais é formada no combustível sob as condições do ensaio, o que geralmente se relaciona com a temperatura na qual os cristais começam a precipitar. Geralmente, o biodiesel tem um CP mais elevado do que o diesel de petróleo e a mistura de ambos deve atender à especificação da ASTM D975 para o diesel de petróleo. A especificação EN14214 também não define um valor, porém, discute o uso do teste CFPP especificando limites que dependem da região (condições climáticas) e da época do ano de sua utilização (DUNN, 2009). Já a publicação do comitê WWFC de 2009 não menciona quaisquer ensaios ou limites para as propriedades de fluxo a frio.

A Resolução ANP 07/2008 determina um valor considerado alto e válido apenas para regiões sul, sudeste e centro-oeste e o Estado da Bahia. Sugere ainda anotar o valor para as demais regiões do país, porém, permite que o biodiesel possa apresentar temperaturas maiores de CFPP, desde que haja acordo entre as partes envolvidas. No entanto, o teste não é recomendado para a análise de ésteres graxos de óleo de mamona.

Tabela 9 Limites das normas para ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP).

Especificação	CFPP	Norma
ASTM D6751/2011	CP	ASTM D2500
EM 14214/2008	CP	EN ISO 23015
	CFPP	EN 116
ANP 07/2008	19°C	ABNT NBR 14747,
		ASTM D 6371 EN ISO 116

3.1.4 Número de Cetano

O número de cetano (NC) é uma medida da característica de auto-ignição de um combustível (HOEKMAN, 2009; KNOTHE, 2007). O NC está baseado em um teste comparativo no qual um hidrocarboneto de cadeia linear longa, o hexadecano ($C_{16}H_{34}$), é considerado padrão para o limite superior, com valor igual a 100, enquanto que um composto altamente ramificado, o 2,2,4,4,6,8,9-heptametilnonano ($C_{16}H_{34}$), representa a referência para o limite inferior, com valor de 15. A escala de cetano é definida com a mistura dos dois compostos em diferentes concentrações; portanto, misturas com teores maiores de hexadecano tem NC mais elevados (KNOTHE, 2007). Como o biodiesel é composto majoritariamente por ésteres de cadeia longa (praticamente sem ramificações ou estruturas aromáticas), normalmente apresenta valores de NC superiores ao diesel de petróleo. Neste sentido, o biodiesel produzido a partir de matérias-primas ricas em ácidos graxos saturados (como sebo bovino e óleo de palma) tem NC maior do que os biocombustíveis produzidos a partir de matérias-primas menos saturadas, como os óleos de soja e de colza (HOEKMAN, 2009).

O comitê WWFC de 2007 destaca que um NC baixo pode prejudicar o funcionamento do motor, ocasionando falhas na partida, aumentando o ruído e as emissões de fumaça, material particulado e NOx. Lapoerta *et al.* (2009) destacaram que a limitação do número de cetano é uma forma indireta de se controlar o grau de insaturações do biodiesel e, assim como outras propriedades, também é uma ferramenta para proteger o consumidor contra a oxidação dos ésteres. Estes autores também destacaram que não é sensato relacionar o índice de iodo com o número de cetano, pois amostras de biodiesel com índice de iodo elevado podem apresentar valores de NC próximos a 51. Como exemplo, citam-se os óleos de soja e de girassol, cujos números de iodo estão entre 126 e 134 para uma matriz essencialmente composta por ácidos graxos com 18 átomos de carbono, mas que apresentam número de cetano superior a 51. Por outro lado, os óleos de colza e de palma, com números

de iodo menores que 120 e uma matriz quimicamente semelhante, têm números de cetano de apenas 52,4 e 54,4, respectivamente.

Na Conferencia de Bruxelas de 2007, não foi possível estabelecer um acordo técnico sobre o NC, pois as divergências em relação ao seu valor mínimo foram muito significativas. Na EU, o NC é regulado como ≥ 51 , enquanto que os EUA optaram por ≥ 40 e o Brasil, ≥ 42 . Como não há consenso em torno deste parâmetro, a exigência de um valor mínimo para o NC do biodiesel depende fundamentalmente de acordos comerciais (WHITE PAPER, 2007).

A especificação brasileira solicita o registro do valor de NC do biodiesel, enquanto que a norma EN14214 instituiu o limite de 51 para evitar o uso de biodiesel com alto número de insaturações. Estas e outras informações sobre os valores mínimos de NC, em diferentes normas técnicas para certificação do biodiesel, encontram listadas na Tabela 10.

Tabela 10 Limites nas normas para número de cetano do biodiesel.

Especificação	Número de Cetano	Norma
ASTM	47	D6751/2011
EN 14214/2008	51	EN ISO 5165 ASTM D 613
ANP 07/2008	Anotar	ASTM D 6890 EN ISO5165

3.1.5 Enxofre

A presença de enxofre (S) no biodiesel, e em combustíveis diesel em geral, também atua como veneno para catalisadores de diversos tipos e, portanto, afeta o funcionamento dos conversores catalíticos. O biodiesel, no entanto, possui quantidades muito baixas de enxofre, mas uma excelente poder de lubrificação, podendo atuar como aditivo para correção da lubricidade do diesel mineral (LÔBO *et al.*, 2009). Os baixos teores de enxofre do biodiesel, menores que 1 ppm, representam

uma de suas principais vantagens frente ao derivado do petróleo (FERNANDO *et al.*, 2007).

O Comitê WWFC de 2009 destaca que misturas diesel-biodiesel não podem exceder os limites máximos de enxofre aplicáveis para combustíveis diesel. Felizmente, o biodiesel produzido com várias matérias-primas contém, naturalmente, muito menos do que 10 ppm de enxofre do diesel que passará a ser comercializado no Brasil a partir de janeiro de 2013 conforme Resolução ANP 65/2011.

Na conferência de Bruxelas de 2007, foi discutido que o uso de combustíveis com alto teor de enxofre está associado a um impacto negativo das emissões veiculares sobre o meio ambiente e a saúde humana, e que esta é a razão para os limites extremamente restritos atualmente adotados por muitos países. Neste sentido, o uso de combustíveis de baixo teor de enxofre facilita a introdução de sistemas avançados de controle de emissões. Motores operados com combustíveis de elevados teores de enxofre produzem mais dióxido de enxofre e materiais particulados, aos quais é atribuído um elevado potencial mutagênico. Além disso, os combustíveis ricos em enxofre causam desgaste no motor e reduzem a eficiência e a vida útil dos sistemas catalíticos.

A norma EN 14214 de 2008 apresenta o limite mais restritivo para o teor de enxofre do biodiesel, conforme demonstra a Tabela 11. A ASTM D6751 apresenta dois limites que são definidos pelo tipo de diesel utilizado na mistura, cujo teor de enxofre é regulamentado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA). Finalmente, a norma brasileira passou de “anotar” na Resolução anterior (Ver Anexo 2) para no máximo 50 mg.kg^{-1} da Resolução ANP 07/2008.

Tabela 11 Limites das normas para enxofre no biodiesel.

Especificação	Teor de enxofre (mg.kg⁻¹)	Norma
ASTM D6751/2011	15 (Máx.)	ASTM D5453
	500 (Máx.)	
EN 14214/2008	10 (máx.)	EN ISO 20846
		EN ISO 20884
		ASTM D5453
ANP 07/2008	50 (máx.)	EN ISO 20846
		EN ISO 20884

3.1.6 Cinzas Sulfatadas

O ensaio de cinzas sulfatadas é usado para a determinação de contaminantes inorgânicos presentes no biodiesel na forma de sólidos abrasivos, sabões metálicos solúveis e resíduos de catalisadores (LOBO *et al.*, 2009; FERNANDO *et al.*, 2009; WWD, 2009; MITTELBAACH, 1996). O método consiste na queima do material na presença de ácido sulfúrico, que converte os compostos inorgânicos em sulfatos cuja volatilidade é menor que a do seu óxido. Maiores teores de cinzas sulfatadas estão relacionados com elevados teores de catalisador e fósforo proveniente de óleos não degomados (LÔBO *et al.*, 2009; MITTELBAACH, 1996). Teores de fósforo entre 20 e 30 ppm resultam em teores de cinzas sulfatadas de aproximadamente 0,04 % (MITTELBAACH, 1996). A presença destes contaminantes é responsável pelo entupimento de filtros e, durante a queima, pela formação de cinzas que promovem o acúmulo de depósitos inorgânicos no motor (WWDF 2009; FERNANDO *et al.* 2007; MITTELBAACH 1996). Estas cinzas podem ser bastante abrasivas e contribuir para o desgaste entre o pistão e o cilindro (KNOTHE *et al.*, 2006).

A carta de recomendações do comitê WWDF (2009), além dos problemas mencionados acima, destaca que os motores diesel começaram a ser produzidos, desde meados de 2000, com filtros de partículas (DPF – “*Diesel particulate filters*”) empregados para reduzir as emissões de particulados. Estes filtros são suscetíveis às

cinzas porque o rápido acúmulo destas pode causar o seu entupimento ou desativação. Assim, a formação e acúmulo de cinzas sulfatadas exige um regime de manutenção mais freqüente do filtro, reduzindo a sua autonomia e a economia de combustível do veículo. O comitê destaca que limites inferiores a 0,02 % em massa de cinzas sulfatadas são aceitáveis para o biodiesel; porém, recomenda a realização de manutenções mais regulares nos filtros de partículas.

Durante a conferência de Bruxelas, os três participantes concordaram no valor de referência e nos métodos de ensaios para a determinação de cinzas sulfatadas. Os EUA destacaram apenas a questão de números significativos na expressão dos resultados. Por exemplo, o valor de 0,023 % em massa atenderia a especificação da EN, que é limitada em 0,02, mas não a da ASTM, que é de 0,020. Neste sentido, a CEN esclareceu que os seus métodos foram desenvolvidos para óleos lubrificantes e não para o biodiesel, e que as diferenças de repetitividade e de reprodutibilidade são tão próximas que podem ser consideradas irrelevantes. Como resultado deste fórum, as normas ASTM D6751, EN 14214 e a Resolução ANP 07/2008 estabelecem métodos equivalentes e valores máximos de referência praticamente iguais para este parâmetro, conforme ilustra a Tabela 12.

Tabela 12 Limites das normas para cinzas sulfatadas no biodiesel.

Especificação	Teor de Cinzas sulfatadas %massa	Norma
ASTM D6751/2011	0,020	ASTM D874
EN 14214/2008	0,02	EN ISO 3987
		ASTM D874
ANP 07/2008	0,020	EN ISO3987
		NBR 6294

3.1.7 Corrosividade Ao Cobre, 3h A 50°C

O teste de corrosividade ao cobre indica a tendência do combustível ocasionar processos corrosivos nas partes metálicas com que esta em contato. A

corrosão e o desgaste estão associados aos teores de enxofre, cinzas, resíduos do combustível, água e ao número de acidez (LÔBO *et al.*, 2009, WWFC 2009).

Grande parte dos pesquisadores que estudam o comportamento do biodiesel em relação à corrosividade também executam testes de avaliação com mais de um tipo de metal (cobre, alumínio, ferro, zinco entre outros) ou ligas metálicas (aço, latão, ferro fundido), os quais são conduzidos em temperaturas ambientes ou em temperaturas próximas a 50 °C (FAZAL *et al.*; 2010, KAUL *et al.*, 2007; CHEN *et al.* 2011). Kaul *et al.* (2007) estudaram o comportamento de corrosão do biodiesel preparado a partir de óleos de sementes de diferentes regiões da Índia. Os resultados mostraram que o biodiesel obtido de óleos de sementes de Mahua e Karanja não provocou corrosão nos metais, enquanto que o biodiesel de Salvadorina causou corrosão nos metais testados em função do alto teor de enxofre (1600 ppm). Após os testes, observou-se um aumento no número de acidez, indicando a oxidação do biodiesel.

Chen *et al.* (2011), investigaram o efeito de corrosão do biodiesel e do bioetanol em sete tipos de materiais metálicos, através de testes de imersão realizados na temperatura ambiente. As peças de alumínio apresentaram corrosão após serem imersas no bioetanol, enquanto que houve corrosão nas superfícies de ferro fundido e de aço carbono quando estas foram imersas no biodiesel.

Fazal *et al.* (2010), investigaram as características corrosivas do diesel de petróleo e do biodiesel de óleo de palma para materiais automotivos. Os resultados destacaram que o biodiesel é mais corrosivo do que o diesel para o cobre e o alumínio. O cobre age como catalisador na oxidação do biodiesel e a presença de água, oxigênio e ácidos graxos produzidos pela oxidação aceleram o efeito da corrosão. O aço inoxidável foi o material mais compatível dentre os testados, embora também possa alterar as propriedades do biodiesel.

O comitê WWFC (2009) não recomenda os procedimentos de medida da corrosividade ao cobre como descrito nas normas de especificação americana

(método ASTM D130), européia (método EN ISO 2160) e brasileira (método NBR 14359). Este comitê propõe o uso do método ASTM D665 - procedimento A, que utiliza lâminas de ferro e não de cobre.

Na conferência de Bruxelas em 2007, os especialistas do Brasil e da CEN concordaram que este parâmetro não fornece uma descrição útil da qualidade do combustível porque os resultados não tendem a ser superiores à classe 1, e que este teste poderia ser retirado da especificação, já que muitos especialistas o consideram desnecessário. Os especialistas da CEN destacaram que os veículos já não têm tantas peças de cobre em seus sistemas de combustível e que o teste com uma tira de aço seria mais realista para caracterizar o sistema. Os norte-americanos também concordaram com os demais delegados da conferência, mas destacaram que o cobre está em muitos sistemas de aquecimento domésticos nos quais o biodiesel poderia estar presente como combustível.

A norma ASTM D6751 tem uma especificação diferente da EN 14214 e da Resolução ANP 07/2008 para a corrosividade ao cobre, apesar da equivalência entre os métodos de análise. Uma das justificativas para esta diferença foi mencionada na conferência de Bruxelas de 2007. Para os especialistas da ASTM, a diferença é justificada porque, na norma americana, a leitura da corrosão como classe 3 é realizada pela norma ASTM D975, enquanto que a leitura como classe 1 é realizada pela norma EN 590. A Tabela 13 apresenta os limites de corrosividade ao cobre conforme as normas técnicas mencionadas neste estudo.

Tabela 13 Limites das normas para corrosividade ao cobre (3h a 50°C) do biodiesel.

Especificação	Classe de máxima de corrosão	Norma
ASTM D6751/2011	3	ASTM D130
EN 14214/2008	1	EN ISO 2160
		ASTM 130
ANP 07/2008	1	EN ISO 2160
		NBR 14359

3.1.8 Número de Acidez

O número de acidez expressa a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar 1 g de amostra (LEUNG *et al.*, 2006, LÔBO *et al.*, 2009,). A acidez do biodiesel provém da presença de ácidos graxos livres e de ácidos provenientes do processo de produção ou da degradação do produto (LEUNG *et al.*, 2006, TANG *et al.*, 2008). A presença de ácidos graxos livres pode promover a corrosão nos sistemas de injeção de combustível e outros componentes metálicos. O biodiesel produzido por catálise alcalina geralmente apresenta uma acidez muito baixa, já que os catalisadores utilizados no processo de transesterificação auxiliam na remoção dos ácidos graxos livres na forma de sabões. No entanto, após a degradação do combustível pela exposição à água e ao ar, ácidos graxos podem ser liberados, aumentando proporcionalmente a acidez do produto (HOEKMAN *et al.*, 2009).

Leung e colaboradores (2006), estudaram variações na qualidade do biodiesel durante um período de armazenamento de 13 semanas, avaliando a influência da temperatura, da ação do ar e da presença de água sobre parâmetros como a acidez do produto. Estes autores concluíram que o aumento da temperatura teve a maior influência sobre a qualidade do biodiesel, que sofreu um aumento significativo no seu índice de acidez.

De acordo com o comitê WWDF (2009), o número de acidez do biodiesel tem origem em duas fontes principais: a presença de ácidos minerais utilizados na produção que não foram completamente removidos durante o processo; e o acúmulo de subprodutos de processos degradativos como a oxidação. Neste sentido, este documento recomenda uma mudança no teste de avaliação do número de acidez, que consiste em realizar o ensaio em amostras de biodiesel que tenham passado por um teste acelerado de envelhecimento, propiciando assim uma leitura complementar de sua estabilidade à oxidação.

Na conferência de Bruxelas, houve o argumento de que o número de acidez (ou de neutralização) é fortemente influenciado pelo grau de refino e tipo de matéria-

prima utilizada para a produção do biodiesel. Este parâmetro, que pode ser oriundo do processo de produção, também caracteriza o grau de envelhecimento do combustível durante o armazenamento, já que aumenta gradualmente devido a processos de rancidez hidrolítica e oxidativa. Valores de acidez muito altos também têm sido discutidos no contexto da corrosão e da formação de depósitos nas partes internas do motor, razões pelas quais a acidez é um parâmetro controlado e limitado nas especificações técnicas do produto. Neste sentido, as normas ASTM D6751, EN 14214 e a Resolução ANP 07/2008 têm o mesmo limite para o número de acidez, conforme demonstra o conteúdo da Tabela 14.

Tabela 14 Limites das normas para número de acidez (NA) do biodiesel.

Especificação	NA mg KOH g⁻¹ máximo	Norma
ASTM D6751/2011	0,50	ASTM D664
EN 14214/2008	0,50	EN 14104
ANP 07/2008	0,50	ASTM D664 EN 14104 NBR 14448

3.1.9 Resíduo de Carbono

O resíduo de carbono é definido como a quantidade de material carbônico que permanece após a evaporação e pirólise de uma amostra de combustível sob condições específicas. Embora este resíduo não seja apenas composto de carbono, o termo "resíduo de carbono" é encontrado em todas as normas. Este parâmetro serve como evidência adicional para caracterizar a tendência de uma amostra de combustível em produzir depósitos no sistema de injeção e na câmara de combustão (LOBO *et al.*, 2009). Por esta razão, o resíduo de carbono é considerado um dos critérios de qualidade mais importantes para o biodiesel, uma vez que está relacionado diretamente com muitos outros parâmetros associados à presença de resíduos provenientes do processo de produção, como catalisador, acilglicerídeos (mono, di e tri), ácidos graxos livres, sabões, ésteres poliinsaturados e materiais poliméricos

(LOBO *et al.*, 2009; CERNOCH *et al.*, 2010; MITTELBACH, 1996; MITTELBACH; ENZELSBERGER, 1999).

O comitê da indústria automobilística WWDF (2009), destaca que o resíduo de carbono é uma maneira eficiente de medir a tendência do combustível a formar depósitos no motor. O método proposto é usado para determinar o resíduo de carbono Ramsbottom, mas o procedimento citado é o ASTM D4530 para determinação do microrresíduo de carbono (*Determination of Carbon Residue - Micro Method*) e não o ASTM D524 (*Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products*), que se encontra recomendado nas especificações para diesel e misturas BX na norma ASTM e na Resolução 07/2008 da ANP. Vale ressaltar que este último procedimento é realizado nos 10 % finais da destilação do produto, conforme norma ASTM D86 (*Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*).

Na conferência de Bruxelas, o Brasil e os EUA propuseram a realização do ensaio de resíduo de carbono seguindo a mesma metodologia ASTM D4530, realizando-o na amostra integral não destilada. No entanto, a delegação brasileira propôs um limite máximo de 0,10 % em massa, enquanto que os EUA optaram pela metade deste valor. Historicamente, a CEN optou pelo uso do método EN ISO 10370, que é semelhante ao método ASTM, mas realizado sobre os 10 % finais do processo de destilação, que podem ser obtidos pelo método ASTM D1160 (*Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure*). Um dos motivos alegados pelos especialistas da CEN é que realizar o teste nos 10 % finais da destilação propicia a obtenção de medidas de maior precisão.

Atualmente, a norma ASTM D6751 e a Resolução ANP 07/2008 têm o mesmo limite e a mesma metodologia para a determinação do resíduo de carbono e o ensaio deve ser realizado na amostra intacta (Tabela 15). Já a norma europeia exige um valor maior, pois o ensaio é realizado apenas nos 10 % finais do processo de destilação.

Tabela 15 limites das normas para resíduo de carbono para biodiesel

Especificação	Resíduo de Carbono (% massa), máx.	Norma
ASTM D6751/2011	0,05	ASTM D4530
EM 14214/2008 (10% finais da destilação)	0,30	EN ISO 10370
ANP 07/2008	0,05	ASTM D4530

3.1.10 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é dado pela temperatura na qual o combustível estaria vaporizado a ponto de inflamar a mistura (ar combustível) (LOBÔ *et al.*, 2009; KNOTHE; STEIDLEY, 2006; ENCINAR *et al.*, 2007). Uma vantagem importante para o biodiesel é a de ter um alto ponto de fulgor, indicando que se trata de um combustível pouco inflamável (KNOTHE; STEIDLEY, 2006). Assim, o ponto de fulgor é um parâmetro de grande importância para o armazenamento e o transporte do combustível (LOBÔ *et al.*, 2009; ENCINAR *et al.*, 2007; KINAST, 2003).

O ponto de fulgor também pode ser um ensaio que possibilita identificar a presença de álcool residual (metanol ou etanol), oriundos do processo de produção do biodiesel (BOOG *et al.*, 2011). No entanto, os teores de álcool presentes no biodiesel são geralmente muito baixos para resultar em qualquer efeito negativo sobre o desempenho do combustível, já que a maior parte deste é retirada com a glicerina durante o processo de produção (KNOTHE; STEIDLEY, 2006).

O ponto de fulgor é usado para classificar o risco associado às operações de transporte e armazenagem dos combustíveis, assegurando condições adequadas ao seu manuseio (WWCF 2009; KINAST, 2003). A carta “Worldwide” do comitê WWFC destaca que os fornecedores de combustíveis devem medir o ponto de fulgor do biodiesel antes da mistura com o óleo diesel, já que este apresenta valores muito menores que podem mascarar a presença de álcool contaminante.

Na conferência de Bruxelas de 2007, as três delegações de especialistas propuseram valores diferentes para o limite do ponto de fulgor. No entendimento dos especialistas brasileiros, um ponto de fulgor de 100 °C é compatível com o valor que define o produto na categoria de não perigosos, conforme a classificação do NFPA (*National Fire Protection Association*). Além disto, como existe um teste específico para controle do teor de álcool, não seria necessário estabelecer um limite maior para o ponto de fulgor. Os especialistas da CEN acataram a redução do ponto de fulgor de 120 para 100 °C como propôs o Brasil, baseados no uso de um método mais preciso de medição (método EN 3679) e pela não alteração da classificação do biodiesel na categoria de produto não perigoso. Os especialistas dos EUA concordaram com o Brasil e recentemente aprovaram uma mudança na ASTM D6751, permitindo valores menores com o mínimo estabelecido em 93 °C; além disto, definiram que a determinação do teor de álcool do produto não seria necessária quando o seu ponto de fulgor for superior a 130 °C.

Atualmente, as normas ASTM D6751 e EN 14214 e a Resolução ANP 07/2008 estão com os limites mínimos de ponto de fulgor bem próximos entre si. No entanto, apenas a ASTM e Resolução ANP eliminam a necessidade da realização do teor de álcool pelo método EN 14110 quando quando o ponto de fulgor do produto for maior que 130 °C. Neste sentido, Knothe e Steidley (2006), destacaram que a presença de 1 % de metanol no biodiesel reduz o seu ponto de fulgor de 170 para cerca de 40 °C; portanto, ao incluir um ponto de fulgor de 130 °C, a norma limita o teor de álcool no biodiesel a concentrações proporcionalmente muito baixas (<0,1 %).

Tabela 16 limites das normas para ponto de fulgor do biodiesel.

Especificação	Mínimo °C	Norma
ASTM D6751/2011	93	ASTM D 93
EN 14214/2008	101	EN ISO 2719 EN ISO 3679
ANP 07/2008	100	ASTM D 93 EN ISO 2719 NBR 14598

3.1.11 Teor de Água

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel com a consequente formação de ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microorganismos e à corrosão e deposição de sedimentos em tanques de estocagem. Sabe-se que o biodiesel apresenta higroscopicidade maior do que aquela observada nos combustíveis minerais à base de petróleo (MITTELBACH, 1996; LÔBO *et al.*, 2009). Assim, durante o armazenamento, o biodiesel pode absorver a água até uma concentração próximas ou superiores a 1000 ppm, dependendo de sua natureza e composição química. A concentração máxima de água solúvel, na presença de um teor de metanol de 0,2 % (m/m), encontra-se na faixa de 1500 ppm (MITTELBACH, 1996).

A água pode estar presente no combustível de forma dissolvida ou livre. Enquanto que a água dissolvida pode afetar a estabilidade do combustível, a água livre está mais fortemente associada aos efeitos da corrosão (KNOTHE *et al.*, 2006). A água livre também promove o crescimento biológico, podendo induzir a formação de lodo e limo que causam o bloqueio dos filtros e das linhas de combustível. Altos teores de água também estão associados a reações de hidrólise que, indiretamente, levam ao bloqueio dos filtros através da formação de ácidos graxos livres e seus produtos de degradação. Além disso, a presença de água provoca corrosão do sistema de injeção e de peças de cromo e zinco presentes no motor (KOSSMEHL; HEINRICH, 1997).

O comitê WWFC de 2009 define que o combustível deve ser claro na aparência e livre de água visível. A presença de água pode reduzir a vida útil dos filtros e a falência destes pode levar à falta de combustível no motor. O comitê destaca que a água acelera a oxidação, aumenta drasticamente a corrosividade e promove o crescimento microbiano. Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME – *Fatty Acid Methyl Ester*) são capazes de absorver mais água do que o combustível diesel. Assim, é especialmente importante secar bem o biodiesel durante a produção e minimizar o potencial da água livre durante a sua mistura com o diesel ou durante os processos de

armazenagem e distribuição. O nível de água especificada pelas normas está dentro do nível de solubilidade de água no combustível.

Na conferência de Bruxelas em 2007, especialistas do Brasil, UE e EUA destacaram que, mesmo em concentrações mais baixas que não apresentam dificuldades no biodiesel puro, a presença de água pode tornar-se problemática em misturas com diesel fóssil, pois é provável que induza a separação de fases. Outro ponto discutido na reunião foi em relação aos métodos analíticos. Os especialistas da CEN preferiam separar a água de sedimentos, conforme descrito na EN14214. O Brasil concordou em alterar o procedimento, substituindo a determinação de água e sedimentos pela análise do teor de água pelo método de Karl Fischer e isso aconteceu na mudança da Resolução ANP 42/2004 para a Resolução ANP 07/2008 (Vide Anexo 03). Os EUA sinalizaram favoravelmente à separação dos ensaios de sedimentos e água e consideraram rever este item já para a nova revisão da ASTM D6751, o que efetivamente ainda não aconteceu.

A norma EN 14214 e a Resolução ANP 07/2008 têm o mesmo limite e a mesma metodologia para a determinação do teor de água, ou seja, o método de Karl Fischer. Já a norma ASTM D6751 especifica apenas o método de determinação água e sedimentos, conforme ilustra a Tabela 17.

Tabela 17 Limites das normas para teor de água no biodiesel.

Especificação	Teor de água máximo	Norma
ASTM D6751/2011	0,050 %volume	ASTM D2709
EN 14214/2008	500 mg kg ⁻¹	EN ISO 12937
ANP 07/2008	500 mg kg ⁻¹	ASTM D6304 EN ISO 12937

3.1.12 Destilação a Vácuo, 90% Recuperado

Este parâmetro é uma ferramenta importante, a exemplo do teor de ésteres totais, para determinar a presença de outras substâncias e, em alguns casos, leva à definição legal de biodiesel (JAYED *et al.*, 2011).

Knothe (2006) declarou que a destilação a vácuo não tem aplicação prática para a caracterização do biodiesel porque os ésteres de ácidos graxos que o compõem têm um ponto de ebulição muito semelhante entre si e não podem ser resolvidos nas condições de pressão reduzida empregadas no método ASTM D1160; por conseqüência, o biodiesel não apresenta uma curva de destilação como o diesel de petróleo. Por outro lado, Fernando *et al.* (2007) demonstrou que, mesmo com a adição de óleo de soja, não foram observadas diferenças significativas nas temperaturas de destilação de diferentes amostras de biodiesel.

Apenas a norma ASTM D6751 estabelece um parâmetro de qualidade para a destilação, indicando como oficial o método analítico ASTM D1160 e fixando a temperatura máxima de 360 °C para a recuperação dos 90 % do destilado. Esta especificação foi incorporada na norma da ASTM como uma preocupação adicional para garantir que o combustível não tenha sido adulterado. Por outro lado, o ensaio de destilação a vácuo deixou de fazer parte do padrão de qualidade brasileiro a partir da Resolução ANP 07/2008. Já a norma EN 14214 estabelece o método ASTM D1160 como referência para o processo de destilação, visando apenas obter os 10 % finais para a determinação do resíduo de carbono.

3.1.13 Aspecto

O teste de aspecto permite obter uma rápida indicação visual da qualidade do biodiesel e até mesmo identificar uma possível contaminação do produto. O biodiesel deve ser límpido e isento de materiais em suspensão como poeira e ferrugem, entre outros, não devendo apresentar separação de fases ou turvação que sugira a presença de acilglicerídeos e água.

Se a amostra ensaiada ficar fora do limite especificado para o teste, a reprovação pode estar associada à ineficiência do processo de filtração, da purificação da fase éster (separação da fase glicerina), da contaminação do recipiente de amostragem e/ou da realização de um procedimento de amostragem inadequado. As

normas EN 14214 e ASTM D6751 não relacionam este parâmetro para a especificação do biodiesel, sendo uma característica presente apenas na Resolução 07/2008 da ANP, que o especifica como límpido e isento de impurezas e determina com necessária a anotação da temperatura utilizada durante a realização do ensaio.

3.1.14 Contaminação Total

A massa dos resíduos insolúveis, retidos na filtração do biodiesel sob condições pré-determinadas, é utilizada no cálculo do valor de um parâmetro denominado contaminação total. Portanto, a contaminação total é um método para determinar a presença de substâncias indesejáveis em destilados médios, como materiais não dissolvidos de diferentes origens. Este método se aplica a produtos líquidos do petróleo com viscosidade cinemática menor que $8 \text{ mm}^2.\text{s}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ou menor que $5 \text{ mm}^2.\text{s}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (KNOTHE, 2006).

O teste de contaminação total está presente na Resolução ANP 07/2008 e na norma EN 14214, que fazem uso do mesmo método analítico e têm o mesmo valor de especificação como referência. A ASTM D6751 propõe um método diferente para determinar o nível de contaminação do produto e este está descrito no anexo da própria norma. O princípio do teste consiste em medir o tempo no qual uma determinada quantidade de combustível passa por um filtro ou sistema de filtração de fibra de vidro de $0,7 \text{ }\mu\text{m}$, sendo este o mesmo descrito na EN 12662. A diferença é que o método da EN está relacionado com a massa de material que não passou pelo filtro e, como tal, mede principalmente a quantidade de material insolúvel em um solvente orgânico como o heptano. Já no método ASTM, o resultado está no tempo em segundos que um determinado volume levou para passar através do sistema de filtração mencionado acima.

Tabela 18 limites das normas para contaminação total para biodiesel.

Especificação	máximo	Norma
ASTM D6751/2011	360 s	ASTM D6751
EN 14214/2008	24 mg kg ⁻¹	EN12662
ANP 07/2008	24 mg kg ⁻¹	EN12662

3.3 Ensaios provenientes da indústrias de óleos vegetais

3.3.1 Estabilidade à Oxidação

Define-se estabilidade à oxidação como a resistência da amostra à oxidação e esta é expressa pelo período de indução, que é o tempo em horas entre o início da medição e o aumento brusco na formação dos produtos de oxidação. Este é um parâmetro utilizado para avaliar a qualidade de óleos e gorduras e não depende apenas da composição química, mas também das condições de manuseio, processamento e estocagem do produto (GARCIA *et al.*, 1993). Os processos de degradação oxidativa do biodiesel dependem da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção e do grau de insaturação dos mesmos (SARIN *et al.* 2007; JAIN; SHARMA 2010), além do processo de produção adotado, de seu teor de umidade, da temperatura e da exposição à luz durante o armazenamento e da presença de antioxidantes intrínsecos, como substâncias carotenóides. Dentre as implicações negativas deste processo oxidativo, destacam-se o aumento da viscosidade, a formação de gomas e compostos poliméricos indesejáveis e a elevação da acidez, que é capaz de gerar processos corrosivos abióticos (FERRARI, 2005; LÔBO *et al.*, 2009).

A determinação da estabilidade à oxidação se baseia na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher (1974). No método Rancimat, como também é conhecido em função do equipamento utilizado para a sua determinação, uma amostra do alquiléster (biodiesel) é mantida em um vaso de reação, na temperatura de 110 °C e sob um fluxo constante de ar de 10 L/h. Nessas condições, dá-se início à formação de peróxidos, que são os principais produtos desta

primeira etapa de oxidação (SARIN *et al.*, 2007). Com o processo de oxidação continuada, formam-se compostos orgânicos voláteis, como ácidos orgânicos de baixa massa molar, que são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde a sua presença é detectada pelo aumento da condutividade do sistema. O tempo decorrido desde o início ao término do ensaio é denominado de período de indução (LÔBO *et al.*, 2009; JAIN; SHARMA, 2010).

A tendência de aumento na estabilidade oxidativa dos ácidos graxos obedece a seguinte ordem: ácido linolênico < ácido linoléico < ácido oléico (SARIN *et al.*, 2007). Isto é atribuído ao fato de que as cadeias de ácidos graxos insaturados contêm sítios mais reativos que são particularmente suscetíveis ao ataque de radicais livres. A estabilidade do biodiesel está relacionada principalmente com o número e a posição das insaturações e não ao seu número total, que pode ser expresso pelo valor ou índice de iodo (KNOTHE, 2002). Assim, ésteres metílicos poli-insaturados são muito mais vulneráveis à oxidação do que ésteres monoinsaturados (McCORMICK *et al.*, 2007; OGAWA *et al.*, 2008). Um aspecto adicional sobre a estabilidade à oxidação do biodiesel é a existência de conformações *cis* e *trans*. É importante notar que, insaturações *trans* são mais sensíveis à oxidação do que insaturações *cis* (FANG; McCORMICK 2006).

Para o comitê WWFC 2009, avaliar a oxidação somente através do teste Rancimat (EN 14112) pode não ser suficiente para garantir a qualidade do produto, porque o período de indução não avalia a tendência à formação de borras do biodiesel. A oxidação produz peróxidos que se envolvem em novas reações, que atuam como novos agentes oxidantes e materiais poliméricos insolúveis (gomas) que geram depósitos e causam entupimento em vários componentes do motor (SCHOBER, MITTELBACH, 2004). Além disto, peróxidos podem danificar ou degradar plásticos e elastômeros, principalmente em regimes de altas temperaturas. Por outro lado, os ácidos corroem metais utilizados em sistemas de distribuição e manuseio de combustível, sendo particularmente nocivos para o armazenamento em tanques

metálicos. Mesmo uma corrosão leve formará sais de ácido carbônico que resultarão em depósitos pegajosos dentro da bomba de combustível e sistemas de injeção (MITTELBACH; GANGL, 2001).

Na conferência de Bruxelas em 2007, tanto o Brasil quanto a UE concordaram que o teste de estabilidade à oxidação deveria apresentar um mínimo de 6 h no período de indução do método Rancimat, resultado considerado aceitável para garantir um desempenho combustível do biodiesel. Para os EUA, o limite de estabilidade é de 3 h e foi baseado em estudo publicado pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) em 2005. A especificação da estabilidade à oxidação em um limite máximo de 6 h eliminaria a necessidade de se realizar a determinação do índice de iodo para casos onde o biodiesel deva ser misturado ao diesel de petróleo em até 20 % (B20) e, para teores maiores, estes ensaios deverão estar associados ao índice de iodo e aos teores de ésteres polinsaturados como o éster do ácido linolênico. Este é o caso da EN 14214 mas não da Resolução ANP 07/2008.

Na especificação ASTM D6751, o período de indução permitido é a metade do permitido tanto na EN 14214 quanto na Resolução ANP 07/2008 (Tabela 7). Quanto ao método de ensaio, a ASTM recomenda o método EN 15751 por considerá-lo melhor pelo fato de contemplar o ensaio de estabilidade para o biodiesel e para suas misturas com diesel de petróleo. Já a EN e a ANP exigem o método EN 14112, que contempla apenas o ensaio para B100. Em caso de dúvida no período de indução, a EN também recomenda o uso da norma EN 15751.

Tabela 19 Limites das normas para a estabilidade à oxidação para biodiesel.

Especificação	Estabilidade à oxidação (h) mínimo.	Norma
ASTM D6751/2011	3	EN 15751
EN 14214/2008	6	EN 15751 EN 14112
ANP 07/2008	6.	EN 14112

O relatório do comitê WWFC 2009 recomenda um período de indução de 10 h para o biodiesel testado pelos métodos EN 15751 e EN 14112, bem como a modificação dos métodos EN 12205 ou ASTM D2274 para identificarem e/ou caracterizarem a formação de polímeros, borras e outros contaminantes.

3.3.2 Índice de Iodo

O índice de iodo é determinado pela medida da quantidade de I_2 que reage por adição a ligações duplas entre átomos de carbono. Assim, o índice de iodo está diretamente relacionado ao grau de insaturação do biodiesel (HOEKMAN *et al.*, 2012; REFAAT, 2009; LAPUERTA, 2009). O índice de iodo foi inicialmente incluído como especificação do padrão europeu de biodiesel para garantir evidências de sua estabilidade à oxidação. No entanto, o índice de iodo é simplesmente uma medida da presença de insaturações totais na amostra de biodiesel, enquanto que a estabilidade oxidativa é mais fortemente influenciada pela quantidade e a posição das duplas ligações na molécula dos ésteres graxos (HOEKMAN *et al.*, 2012). Por exemplo, dois óleos com o mesmo índice de iodo (mesmo grau de insaturação) podem ter estabilidades à oxidação diferentes devido à presença de diferentes teores de ésteres graxos poli-insaturados em suas respectivas composições químicas (KNOTHE, 2002). Como dito acima, isso ocorre porque a estabilidade à oxidação depende da localização das insaturações (LAPUERTA, 2009). Por exemplo, insaturações bis-alfáticas tendem a ser oxidadas mais facilmente do que ligações duplas localizadas em moléculas diferentes (KNOTHE; DUNN, 2003) e isto não pode ser detectado pelo método do índice de iodo. O outro inconveniente deste método é a sua dependência em relação à massa molar. Para o mesmo número de ligações duplas, quanto menor o comprimento da cadeia, maior o índice de iodo. Por exemplo, o índice de iodo do éster metílico do ácido erúcico (C22: 1) é inferior ao índice de iodo do oleato de metila (C18:1).

Costenoble *et al.* (2008), afirmaram que a estabilidade à oxidação da matéria-prima é independente do índice de iodo e não apresenta correlação alguma com ele. Estes autores mostraram que amostras de biodiesel com alto índice de iodo (140) não causaram problemas significativos em relação à geração de desgastes e à formação de sedimentos ou incrustações nos motores testados.

O comitê WWFC 2009 coloca que o índice de iodo não é necessário desde que a estabilidade do biodiesel não seja apenas monitorada pelo teste Rancimat, conforme a norma EN 14111, e propõe que a tendência do produto em formar borras e materiais poliméricos também seja avaliada. Por outro lado, limitar o índice de iodo pode impedir o uso de matérias-primas importantes em diferentes regiões, como a soja, o girassol e outros óleos insaturados (HOEKMAN *et al.*, 2012; REFAAT, 2009; LAPUERTA, 2009).

Na conferência de Bruxelas em 2007, além do número do iodo, foi também abordado o emprego dos teores de éster linolênico e de ésteres poli-insaturados para avaliar a estabilidade oxidativa. Os ésteres insaturados podem polimerizar e formar depósitos em bicos injetores e anéis do pistão, provocando ranhuras e desgaste superficial. Além disto, quando misturados ao óleo do motor, podem gerar compostos que afetam a lubricidade. No entanto, resultados obtidos em testes de motores indicaram que problemas desta natureza ocorrem, de forma significativa, apenas na presença de ésteres de ácidos graxos que contenham três ou mais insaturações na cadeia (WORGETTER *et al.*, 1998; PRANKL; WORGETTER, 1996; PRANKL *et al.*, 1999).

Para o Brasil e os EUA, limitar o índice de iodo inviabilizaria o uso de algumas matérias-primas com alto potencial para produção de biodiesel e como os ácidos poli-insaturados constituem apenas uma pequena parte dos ácidos graxos presentes nestes óleos, controlar o índice de iodo e o teor de ácidos poli-insaturados (como o ácido linolênico) seria desnecessário, desde que o controle da estabilidade à oxidação seja realizado por métodos oficiais como o Rancimat (norma EN 14111).

Os especialistas da UE consideram que o índice de iodo e os teores de éster linolênico e de ésteres poli-insaturados, com quatro ou mais ligações duplas, são uma proteção contra óleos extremamente instáveis porque estes podem polimerizar com muito maior facilidade. Entretanto, a UE se dispôs a rever o limite para o índice de iodo de modo a facilitar o uso de matérias-primas alternativas. Para os autores Hoekman *et al.* (2012), Refaat (2009) e Lapuerta (2009), o real motivo de uma especificação do índice de iodo está na proteção comercial do mercado europeu, que utiliza quase que exclusivamente uma matéria-prima cujo índice de iodo é menor que 120 (colza). Com este limite na especificação, seria possível evitar que o mercado europeu fosse inundado pelo biodiesel produzido de óleo de soja proveniente principalmente do Brasil, Argentina e Estados Unidos (LAPUERTA, 2009).

A ASTM D6751 (Tabela 20) não inclui o índice de iodo como parte de suas especificações, enquanto que, na Resolução 07/2008 da ANP, o teste consta como anotar sem a indicação de um valor de referência e, na EN 14214, o limite é de 120 devido aos motivos relatados acima. Finalmente, o comitê WWFC de 2009 sugeriu um valor de referência de 130 para o limite máximo do índice de iodo.

Tabela 20 Limites para índice de iodo para biodiesel em diferentes normas.

Especificação	Índice de iodo em $gI_2 100g^{-1}$	Norma
ASTM D6751/2011	-----	-----
EN 14214/2008	120 máx r	EN 14111
ANP 07/2008	. Anota	EN 14111

3.3.3 Fósforo

O fósforo (P) no biodiesel é proveniente dos fosfolipídios encontrados tanto nos óleos vegetais como na gordura animal (LOBO *et al.*, 2009; LIRA *et al.* 2011; MITTELBAACH, 1996). Portanto, o teor de fósforo do biodiesel depende do processo de refino do óleo ou gordura utilizados como matéria-prima (LIRA *et al.*, 2011). Processos como clarificação e desodorização removem o fósforo e, durante a produção do

biodiesel, este componente pode ser removido na fração da glicerina ou na lavagem com água (VAN GERPEN *et al.*, 2004). No caso de óleos vegetais, os fosfolipídios são retirados porque compostos de ácidos fosfatídicos, particularmente os sais de cálcio e magnésio, são emulsificantes fortes e, quando presentes na etapa de neutralização, inibirão a separação dos sabões, diminuindo o rendimento da reação (VAN GERPEN *et al.*, 2004). Sendo assim, a transesterificação de óleos vegetais brutos, ou seja, sem o tratamento prévio de degomagem, resultará na redução do rendimento da reação. Como exemplo, óleos com 50 ppm de fósforo têm o seu rendimento reduzido entre 3 a 5 % (VAN GERPEN, 2005). O fósforo também pode potencializar a formação de sabões.

O objetivo principal da determinação deste parâmetro é o de proteger os catalisadores que fazem parte do sistema de escapamento e que são cada vez mais comuns nos motores diesel (McCORMICK *et al.*, 2005). Mesmo em baixas concentrações, o fósforo afeta a conversão catalítica no sistema de escape de motores a diesel e aumenta a geração de gases poluentes como o monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, hidrocarbonetos e materiais particulados (LIRA *et al.*, 2011).

O comitê WWFC de 2009 destaca que mesmo em teores muito baixos no biodiesel, o fósforo pode reduzir a eficiência do conversor catalítico do sistema de controle de emissões pelo fato de sua influência ser cumulativa, ocasionando a deterioração prematura do catalisador. Diante disso, o comitê recomenda que o teor de fósforo no B100 seja de no máximo 4 mg.kg^{-1} .

Uma das principais discussões durante a conferência de Bruxelas de 2007 foi o estabelecimento de um limite máximo para o teor de fósforo. Tanto o CEN quanto os EUA adotavam o limite mínimo de 10 mg.kg^{-1} e o Brasil, que especificava “anotar” para este parâmetro, estava prestes a adotar o mesmo limite de 10 mg.kg^{-1} . Por sua vez, o CEN desejava reduzir o valor mínimo para 4 mg.kg^{-1} , mas os norte-americanos não

concordaram por não terem dados de campo o suficiente para justificar um limite tão baixo.

A Tabela 21 apresenta os limites para o teor de fósforo em diferentes normas técnicas de especificação do biodiesel. De acordo com estes dados, a norma EN 14214 de 2008 reduziu o teor máximo de fósforo para 4 mg.kg^{-1} , enquanto que o limite expresso na ASTM D6751 e na Resolução ANP 07/2008 é respectivamente 5 e 10 mg.kg^{-1} . Adicionalmente, a norma ASTM destaca que o biodiesel produzido nos EUA regularmente apresenta teores de fósforo menores que 1 mg.kg^{-1} (ppm), atendendo portanto o limite máximo recomendado pelas outras agências.

Tabela 21 Limites para fósforo (P) no biodiesel em diferentes normas.

Especificação	Teor de fósforo (mg.kg^{-1})		Norma
	Máximo		
ASTM D6751/2011	5		ASTM D4951
EN 14214/2008	4		EN 14107 EN 14107
ANP 07/2008	5		ASTM D4951 NBR 15553

3.4 Ensaios Desenvolvidos Para Ésteres

3.4.1 Cálcio, Magnésio, Sódio e Potássio

Metais alcalinos e alcalino-terrosos estão presentes no biodiesel devido aos processos de produção, transporte e armazenagem do produto (BARROS, 2011; CALAND, 2012; LYRA, 2010). Cálcio e magnésio são provenientes do processo de purificação do biodiesel, particularmente pelo uso destes íons em materiais adsorventes como silicatos de magnésio, sulfato de magnésio e óxido de cálcio. Assim como fósforo o cálcio e magnésio estão presente na matéria-prima (AMAIS *et. al.*, 2010). Outra possibilidade é o uso de águas duras no processo de lavagem e purificação do biodiesel, já que estas contêm elevados teores de sais alcalinos terrosos dissolvidos (BARROS, 2011). Por outro lado, sódio e potássio são resíduos

remanescentes do catalisador usado no processo de produção do biodiesel. Estes catalisadores são utilizados na forma de hidróxidos ou de seus alcóxidos correspondentes, devido à sua maior velocidade de reação (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Metais alcalinos, na forma de íons e na presença de água, provocam a formação de sabões insolúveis que implicam na formação de depósito, bem como catalisam reações de polimerização. No sistema de injeção de combustível, estes depósitos geram a formação de resíduo nos bicos injetores e nas saídas de válvulas, comprometendo a estequiometria da combustão e danificando os motores. Além disto, conversores catalíticos associados ao controle de emissões também podem ser danificados (*Worldwide Fuel Charter Committee*, 2008; MITTELBACH, 2000) e, finalmente, íons de metais alcalinos diminuem a estabilidade oxidativa do biodiesel, causam problemas de corrosão (SOUZA, 2008).

O comitê WWCF de 2009 recomendou aos produtores usuários de catalisadores alcalinos o emprego de água deionizada ou águas de lavagem com baixos teores de sais dissolvidos no processamento do biodiesel. A Tabela 22 apresenta os limites máximos para Ca, Mg, Na e K que se encontram presentes em diferentes normas de especificação do biodiesel.

Tabela 22 Limites dos íons de sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg). no biodiesel em diferentes normas.

Especificação	Metais	Máximo	Norma
ASTM D6751/2011	K+Na	5	EN 14538
	Mg+Ca	5	
EN 14214/2008	K+Na	5	EN 14538
	Mg+Ca	5	
ANP 07/2008	K+Na	5	EN 14538
	Mg+Ca	5	

Na da Tabela 22, as especificações ASTM D6751, a Resolução da ANP 07/2008 e a EN14214 concordam quanto ao controle dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, estabelecendo um limite de 5 mg.kg⁻¹. para as somas de sódio (Na) mais

potássio (K) e cálcio (Ca) mais magnésio (Mg). A diferença maior está nos métodos analíticos. A ASTM especifica um único método para os dois grupos de metais utilizando ICP, o que também é aceito pela ANP e o CEN, que também permitem que o sódio e o potássio sejam determinados por espectrometria de absorção atômica pelos métodos EN 14108, 14109, 14538 e os métodos NBR 15554, 15555 e 15556.

3.4.2 Teores de ésteres, álcool, mono, di e triacilgliceróis, glicerina livre e total.

A cromatografia em fase gasosa é um dos ensaios mais importantes para avaliar a qualidade do biodiesel (MONTEIRO *et al.*, 2008; FERNANDO *et al.*, 2007; MITTELBACH, 2000). Este método controla a composição química do biodiesel e fornece indicativos sobre a eficiência do processo de produção. Na cromatografia, são avaliados os teores de ésteres totais, álcool, acilglicerídeos (mono, di e tri) e glicerinas livre e total (MONTEIRO *et al.*, 2008).

A glicerina pode estar presente no biodiesel nas formas livre e ligada. A glicerina livre é um coproduto do processo de transesterificação e seu teor depende do processo de purificação dos ésteres. A glicerina ligada é a soma da porção glicérica presente em todos os acilglicerídeos eventualmente presentes no biodiesel: mono, di e triacilglicerídeos (MITTEBALH, 1996). Mono e diacilglicerídeos são produtos intermediários do processo que não terminaram de reagir, enquanto que triacilglicerídeos são componentes que não foram transesterificados (FERNANDO *et al.*, 2007). O teor de glicerina total é obtido a partir de um cálculo no qual são somados os teores de glicerina livre e da glicerina presente em mono, di e triacilglicerídeos, utilizando fatores mássicos de conversão.

O glicerina é muito pouco solúvel no biodiesel, sendo facilmente separada do mesmo por lavagem aquosa e decantação. Porém, pequenas quantidades podem permanecer dispersas no biodiesel e a presença de álcool no mesmo pode agir como co-solvente, aumentando assim a sua solubilidade na matriz (KNOTHE *et al.*, 2006).

A glicerina livre também causa problemas no armazenamento porque, depois de separada, acaba atraindo outros componentes polares como água, monoacilglicerídeos e sabões que ocasionam o entupimento de bicos injetores e um aumento da emissão de aldeídos. Por outro lado, o glicerídeo ligado, a exemplo dos triacilglicerídeos, pode causar depósito nos bicos injetores, no pistão e em válvulas do motor (MITTELBAACH, 1996).

O teor de ésteres indica a qualidade ou índice de pureza do biodiesel. Um baixo teor de ésteres pode indicar uma baixa eficiência no processo de conversão de triacilglicerídeos ou estar relacionado à presença de contaminação por catalisadores ou álcool que permaneceram no combustível, mesmo após a purificação do produto (WWCF, 2009). Já o teor de álcool reagente (metanol ou etanol) pode ser usado como indicador da purificação do biodiesel e da eficiência de separação entre as fases éster e glicerina. O álcool residual pode causar a corrosão de metais, principalmente o alumínio, e diminuir o ponto de fulgor do biodiesel. É também responsável pela diminuição do número de cetano e da lubricidade final do combustível (MONTEIRO *et al.*, 2008; WWCF, 2009).

A análise cromatográfica do teor de álcool está presente nas normas ASTM D6751, EN 14214 e na Resolução 07/2008 da ANP, sendo que o metanol é adotado nas três e o etanol consta apenas na Resolução da ANP, seguindo a mesma metodologia de análise. Para as glicerinias livre e total, a ASTM utiliza o método ASTM D 6584 e a EN emprega a norma EN 14105, enquanto que a Resolução da ANP aceita o uso de qualquer um destes dois métodos.

Os ensaios de mono, di e triacilglicerídeos não fazem parte da especificação da ASTM D6751. Os especialistas dos EUA alegam que não existem dados o suficiente para limitar os teores de mono, di e triacilglicerídeos de forma individual e que o método não tem precisão para a quantificação de cada um destes componentes isoladamente. Como a glicerina total é a soma dos acilglicerídeos mais a glicerina livre, seria redundante a inclusão de um resultado análogo a este parâmetro na

especificação (WHITE PAPER, 2007). Na Resolução ANP 07/2008, os teores de mono, di e triacilglicerídeos não têm um limite especificado e devem ser apenas anotados pelo produtor. No entanto, a EN 14214 especifica limites para mono, di e tri, principalmente pelo fato dos monoacilglicerídeos estarem associados à formação de depósitos em tanques de armazenamento, principalmente quando submetidos ao contato com temperaturas baixas (WHITE PAPER, 2007).

O teor de ésteres totais está presente na Resolução ANP 07/2008 e na EN 14214 com o mesmo limite e a mesma metodologia. A ASTM não utiliza este parâmetro pelo fato do método EN 14103 não ter a capacidade de medir com precisão o teor especificado de 96,5 % de ésteres. Por esta razão, este parâmetro não foi aprovado na norma ASTM D6751 (WHITE PAPER, 2007).

A norma EN 14214 também especifica limites para os teores de ésteres metílicos polinsaturados e do éster metílico do ácido linoléico. As especificações destes parâmetros visam evitar a utilização de óleos extremamente instáveis na produção do biodiesel, como visto no item referente ao índice de iodo.

Finalmente, a Resolução ANP 07/2008 destaca que, para amostras de biodiesel oriundas de duas ou mais matérias-primas distintas, das quais uma corresponda ao óleo de mamona, os teores de ésteres e de mono e diacilglicerídeos devem ser determinados pelo método NBR 15342. Outras determinações indicadas na norma são as de acilglicerídeos livres pelo método NBR 15341, de acilglicerídeos totais e de triacilglicerídeos pelo método NBR 15344, além de metanol e/ou etanol pelo método ABNT NBR 15343. A Resolução ANP 07/2008 também recomenda que os métodos referenciados têm que ser validados para matérias-primas não previstas na norma, bem como para alternativas tecnológicas específicas como a rota etílica.

Tabela 23 Limites para os teores de ésteres, álcool, glicerina livre, mono, di e triacilglicerídeos e glicerina total biodiesel em diferentes normas.

Especificação	Teste	Limite (% massa)	Norma
ASTM D6751/2011	Metanol	0,2 (máx.)	EN 14110
	Glicerina livre	0,020 (máx.)	ASTM D6584
	Glicerina Total	0,240 (máx.)	ASTM D6584
EN 14214/2008	Metanol	0,20 (Máx.)	EN 14110
	Teor de Éster	96,5 (mín.)	EN 14103
	Éster metílico de ácido linolênico	12,0 (Máx.)	
	Ésteres metílicos poliinsaturados (≥ 4 duplas ligações)	1 (Máx.)	
	Monoacilglicerídeos	0,80 (Máx.)	EN 14105
	Diacilglicerídeos	0,20 (Máx.)	EN 14105
	Triacilglicerídeos	0,20 (Máx.)	EN 14105
	Glicerina Total	0,25 (Máx.)	EN 14105
	Glicerina Livre	0,02 (Máx.)	EN 14106
	RANP 07/2008	Metanol	0,20 (Máx.)
Teor de Éster		96,5 (mín.)	EN 14103
Acilglicerídeos (mono, di e tri)		Anotar	EN 14105
Glicerina Total		0,25 (Máx.)	EN 14105
Glicerina Livre		0,02 (Máx.)	EN 14105 EN 14106

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As amostras de biodiesel utilizados neste trabalho foram enviadas por produtores ao laboratório do Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis – CERBIO, no período 2006-2011. Tais amostras consistiam de ésteres metílicos de diferentes óleos e gorduras, a exemplo dos óleos de soja, algodão, amendoim, sebo bovino e gordura de frango. As amostras estão codificadas pelo ano em que foi realizado os ensaios e uma ordem seqüencial na qual busca evitar a identificação dos clientes do laboratório. Sendo assim uma amostra com a numeração 20008-510 significa que ela foi analisada no ano de 2008 e foi a décima amostra recebida no ano.

4.2 Reagentes e Materiais de Referência Certificados

A Tabela 24 apresenta os principais reagentes e materiais de referência certificados (padrões analíticos) que foram utilizados nas análises das amostras durante o período de 2006 a 2011. Nos casos de solventes e soluções, estes foram obtidos junto à vários fornecedores e utilizados ao longo deste período considerado. Entretanto, todos os reagentes utilizados no laboratório são de grau P.A. (Para Análise) ou grau cromatográfico, compatíveis com padrões e materiais de referência certificados, de modo a garantir a confiabilidade nos resultados analíticos do laboratório.

Tabela 24 Reagentes e materiais de referência utilizados.

Descrição	Especificação	Fabricante
Acetona P.A.	1) Pureza: >99,5%; 2) Solubilidade em água - passa o teste ACS; 3) Massa específica a 25°C (g/cm ³) = 0,7857	Merck, J. T Barker
Ácido acético glacial P.A.	Pureza: mín. 99,8% volume ;	Merck, J. T Barker
Ácido clorídrico P.A.	1) Teor - 36,5 - 38,0 % volume; 2) Especificação ACS.	J.T. Barker
Ácido nítrico P.A.	1) Resíduo após ignição: 5 ppm; 2) Concentração: 68, a 70,0%	J. T Barker
Ácido sulfúrico concentrado	1) Massa específica: 1,84 g/cm ³ ; 2) Pureza: >95%	Merck, J. T Barker
Álcool Isopropílico P.A.	1) Resíduo de evaporação: 0,001% 2) Pureza: >= 99,5%	Carlos Erba, Merck, J. T Barker
ASTM D6584 Individual Standard Solution	1) 1,2,4-Butanetriol Internal Std#1; 2) Tricaprin Internal Std#2; 3) ASTM D6584 Standard Solution 1; 4) ASTM D6584 Standard Solution 2; 5) ASTM D6584 Standard Solution 3; 6) ASTM D6584 Standard Solution 4; 7) ASTM D6584 Standard Solution 5	Fluka Sigma-Aldrich
Bicarbonato de sódio P.A.	1) Insolúveis: máx. 0,015%; 2) Compostos sulfurados: máx. 0,003%; 3) Pureza: 99,7%	Merck
Biftalato de Potássio P.A.	1) Pureza: 99,95-100,05; 2) Insolúveis: máx. 0,05%;	Merck
BSTFA	Reagente de derivatização para uso em análises de biodiesel conforme Norma EN 14105.	Fluka Sigma-Aldrich
Ar sintético	1) Pureza: >99,997%; 2) Conexão tipo 3; 3) Umidade: <3ppm	Ar Products White Martins

Continuação da Tabela 24

Descrição	Especificação	Fabricante
Hidrogênio grau 5.0 analítico	1) Pureza: 99,999%; 2) Teor máximo de THC: 0,5ppm; 3) Teor máximo de oxigênio: <1ppm; 4) Teor máximo de água: <2ppm	Air Products White Martins.
Nitrogênio	1) Pureza: 99,999%; 2) Teor máximo de THC:< 0,5ppm; 3) Teor máximo de oxigênio: <1ppm; 4) Teor máximo de água: <2ppm	Air Products White Martins
Oxigênio Analítico 4.0	1) Pureza: 99,99%; 2) Tipo de cilindro: T; 3) Pressão 2kgf/cm ²	Air Products White Martins
Ciclohexano P.A.	1) Pureza: 99,5%; 2) Água: máx. 0,02%; 3) Resíduo após evaporação: 0,002%	Carlos Erba, Merck, J. T Baker
MRC de Ponto de entupimento	Valor certificado: -19,3°C	Paragon Scientific.
Conostan Estabilizer	Usado na análise de metais.	Conostan
Element Blank Oil	Viscosidade 75 – Blank 400	Conostan
Etanol P.A.	1) Pureza: > 99,8%; 2) Massa específica: 0,789 a 0,791 g/cm ³ ; 3) Água (KF): máximo 0,2%	Carlo Erba, Merck, J. T Baker
Etileno glicol P.A.	1) Pureza: >99%; 2) Água: <0,3%;	Merck
Heptano P.A.	1) Pureza: > 99,0%; 2) Água: máx.0,01%; 3) Resíduo de evaporação: máx 0,01%;	Carlo Erba, Merck, J. T Baker
Hexano P.A.	Pureza: Mín. 98,5%;	Carlos Erba, Merck, J. T Baker
Hidróxido de Potássio	Pureza: >85%;	Merck, J. T Barker
Hidróxido de sódio P.A.	Pureza: >97%;	Merck, J. T Barker

Continuação da Tabela 24

Descrição	Especificação	Fabricante
Hydranal – Coulomat AG	Metanol >60%;	Fluka Sigma-Aldrich
Hydranal – Coulomat CG	Metanol >30% e <60%; 2) Livre de piridina.	Fluka Sigma-Aldrich
Hydranal Padrão de água 0,1% H_2O	1)Kit 10 ampolas – 4mL cada;2) Certificado de acordo com a DIN EN 10204	Fluka Sigma-Aldrich
Hydranal Padrão de água 1% H_2O	1)Kit 10 ampolas – 8mL cada;2) Certificado de acordo com a DIN EN 10204	Fluka Sigma-Aldrich
Hydranal Padrão de água 0,01% H_2O	1)Kit 10 ampolas – 40mL cada;2) Certificado de acordo com a DIN EN 10204	Fluka Sigma-Aldrich
Iodeto de potássio P.A.	1) Pureza: mín. 99,5%; 2) Perda de secagem: 0,2%; 3) Insolúveis: máx.0,005%	Merck
Isoctano P.A.	1) Pureza: >99,5%; 2) Resíduo após evaporação: máx 10;	
Iodato de Potássio P.A	1) Teor min 99.4% - 100,4%; 2) Material insolúvel - Máx. 0,005%; 3)pH da solução a 5% (20°C) 5 - 8	Merck, J. T Barker
Metanol P.A.	1) Pureza: >99,5%; 2) Massa específica: 0,791-0,793; 3) Água: máx.0,05%; 4) Resíduo de evaporação: máx. 0,001%	Merck, J. T Barker
MR – Methyl Heptadecanoate	Valor: >99%	Fluka Sigma-Aldrich
MRC – Glyceryl Tridecanoate	Valor:~99%	Fluka Sigma-Aldrich
MRC – Padrão de Microrresíduo de Carbono	Valor: ~0,3%	PAC
MRC – Hexadecano P.A.	1)Ponto de ebulição: 287°C; 2) Pureza: mín. 99%	250 mL
MRC – Ponto de fulgor	1)Pureza: >99%; 2) Ponto de fulgor: 68,7±3,0°C	AccuStandard
MRC – Solução de Butanotriol	Valor: 1000µg/mL	5 mL
MRC – Solução de Diolein /	Valor: 5000µg/mL	Fluka Sigma-Aldrich
MRC – Solução de Monoolein	Valor: 5000µg/mL	Fluka Sigma-Aldrich

Continuação da Tabela 24

Descrição	Especificação	Fabricante
MRC – Solução de Tricaprin	Valor: 8000µg/mL	Fluka Sigma-Aldrich
MRC – Solução de Triolein	Valor: 5000µg/mL	Fluka Sigma-Aldrich
MSTFA	Reagente de derivatização para uso em análises de biodiesel conforme Norma EN 14105.	Fluka Sigma-Aldrich
Óleo mineral padrão para ponto de fulgor	1) Faixa nominal: 133,9°C +/- 5,9°C; 2) Padrão de ponto de fulgor atende a ASTM D-93	AccuStandard
Óleo padrão para viscosidade – S3	Conforme norma ABNT 10441	CANNON
Óleo padrão para viscosidade – S6	Conforme norma ABNT 10441	CANNON
Padrão Conostan	Na, K, Ca, Mg, P – 500ppm	Conostan
Pentano P.A.	1) Pureza: min 99%; 2) Água: máx 0,01; 3) Resíduo de evaporação: máx. 0,001%	Carlo Erba, Merck, J. T Barker
Periodato de sódio P.A.	Pureza: 99,8 – 100,3%	N.A.
Piridina P.A.	Pureza: >99,0%	Merck, J. T Barker
Solução de Karl-Fischer	1) Dens a 20°C: 0,92g/cm ³ ; 2) Ponto Fulgor: 12°C; 3) Sol em água a 20°C: parcialmente solúvel; 4) pH: 5,5 5) Ponto de Ebulição: 70°C. Obs: Para uso em células Com/Sem Diafragma.	Merck
Solução de Wijs	1) Concentração (ICI)= 0,1 mol/l 2) Fator= 1,000 A 20°C; Variação: cerca 0,1% / °C.	Carlos Erba, Merck

Continuação da Tabela 24

Descrição	Especificação	Fabricante
Solução padrão de condutividade 147	1) Temperatura de 15 °C à 30 °C, a correlação de Temperatura X Condutividade deve ser feita de Grau em Grau; 2) SRM 918a Cloreto de Potássio - Pureza >99,98%	SpicSol
Solução Saturada de Cloreto de Lítio em Etanol	1) Solução usada na operação do equipamento de titulação potenciométrica modelo Tetrolin Alpha Plus	SpicSol
Solução Tampão pH=4	pH = 4 a 20°C;	Merck
Solução Tampão pH=7	pH = 7 a 20°C;	Merck
Solução Tampão pH=10	pH = 10 a 20°C;	Merck
Solução Tampão pH=11	pH = 11 a 20°C;	Merck
Sulfato de sódio anidro P.A.	1) Pureza: mín 99%; 2) Insolúveis em água: máx. 0,001%;	Merck
Cloreto de sódio cristal PA	NaCl mín 99,0%;	Merck
Tiosulfato de sódio-pentahidratado P.A.	1) Pureza: 99,5%; 2) Insolúveis em água: máx. 0,0005%	Merck, J. T Baker
Tolueno P.A.	Pureza: Mín. 99,5%	Merck, J. T Baker
Carbonato de sódio anidro PA	Teor >= 99,5%	Merck, J. T Baker
Xileno P.A.	1) Pureza: >=97,5; 2) Massa específica: 0,860-0,866	Merck, J. T Baker

4.3 Métodos

Os ensaios foram realizados seguindo as normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, por meio de suas portarias e resoluções que definem os parâmetros e os limites para a qualidade do biodiesel produzido e comercializado no Brasil (Vide Tabela 25). As metodologias citadas nestas resoluções são elaboradas por organizações de normatização que atuam no desenvolvimento de padrões de testes para caracterizar ou certificar produtos com qualidade.

As metodologias utilizadas pelos técnicos do CERBIO são as revisões mais atualizadas desta norma, sendo que o laboratório dispõe de um acervo de normas técnicas e de suas revisões e atualizações sempre que editados pelos órgãos normatizadores.

4.4 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nas análises e seus acessórios estão descritos na Tabela 26. O laboratório do CERBIO possui um plano de manutenção preventiva no qual todos os equipamentos são calibrados ou checados por seus fabricantes e/ou representantes, pelo menos uma vez por ano, com o intuito de avaliar ou verificar possíveis falhas que possam comprometer seu bom funcionamento. Durante o intervalo entre as manutenções são utilizados padrões para verificações intermediárias, garantindo o desempenho adequado dos equipamentos e a qualidade dos resultados.

Tabela 25. Metodologias analíticas empregadas.

Ensaio	Metodologia
1 Aspecto	Inspeção Visual
2. Massa Específica a 20° C	NBR 7.148:2001. Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, massa específica relativa e °API – Método do densímetro
3. Viscosidade Cinemática a 40°C	NBR 10.441:2007. Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
4. Teor de Água	<i>ASTM D6304 Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration</i>
5. Contaminação Total	EN ISO 12662 Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
6. Ponto de fulgor	NBR 14598 Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
7. Teor de ester	EN 14.103:2003. <i>Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents</i>
8. Resíduo de carbono	ASTM D 4.530:2007. <i>Determination of Carbon Residue (Micro Method)</i>
9. Cinzas sulfatadas	NBR 6.294:2008. Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
10. Sódio + Potássio, Cálcio + Magnésio	EN 14.538:2006. <i>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)</i>

Continuação da Tabela 25

Ensaio	Metodologia
11. Fósforo	EN 14.107:2007. <i>Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry</i>
12. Corrosividade ao Cobre, 3h a 50 °C.	NBR 14.359:2005. Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
13. Ponto de Entupimento de Fitro a Frio,	NBR 14.747:2008. Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
14. Número de acidez	NBR 14.448:2009. Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
15. Glicerol livre, Glicerol total, Mono, di, triacilglicerídeos	EN 14.105:2003. <i>Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)</i>
16. Metanol ou Etanol	EN 14.110:2003. <i>Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content</i>
17. Índice de Iodo	EN 14.111:2003. <i>Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value</i>
19. Estabilidade à Oxidação a 110°C.	EN 14.112:2003. <i>Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)</i>

Tabela 26 Equipamentos utilizados nas análises de biodiesel.

Ensaio	Equipamento
1 Viscosidade Cinemática a 40°C	Viscosímetro automático marca TANAKA modelo AKV 202 que utiliza tubos Lanz Zeitfuchs com fluxo reverso que permite a sua utilização para líquidos transparentes e opacos
2. Teor de Água	Aparelho analisador de água pelo método de Karl-Fischer coulométrico modelo 756 marca METROHM, com célula com diafragma utilizando soluções anódicas e catódicas No teste de água e sedimento foi utilizada centrífuga digital marca CIENTEC modelo CT 8000 e tubos de vidro de 100 mL conforme especificação da norma
3. Contaminação Total	Sistema de filtração em vidro marca MILLIPORE modelo XX10 047 30
4. Ponto de Fulgor	Equipamento automático tipo Pensky Martens, marca HEZOG modelo HFP 339
5. Teor de Éster	Cromatógrafo VARIAN CP 3800, injeção manual com injetor do tipo split/splitless, coluna de 30m de comprimento, 0,32mm de diâmetro, 0,25 µm de espesura de fase estacionária polietilenoglicol, detector de ionização de chama e software Galaxie Workstation
6. Cinzas Sulfatadas	Forno mufla com capacidade para atingir até 1000°C, empregando cápsulas de porcelanas de capacidade de 120 mL
7. Sódio, Potássio, Cálcio, Magnésio e Fósforo	Equipamento de ICP OES marca VARIAN modelo VISTA PRO com configuração axial, operando nas linhas analíticas para Ca (396,846 nm), K (766,491 nm), Mg (279,551 nm), Na (588,995 nm) e P (213,618 nm)
8. Corrosividade ao Cobre, 3h a 50 °C	Equipamento da marca ELCAR Ref EL – BCO/095 com quatro corpo de provas, lâminas de cobre com no mínimo 98 % de pureza e placa de comparação de corrosividade ASTM D 130
9. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	Equipamento automático para determinação de CFPP marca TANAKA modelo C200

Continuação da Tabela 26

Ensaio	Equipamento
10. Resíduo de carbono	Equipamento de micro resíduo de carbono, marca TANAKA modelo ACR – M3.
11. Número de Acidez	Titulador potenciométrico automático marca SCHOTT modelo ALPHA PLUS TL20 utilizando eletrodo combinado de platina marca SCHOTT modelo N6480.
12. Glicerol livre, Glicerol total, Mono, di, triacilglicerol	cromatografia a gás foi utilizado cromatógrafo VARIAN CP 3800 com amostrador automático marca VARIAN modelo CP8410 e injetor do tipo PTV
13. Metanol ou Etanol	Cromatógrafo VARIAN CP 3800, com amostrador automático tipo Headspace fabricante Tekmar modelo HT3. Sistema de injeção do tipo split/splitless, coluna de 30m 0,32mm de diâmetro fase estacionaria de metilpolisiloxano, detector de ionização de chama e software Galxie Workstation
14. Estabilidade à Oxidação a 110°C.	Equipamento Rancimat marca METROHM modelo 753, que utiliza o software Metrodata 743 PC 1
15. Massa Específica a 20° C	Densímetros de vidro da marca Incoterme variado na escalas de 0,800 a 0,850 a 0,900 e de 0,900 a 0,950 e termômetro de -20 a 110°C

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas do Anexo 04 apresentam resultados analíticos de amostras de biodiesel relativas ao período 2006-2011, executadas pelo laboratório do CERBIO/TECPAR.

As Tabelas do Anexo 05 trazem os resultados das análises de biodiesel do período de junho de 2008 a outubro de 2011, fornecidos pela ANP, que têm como base as médias dos relatórios das análises fornecidas pelos produtores do biodiesel produzido e comercializado naquele período.

Tal conjunto de dados foi utilizado, inicialmente, para avaliar a evolução das especificações técnicas voltadas ao controle da qualidade do biodiesel produzido no país. Em adição, uma análise da qualidade desse biodiesel foi também efetuada, de modo que um perfil da qualidade do produto fosse elaborado e confrontado com o desenvolvimento da indústria no período acima considerado.

5.1 A qualidade do biodiesel produzido no Brasil no período 2003-2011.

A primeira iniciativa do governo para a avaliação da qualidade do biodiesel produzido no Brasil foi efetuada em 2004, sob demanda da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, sob a coordenação do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT. Esta iniciativa visava realizar uma análise preliminar do biodiesel fabricado no país e auxiliar na definição da especificação do biodiesel a ser adicionado ao diesel na proporção de 2% para fins de comercialização, a partir do mês de novembro de 2004.

Os laboratórios do Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, Instituto Nacional de Tecnologia – INT e Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT efetuaram um conjunto de análises em amostras de biodiesel coletadas pela ANP, de acordo com a Portaria ANP N^o 255/2003. Salienta-se que, na época, os laboratórios começavam a se capacitar para efetuar ensaios específicos em biodiesel

e somente uma parte dos parâmetros constantes da Portaria foi executada. Além disso, a produção nacional de biodiesel era incipiente e alguns dos produtos eram obtidos experimentalmente em escala de bancada.

A ANP ficou responsável pela coleta e gestão do transporte e distribuição das amostras entre os laboratórios, todas codificadas sem a identificação dos produtores. Foram analisadas amostras de biodiesel puro (B100) e de misturas de 2% de biodiesel em diesel comum (B2). Visando uma futura elevação do teor de biodiesel adicionado ao diesel, foram também analisadas amostras das misturas de 5% de biodiesel em diesel comum (B5). Tais misturas foram avaliadas de acordo com a Portaria ANP 310 de 27/12/2001, a qual especificava os parâmetros para o óleo diesel convencional.

A Tabela 27 apresenta um resumo da avaliação das amostras de biodiesel puro (B100). A observação dos dados mostra a necessidade, na época, do aprimoramento da tecnologia de produção de biodiesel por produtores nacionais, tendo em vista o elevado percentual de resultados analíticos não conformes. Além disso, o resultado do trabalho identificou também a necessidade da melhoria das metodologias analíticas, além de uma melhor capacitação técnica dos laboratórios.

Tabela 27 Resultados analíticos das amostras de biodiesel puro (B100).

Parâmetros	Não Conformidades
Ponto de fulgor	66,7%
Água e sedimentos	0,0%
Cinzas sulfatadas	33,3%
Enxofre total	25,0%
Corrosividade ao cobre a 50 °C	0,0%
Resíduo de carbono	66,7%
Índice de acidez	33,3%
Aspecto (visual)	25,0%
Destilação sob pressão reduzida, recuperados 95%	58,3%
Na + K	92%
P	0,0%

Fonte: Laudo Técnico 04008959 de 26/07/2004 – Instituto de Tecnologia do Paraná – Tecpar, Divisão de Biocombustíveis.

No caso das misturas B2 e B5, foram avaliados na época somente a viscosidade cinemática, o ponto de entupimento de filtro a frio e a massa específica. Todos os resultados destas misturas se encontravam dentro dos limites das especificações do diesel vigentes na época, contidas na Portaria ANP 310/2001.

Com a introdução formal do biodiesel na matriz energética brasileira, através da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, além da criação da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel – RBTB nesse mesmo ano, o governo federal passou a direcionar novos investimentos em PD&I para solucionar os principais gargalos tecnológicos do setor, de modo a minimizar o grande número de não conformidades apresentadas na Tabela 31. No período 2007-2010, foram investidos cerca de 107 milhões de reais no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, particularmente em relação à questão da garantia da qualidade. Foram aportados cerca de 18 milhões de reais na capacitação de 37 laboratórios para análise da qualidade de biodiesel, além da criação de um Programa de Certificação e Capacitação da Rede de C&CQ de Biodiesel, com investimentos da ordem de 16 milhões de reais (Ministério de Ciência e Tecnologia, 2011).

5.2 Análise dos resultados de controle da qualidade do biodiesel, período de 2006 a 2011.

A verificação dos reflexos do acima exposto sobre a qualidade do biodiesel produzido no Brasil, no período 2006-2011, é a seguir apresentada com base nos resultados analíticos dos Anexos 04 e 05. Os parâmetros constantes da Resolução ANP 07/08, documento que agrega as especificações vigentes a serem seguidas pelo biodiesel no Brasil, são comentados à luz do conjunto de dados analíticos em tela.

5.2.1 Viscosidade Cinemática

Nos anos de 2006 e 2007, a viscosidade não tinha um valor de referência definido e a Resolução 42/04 da ANP recomendava apenas “anotar”. Com a edição da

Resolução ANP 07/2008, este valor passou a ser limitado pelo intervalo de 3,0 a 6,0 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$. Para efeito de comparação, todos os resultados das medições de viscosidade cinemática efetuadas no CERBIO serão relacionados a estes limites.

Ao todo, 103 ensaios foram realizados entre 2006 e 2011, sendo que 08 amostras analisadas em 2006-2008 (7,8%) não atenderam aos limites estabelecidos pela Resolução. A Tabela 28 mostra a estatística para tal conjunto de ensaios, considerando todos os tipos de matéria-prima. A Figura 2 apresenta uma representação gráfica dos dados da Tabela 28.

Tabela 28. Dados estatísticos das análises de viscosidade realizadas em amostras de biodiesel no período de 2006 a 2011.

Ano	Amostras analisadas	Valor médio ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	Desvio padrão ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	Coefficiente de variação (%) *	Amostras não conformes
2006	15	5,09	0,99	19,5	3
2007	19	4,78	0,77	16,1	3
2008	25	4,79	1,25	26,0	2
2009	13	4,42	0,55	12,3	0
2010	17	4,12	0,06	1,39	0
2011	14	4,11	0,03	0,66	0

* $CV(\%) = (\text{Desvio padrão}/\text{média}).100$

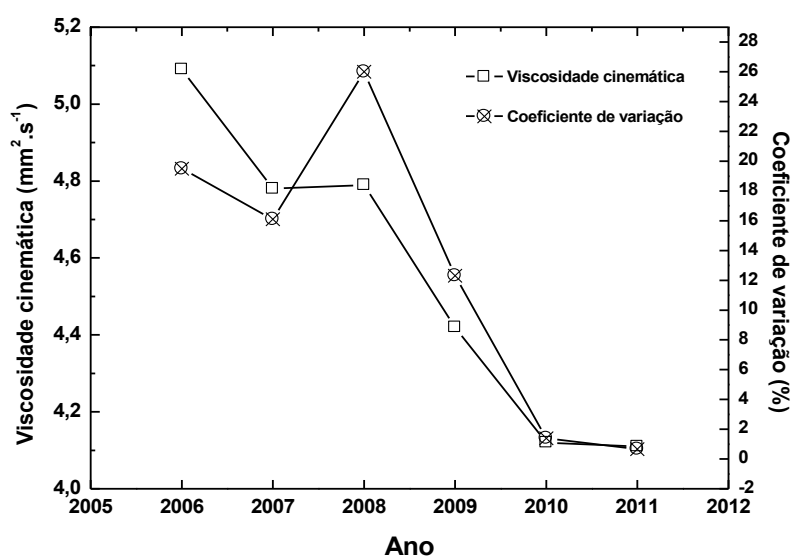


Figura 2 Variação dos valores médios de viscosidade cinemática e suas respectivas variações no período de 2006 a 2011.

Inicialmente a Figura 2 revela que as viscosidades médias tenderam a valores mais próximos ao limite superior da especificação durante o período. Além disso, simultaneamente, houve um decréscimo gradativo da variabilidade a partir de 2009, quando a indústria provavelmente adequou o seu processo produtivo e as técnicas de medição foram igualmente melhoradas, fatos provocados pela adoção de limites para a viscosidade cinemática a partir de 2008. Os maiores desvios padrão e coeficientes de variação foram observados no período anterior a esse ano, conforme a Tabela 28.

Nas amostras de 2006 e 2007 que não atenderam aos limites da norma, não foi possível avaliar se a presença de contaminantes como glicerina, acilglicerídeos e álcool, ou mesmo problemas ao teor de ésteres totais, interferiram nos resultados de viscosidade porque, na época, o laboratório não dispunha de um cromatógrafo para realização dos ensaios. Nas amostras de 2008 a 2011, com o uso de métodos cromatográficos apropriados foi possível avaliar a interferência dos teores de ésteres e dos contaminantes oriundos do processo de produção o comportamento da viscosidade do produto final.

A Tabela 29 demonstra que a viscosidade fortemente influenciada pelo teor de ésteres totais, pois quanto maior o teor de ésteres presente na amostra, melhor a viscosidade. Outro fator que interfere na viscosidade é o teor de álcool, como pode ser visto nas amostras de biodiesel de óleo de amendoim. A amostra 2008-75 apresentou uma viscosidade menor do que a 2008-74 por apresentar um teor de álcool maior, mesmo tendo ela apresentando um teor de éster menor que a amostra 2008-74.

A Tabela 30 mostra a média das viscosidades dos ésteres produzidos no Brasil no período de junho de 2008 a outubro de 2011, de acordo com cada tipo específico de matéria-prima utilizada no país.

Tabela 29 Comparação entre a viscosidade cinemática e os teores de ésteres e de álcool de várias amostras de biodiesel

Amostras	Tipo do biodiesel	Éster (% massa)	Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² /s)	Álcool (% massa)
2008-47	Soja + sebo	76,9	6,570	0,00
2008-75	Amendoim	77,6	5,012	1,36
2008-33	mamona	82,5	9,719	0,08
2009-03	Soja	82,6	5,374	0,06
2009-04	Soja	83,3	5,360	0,59
2009-02	Soja	85	4,979	0,71
2008-73	Soja	85,2	5,136	0,00
2009-05	Soja	86,2	5,241	0,09
2008-74	Amendoim	89,4	5,545	0,02
2008-09	Soja	89,5	4,244	0,19
2008-17	Soja	89,7	4,131	0,23
2008-10	Soja	91,2	4,218	0,21
2008-13	Gordura de frango	91,3	4,438	----
2008-54	Gordura de frango	91,6	4,952	----
2008-51	Soja + sebo	93,8	4,600	0,00
2009-01	Soja	96,1	3,956	1,36
2009-27	Soja	96,6	4,135	0,04
2009-23	Soja	96,8	4,111	0,08
2009-06	Sebo	97	4,110	0,08

Tabela 30 Médias da viscosidade cinemática do período 2008 a 2011 de acordo com a ANP (Anexo 05).

Matéria-prima	RANP 07/08	2008	2009	2010	2011
Sebo		4,74	4,59	4,79	4,5
Misturas		4,39	4,34	4,34	4,5
Algodão		4,45	4,40	4,22	4,2
Girassol	3,0 a 6,0	3,79	3,94	-----	-----
Palma		4,50	4,59	4,45	-----
Soja		4,18	4,28	4,22	4,17
Óleo Fritura		-----	-----	5,1	-----

Conforme Figura 3 quando comparados os resultados das médias da viscosidade do laboratório que atenderam a Resolução ANP 07/2008 com as médias divulgadas pela ANP para o biodiesel de soja que é a principal-matéria prima para produção de biodiesel, não houve uma grande diferença entre os resultados.

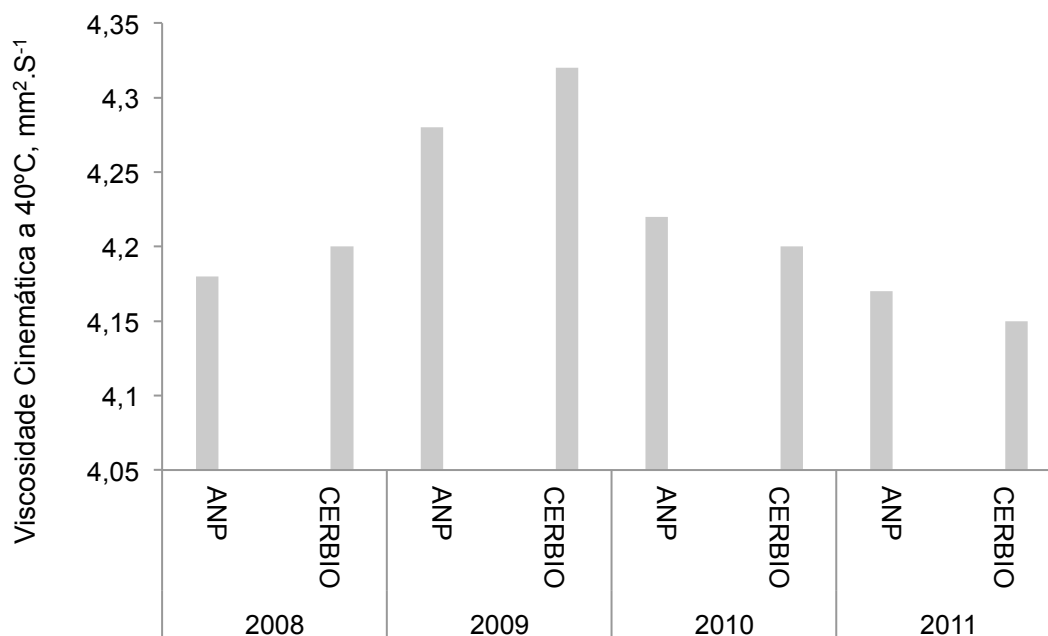


Figura 3 Comparativo entre as viscosidades médias informadas pela ANP (Anexo 5) e do médias das análises do CERBIO ente 2008 e 2011.

A Figura 04 mostra que a viscosidade não é um parâmetro determinante para qualidade do produto, principalmente pelo fato de muitas amostras que atenderam o limite de 3,0 a 6,0 mm² s⁻¹, terem apresentado problemas em outros parâmetros. Das 94 amostras que estavam dentro do limite, 62 reprovaram em outros parâmetros que interferem diretamente na viscosidade e que não são detectados devido á amplitude da faixa da viscosidade proposta na Resolução.

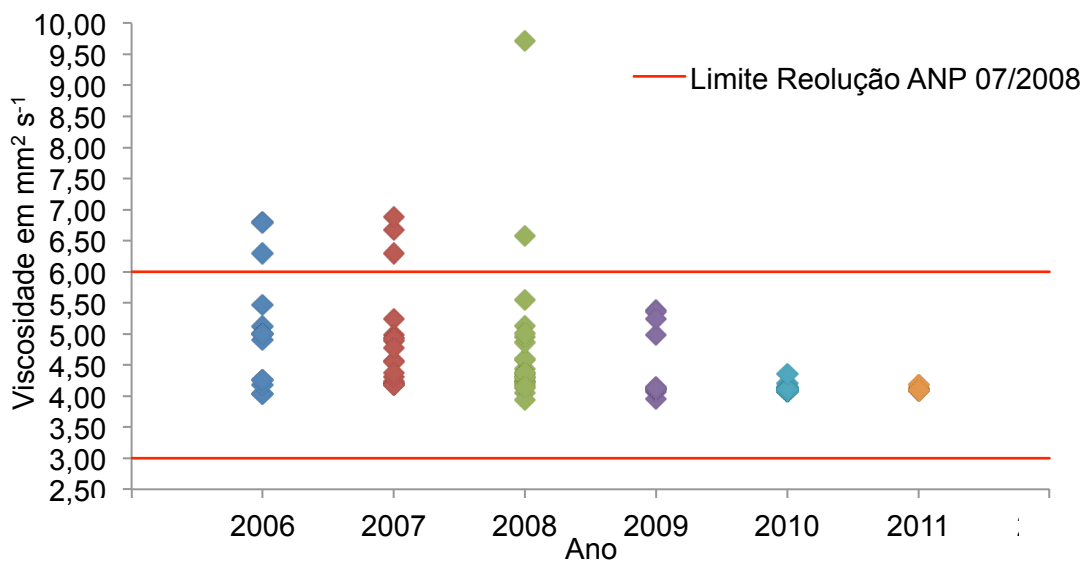


Figura 4 - Comparativo entre a viscosidade das amostras analisadas no CERBIO e a especificação da Resolução ANP 07/08.

5.2.2 Corrosividade ao cobre 3h a 50°C

Em amostras de biodiesel, a corrosão pode ser induzida por compostos de enxofre e ácidos, de modo que este parâmetro está correlacionado com o seu número de acidez. Na prática, entretanto, amostras de biodiesel metílico dificilmente apresentam classificações maiores que classe 1 (MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2005).

No período de 2006 a 2011, estavam vigentes as Resoluções ANP 42/04 e ANP 07/08, as quais definiam a classificação 1 como o máximo aceitável para a corrosividade ao cobre do biodiesel. Neste mesmo período, 101 ensaios de corrosividade ao cobre foram realizados no CERBIO. A Tabela 31 mostra os resultados obtidos na comparação entre as lâminas de cobre submetidas ao contacto com o biodiesel e os padrões de diferentes graus de corrosão.

As amostras reprovadas de 2007 a 2009 foram classificadas como 3a ou 3b, exibindo fortes manchas de corrosão na lâmina de cobre. As lâminas classificadas como 3a apresentaram manchas avermelhadas em bronze e as classificadas como 3b apresentaram várias cores, principalmente o vermelho e o verde (pavão). Para

justificar tais observações, a Tabela 32 mostra os resultados do ensaio de corrosividade, bem como os teores de água e sedimento, o teor de água e o número de acidez de tais amostras de biodiesel, preparadas com diferentes matérias-primas.

Tabela 31. Ensaio de corrosividade ao cobre realizados no CERBIO entre 2006 a 2011.

Ano	Amostras analisadas	Amostras não conforme	%
2006	6	1	17
2007	28	5	18
2008	15	2	13
2009	14	4	28
2010	22	0	-
2011	16	0	-

Tabela 32. Amostras de biodiesel Analisadas no CERBIO que apresentaram corrosividade ao cobre acima da especificação da Resolução ANP 42/04 e 07/08.

Tipo do biodiesel	Corrosividade	Água e sedimento (% v.v ⁻¹) ⁽¹⁾	Água (mg.kg ⁻¹) ⁽²⁾	Acidez (mg KOH/g)
Soja	3b	< 0,05	n.d	3,06
Gordura de frango	3a	0,40	n.d	0,07
Gordura de frango	3b	0,45	n.d	0,08
Amendoim	3a	n.d	1.227	6,949
Amendoim	3a	n.d	1.777	4,517
Soja	3a	n.d	1.845	2,044
Soja	3a	n.d	1.339	1,992
Soja	3a	n.d	1.951	3,55
Soja	3a	n.d	1.143	2,032

(1) Norma ASTM ASTM D 2709 – baseada em centrifugação – máximo permitido 0,5% em massa

(2) Norma ASTM D 6304 – Baseada em titulação, Karl-Fischer - máximo permitido 500 mg.kg⁻¹

As amostras reprovadas de 2007 a 2009 foram classificadas como 3a ou 3b, exibindo fortes manchas de corrosão na lâmina de cobre. As lâminas classificadas como 3a apresentaram manchas avermelhadas em bronze e as classificadas como 3b apresentaram várias cores, principalmente o vermelho e o verde (pavão). Para

justificar tais observações, a Tabela 32 mostra os resultados do ensaio de corrosividade, bem como os teores de água e sedimento, o teor de água e o número de acidez de tais amostras de biodiesel, preparadas com diferentes matérias-primas.

Nas três primeiras amostras, os teores de água e sedimentos foram determinados de acordo com as recomendações da Resolução ANP 42/05, com um limite máximo aceitável de 0,05 % (v.v⁻¹). Para as demais amostras da Tabela 32 a medida de água e sedimentos foi substituída pela determinação de água por Karl Fischer conforme as orientações da Resolução ANP 07/08 que impõe um limite máximo aceitável de 500 mg.kg⁻¹. O biodiesel de óleo de soja que não apresentou teor de água e sedimento acima do permitido, mas elevada acidez, provocou notável corrosão na lâmina de cobre. Como o ensaio de água e sedimento não tem sensibilidade adequada para a medição específica do teor de água, o real teor desse componente pode ter sido sub-avaliado. Nas amostras de gordura de frango os teores de água e sedimento estão acima do aceitável, mas a acidez é baixa. No entanto, estas amostras apresentavam alto teor residual do catalisador alcalino, que foi o componente responsável pelo efeito corrosivo observado.

No caso do biodiesel de óleo de amendoim e óleo de soja em que forma realizados ensaios de teor de água por Karl Fischer, o efeito corrosivo é justificado pela associação de elevados valores de acidez e de teor de água.

Para que o biodiesel possa provocar os efeitos corrosivos observados na Tabela 32, os valores da acidez e de teores água têm que estar muito acima do permitido, além de estarem eventualmente associados. A Figura 5 mostra uma representação gráfica dos resultados de corrosividade ao cobre obtidos no CERBIO em amostras de biodiesel entre 2006 e 2011.

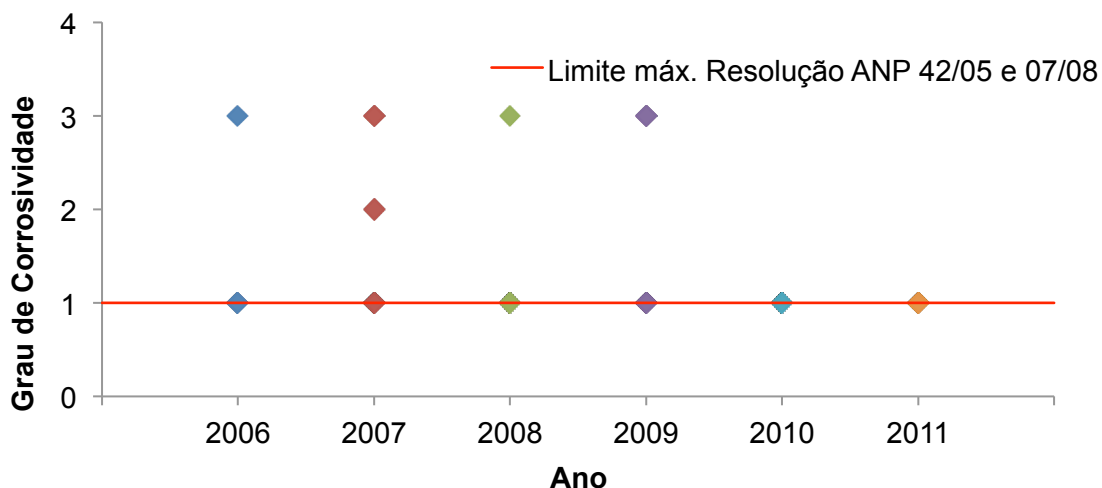


Figura 5 - Resultados das análises de corrosividade realizados no período de 2006 a 2011 no laboratório do CERBIO.

Tendo em vista o anteriormente discutido, o teste de corrosividade não é um ensaio determinante para qualidade do biodiesel, pelo fato de que o produto só apresentará corrosividade acima da classificação 1 quando em situações de extrema de contaminação ou de acidez extremamente elevada.

5.2.3 Teor de água

O método para determinação de água no biodiesel recomendado na Resolução ANP 42/04 era a norma ASTM D2709 baseada no método da centrifugação, que também indicava o método EN ISO 12937, que é baseado na titulação com o reagente de Karl Fischer para quantificar a água, mesmo com a realização deste teste não era dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709.

Durante o período de janeiro de 2006 a junho de 2008, antes da edição da Resolução ANP 07/2008 que retirou o teste de água por centrifugação e passou a adotar apenas o método por Karl Fischer, foram realizados no laboratório 55 ensaios de água e sedimentos com um total de 16 reprovações (29%), conforme mostras a Tabela 33.

Tabela 33. Ensaio de água e sedimentos realizados no CERBIO, entre janeiro de 2006 a junho de 2008.

Ano	Amostras		
	Analizadas	não conforme	não conforme em (%)
2006	18	3	17
2007	32	11	34
2008	5	2	40

Apesar de adotado somente a partir de 2008 com a publicação da Resolução ANP 07/08, 87 ensaios do teor de água pelo método de Karl Fischer foram realizados no CERBIO no mesmo período conforme Tabela 34, com 7 amostras que apresentaram teores menores que 500 mg.kg^{-1} por consequência a média do teor de água nestes anos são superiores ao limite recomendado na Resolução ANP 07/08. Um dos motivos está relacionado ao fato de que o teste de água por Karl Fischer não era considerado um ensaio importante para qualidade do produto e sim o método de água e sedimentos.

Tabela 34. Ensaio de água por Karl Fischer realizado no CERBIO, entre janeiro de 2006 a junho de 2008.

Ano	Amostras analisadas	Média (mg.kg^{-1})	Desvio padrão (mg.kg^{-1})	Coeficiente de variação (%)	Amostras conforme
2006	60	1032,7	715,0	69,2	1
2007	15	1019,8	253,6	24,9	1
2008	12	638,1	386,8	60,6	5

Quando comparados os resultados das duas técnicas de análise de água, pode-se notar que muitas amostras que passaram no teste de água e sedimento, reprovavam no teor de água por Karl Fischer, conforme Tabela 35.

A principal diferença dos dois testes está no fato de que o método por centrifugação (norma ASTM D2709) mede a presença de água livre e sedimentos e o método de Karl Fischer (método ASTM D 6304) mede a totalidade da água presente nas amostras, tanto água livre como ligada.

Tabela 35. Comparação entre o teste conforme ASTM D 2709 e ASTM 6304 realizados no CERBIO.

Amostra	Tipo do biodiesel	Água e Sedimentos (% volume)	Água por Karl-Fischer (mg.kg ⁻¹)
2006-04	Soja	< 0,05	107
2006-85	Soja	< 0,05	876
2006-100	Soja	< 0,05	650
2006-101	Soja	< 0,05	630
2006-102	Soja	< 0,05	715
2006-103	Soja	< 0,05	629
2006-104	Soja	< 0,05	776
2006-105	Soja	< 0,05	825
2007-59	Soja	<0,05	595
2007-60	Soja	<0,05	988
2007-64	Sebo	<0,05	885
2007-66	Soja	<0,05	924
2007-67	Soja	<0,05	361
2007-68	Soja	<0,05	962

Com a publicação da Resolução 07/2008, a produção nacional de biodiesel passou a sofrer um controle maior sobre o teor de água, principalmente nos anos de 2010 e 2011, já que houve uma redução significativa no número de não conformidades. A Tabela 36 trás os resultados das amostras analisadas conforme a resolução vigente e a Figura 6 mostras todos os ensaios de 2006 a 2011, enquanto que a Tabela 37 mostra as médias dos resultados enviado a ANP pelos produtores, comparativamente ao limite da resolução em vigor que é de 500 mg.kg⁻¹.

O teor de água é um dos pontos que gerou maior polêmica na audiência publica da ANP para revisão da Resolução ANP 07/08. Na nova proposta o limite de água passaria para 350 mg kg⁻¹ até 01 de janeiro de 2013 e após, esta data, exigir-se-ia 200 mg kg⁻¹ em virtude da comercialização do diesel S10 a partir de janeiro de 2013, o qual, conforme a Resolução ANP 065/11, deve apresentar um limite máximo de água de 200 mg kg⁻¹.

Tabela 36. Análise de água por Karl-Fischer realizado no CERBIO de julho de 2008 a dezembro de 2011 conforme Resolução ANP 07/08.

Ano	Amostras analisadas	Média (mm ² .s ⁻¹)	Desvio padrão (mm ² .s ⁻¹)	Coefficiente de variação (%)	Amostras não conformes
2008	14	678,0	369,0	54,4	6
2009	25	749,5	480,0	64,0	15
2010	40	372,9	187,3	50,2	5
2011	21	372,4	72,6	19,5	2

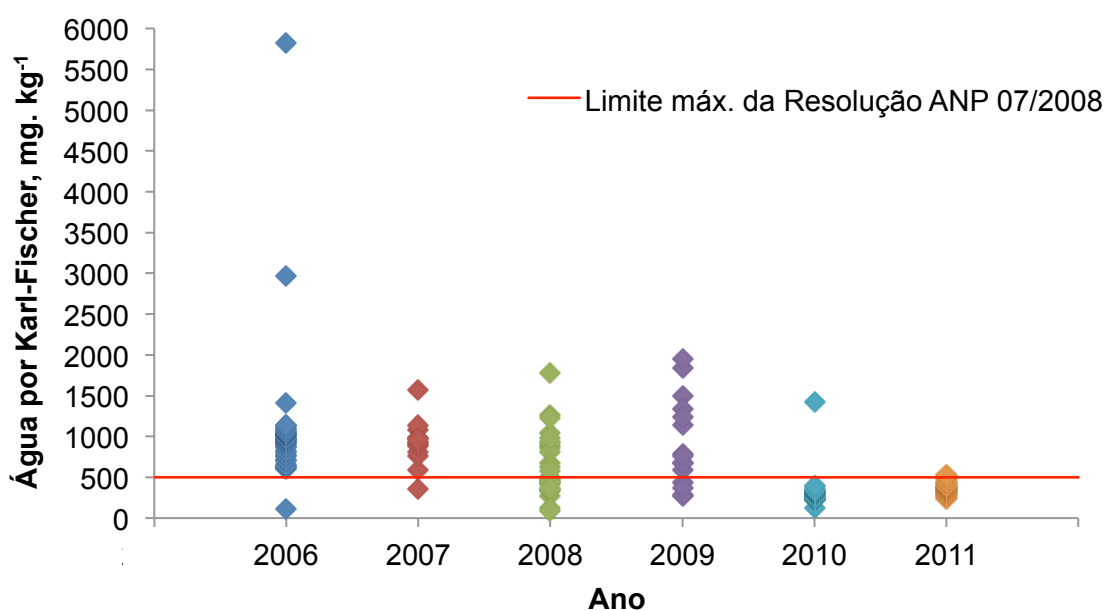


Figura 6 Análise de água pelo método de Karl-Fischer durante o período de 2006 a 2011.

Tabela 37. Valores médios do teor de água por Karl-Fischer de acordo com as estatísticas da ANP de 2008 a 2011 (Anexo 05).

	RANP 07/2008	2008	2009	2010	2011
Sebo		380,4	339,7	291,9	476,1
Misturas		328,3	362,0	369,6	370,0
Algodão	500 mg kg ⁻¹	175,1	440,2	370,3	299,1
Girassol	(máx.)	168,3	189,6	-----	-----
Palma		341,5	386,6	287,9	-----
Soja		344,7	438,0	309,7	356,3
Óleo Fritura		-----	-----	210,0	-----
Média		289,7	359,4	306,6	375,4

Observando os resultados das médias da Tabela 36 e 37 que representam respectivamente resultados das análises do CERBIO e dos produtores de biodiesel propriamente ditos, pode-se notar que a indústria brasileira ainda não está apta para atender a uma redução tão drástica do teor de água e esta redução poderá também comprometer muitos dos projetos de usinas que estão em construção, pelo fato de terem sido projetadas para atender a um limite máximo de água de 500 mg.kg^{-1} .

Outro ponto importante é que o controle deste parâmetro passaria a ser também de responsabilidade das distribuidoras, já que a nova proposta de Resolução, no artigo 11, sugere uma mudança no texto em relação ao mesmo artigo da Resolução ANP 07/08, obrigando os distribuidores a também controlarem este limite. Considerando a médias da Tabela 37 e o fato do biodiesel ser considerado um produto higroscópico, grande parte da produção nacional poderá ser rejeitada ou recusada pelos distribuidores, causando um desabastecimento do mercado.

5.2.4 Resíduo de Carbono

O ensaio de resíduo de carbono está relacionado com a presença de contaminantes no biodiesel, a exemplo de resíduo de catalisador (metais), mono, di e triacilglicerídeos e glicerina e sabões. O valor máximo admitido no biodiesel nacional pela Resolução ANP 07/08 é de 0,05% em massa, o mesmo limite adotado na Portaria ANP 255/03. Durante a vigência da Resolução ANP 42/05, o limite passou a ser 0,10% em massa, mas acordou-se em voltar ao valor mais restrito da Portaria 255 quando da aprovação da Resolução ANP 07/08.

No período de 2006 a 2011, 135 ensaios de resíduo de carbono foram realizados no CERBIO, com um total de 25 ensaios (18,5%) que não atenderam à especificação vigente na época. A Tabela 38 apresenta os dados estatísticos para tais ensaios.

Tabela 38. Dados estatísticos para os ensaios de resíduo de carbono efetuados no CERBIO entre 2006 e 2011

Ano	Amostras analisadas	Valor médio (% massa)	Amplitude dos resultados*	Amostras não conforme
2006	17	0,06	0,26	4
2007	37	0,10	0,32	12
2008	29	0,04	0,16	6
2009	14	0,04	0,11	3
2010	24	0,007	0,02	0
2011	14	0,006	0,01	0

*Diferença entre o maior e o menor valor.

Inicialmente, os dados da Tabela 38 mostram uma grande amplitude de resultados, entre 2006 e 2009. Em 2006 e 2007, 29,6% das amostras avaliadas não atenderam à especificação da RANP 42/04 no teste de microrresíduo de carbono e apresentaram valores acima de 0,10% em massa. Isto pode ser justificado pela presença de teores elevados de cinzas sulfatadas, um indicativo da presença de metais e uma baixa conversão dos triacilglicerídeos em ésteres, em função da alta viscosidade e elevada temperatura registrada no ensaio de destilação (90% do volume recuperado).

Nas amostras 2008 e 2009, com a implantação das análises cromatográficas de acilglicerídeos e glicerol, foi possível demonstrar com maior clareza o que altera o resíduo de carbono. Constataram-se nas amostras baixos teores de ésteres, altos teores de mono-, di- e triacilglicerídeos e a presença de glicerina livre, além de elevado conteúdo de metais. Tais fatos sugerem uma baixa eficiência do processo de conversão dos triacilglicerídeos em biodiesel, bem como uma purificação inadequada do produto. A Tabela 39 ilustra esta situação. Por outro lado, o ensaio de resíduo de carbono apresenta limitações, pois pequenas variações neste parâmetro acima do máximo permitido não são detectadas pela metodologia recomendada na Resolução ANP 07/08. Na Tabela 40, são descritos resultados de algumas amostras de biodiesel que não tiveram resultados aceitáveis nos ensaios cromatográficos, mas atenderam o

limite do ensaio de microrresíduo de carbono. Com base no exposto, a adoção de técnicas cromatográficas de grande precisão para a determinação de resíduos de acilglicerídeos e glicerol no biodiesel constitui uma ferramenta útil no controle adequado de outros parâmetros relacionados como o microrresíduo de carbono.

Tabela 39. Comparação entre amostras reprovadas em microrresíduo de carbono (RC) e cromatografia, analisadas no CERBIO.

Amostra	RC	Éster	Acilglicerídeos (% massa)			Glicerina (% massa)	
			Mono	Di	Tri	Livre	Total
2008-20	0,07	-----	1,28	0,48	0,3	0	0,43
2008-33	0,06	82,5	-----	-----	-----	-----	-----
2008-47	0,17	76,9	1,27	2,23	8,22	0,05	1,55
2008-73	0,17	85,2	2,07	2,19	4,67	0,13	1,46
2008-74	0,12	89,4	5,8	0,23	0,03	0	1,52
2008-75	0,15	77,6	0,78	0,64	0,86	0,18	0,56
2009-02	0,11	85	0,86	0,99	5,6	0,02	0,96
2009-03	0,11	82,6	0,88	1,34	7,15	0,02	1,18
2009-04	0,17	83,3	0,84	0,99	5,01	0,08	0,95

Tabela 40 Comparação entre amostras aprovadas em micro resíduo de carbono (RC) e reprovadas em cromatografia, analisadas no CERBIO.

Amostra	RC	Éster	Acilglicerídeos % massa			Glicerina % massa	
			Mono	Di	tri	Livre	Total
2008-09	0,02	89,5	0,34	0,22	0,81	0,01	0,21
2008-10	0,02	91,2	0,38	0,2	0,53	0,02	0,2
2008-13	0,02	91,3	0,92	0,18	0,06	0,04	0,31
2008-17	0,01	89,7	0,61	0,1	0,03	0,01	0,18
2008-51	0,02	93,8	0,61	0,24	0,42	0	0,23
2008-54	0,03	91,6	-----	-----	-----	-----	-----
2008-67	0,02	95,3	-----	-----	-----	-----	-----
2008-70	0,00	94,9	-----	-----	-----	-----	-----
2009-01	0	96,1	0,52	0,1	0,19	0,01	1,18
2009-05	0,04	86,2	0,57	0,68	7,42	0	1,01
2009-06	0	97	0,9	0,25	0,16	0,02	0,3
2009-23	0,02	96,8	0,72	0,27	0,15	0,01	0,25

Tabela 41. Valores médios de micro resíduo de carbono em % em massa, de acordo com estatísticas da ANP entre 2008 a 2011 (Anexo 5).

Matéria-prima	RANP 07/2008	2008	2009	2010	2011
Sebo		0,02	0,02	0,03	0,02
Misturas		0,02	0,02	0,02	0,02
Algodão		0,03	0,03	0,02	0,02
Girassol	0,05 (máx.)	0,04	0,03	-----	-----
Palma		0,02	0,01	0,01	-----
Soja		0,02	0,01	0,02	0,02
Óleo de fritura		-----	-----	0,03	-----

A Tabela 41 contém valores médios para o ensaio de microrresíduo de carbono procedentes das estatísticas da ANP, elaboradas com base nos resultados das análises de 06/2008 a 12/2011 enviadas pelos produtores nacionais de biodiesel.

Estes dados mostram que o biodiesel preparado a partir de diferentes matérias-primas, no período, apresentou valores de microrresíduo de carbono perfeitamente aderentes ao limite máximo imposto pela legislação vigente, de acordo com média da ANP, sugerindo assim o advento de um maior controle do processo produtivo do biodiesel por parte das indústrias nacionais

O resíduo de carbono pode ser considerado um dos parâmetros importantes para a qualidade do biodiesel, tendo em vista a tendência desse resíduo em formar depósitos nas câmaras de combustão e bicos injetores, podendo resultar no desempenho inadequado e desgaste acelerado de tais equipamentos. Entretanto, amostras que atendem os ensaios como teores de ésteres totais, de acilglicerídeos e glicerina também atenderam este parâmetro o que torna este ensaio pouco significativo para a especificação.

5.2.5 Massa Específica

A Resolução ANP 42/04, vigente no período de janeiro de 2006 a junho de 2008, não estipulava um faixa limite para a massa específica, mas apenas

recomendava anotar o resultado do ensaio. Por sua vez, a Resolução ANP 07/08 definiu um intervalo de 850 a 900 kg.m⁻³ para esta propriedade. Considerando esta faixa de valores, 104 ensaios foram realizados entre 2006 e 2011 no CERBIO e uma única amostra não atendeu a especificação (amostra 2008-33), conforme mostra a Figura 7. Tal amostra apresentou massa específica de 911,9 kg.m⁻³. O fato desta amostra ter reprovado está associado ao tipo de matéria-prima usada para sua produção (óleo de mamona) e à baixa conversão obtida em ésteres totais.

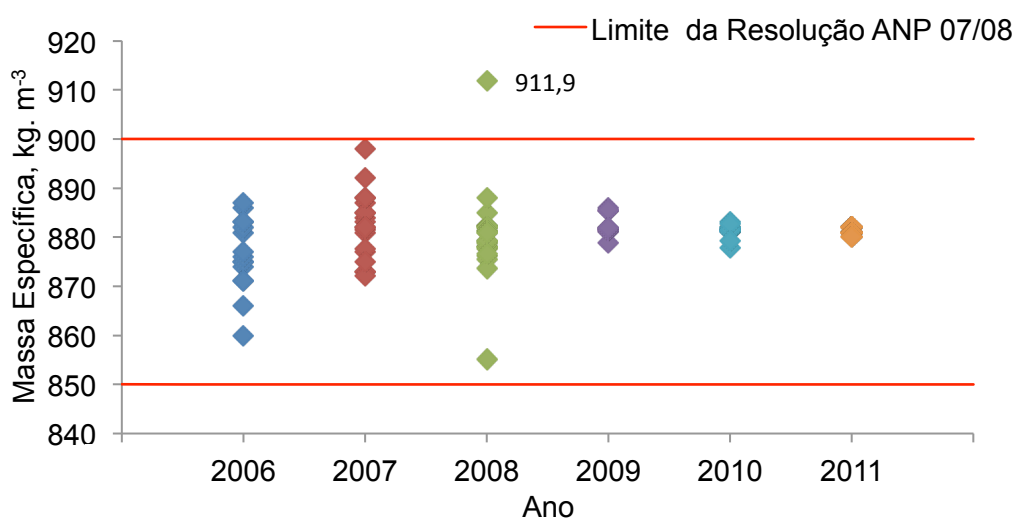


Figura 7 Resultados das análises de massa específica realizados no período de 2006 a 2011 no laboratório do CERBIO.

A Tabela 42 compara as massas específicas médias extraídas das estatísticas da ANP e os valores médios originados de análises do laboratório do CERBIO. Pode-se observar que mesmo matérias-primas diferentes, apresentam uma variação nos valores de massa específica que se enquadram perfeitamente entre os limites estabelecidos pela legislação.

A Tabela 43 mostra a estatística para os resultados de massa específica mostrados na Figura 6. Estes dados mostram que dentre os padrões de qualidade discutidos, a massa específica não pode ser considerada relevante como parâmetro de qualidade do biodiesel. Em adição, verifica-se que as metodologias indicadas para

a execução do ensaio, apresentam um reduzido coeficiente de variação, conduzindo a uma amplitude pouco significativa entre os valores extremos obtidos.

Tabela 42. Comparação de valores médios de massa específica a 20°C originados da ANP e medidos no CERBIO.

Matéria-prima	RANP 07/2008	2008	2009	2010	2011
Sebo		869,8	870,6	870,7	879,0
Misturas		877,9	878,8	879,0	878,7
Algodão		881,8	880,1	880,7	881,0
Girassol	850 a 900	878,5	876,7	-----	-----
Palma	Kg.m ⁻³	870,2	872,2	872,1	-----
Soja		881,3	881,6	881,2	881,1
Óleo de fritura		-----	-----	880,3	-----
Média TECPAR		880,2	882,5	881,3	881,2

Tabela 43 Estatística para os resultados de massa específica obtidos no CERBIO, 2006-2011.

Ano	Valor médio (kg.m ⁻³)	Desvio padrão (kg.m ⁻³)	Coeficiente de variação (%)	Amostras não conforme
2006	876,86	7,63	0,87	0
2007	88246	6,20	0,70	0
2008	880,78	11,2	1,27	1
2009	876,41	17,8	2,03	0
2010	879,31	7,70	0,87	0
2011	881,15	0,69	0,08	0

Os valores médios da massa específica ao longo do período de 2006 a 2011 não variou muito, porem com desvio padrão alto principalmente em 2008 e 2009, fato que não está associado a variação de matérias primas mais sim em relação a problemas de reação identificados no teor de ésteres e contaminação por glicerina livre e total.

5.2.6 Teor de Álcool e Ponto de Fulgor

Estes dois ensaios constituem uma forma de verificar o nível de contaminação do biodiesel por álcool residual do processo de produção. O ponto de fulgor, tanto na Resolução ANP 42/04 quanto na Resolução ANP 07/08, tem o mesmo valor de referência, ou seja, no mínimo 100°C.

Para o teor de metanol ou etanol, a Resolução ANP 42/04 permitia o máximo de 0,50 % em massa. Com a aprovação da ANP 07/08, o teor de álcool permitido no biodiesel foi reduzido para no máximo 0,20 % em massa.

No período de 2006 a 2011, 137 ensaios de ponto de fulgor foram realizados no CERBIO com 17 ensaios reprovados conforme os dados da Tabela 44. Percebe-se, que as amostras de biodiesel avaliadas em 2006 apresentavam um valor médio do ponto de fulgor abaixo do mínimo exigido, além de uma grande variabilidade em relação ao valor médio. A partir de 2007, os valores médios obtidos passaram a ser todos conformes às especificações e a variação observada foi significativamente reduzida, com exceção do ano de 2009. Tal fato indica um melhor controle do processo de purificação do biodiesel, particularmente no que diz respeito à remoção do álcool residual e uma tendência geral de se satisfazer a especificação vigente.

Tabela 44. Ensaios de ponto de fulgor realizados no CERBIO no período de 2006 a 2011

Ano	Amostras analisadas	Média (°C)	Desvio padrão (°C)	Coeficiente de variação (%)	Amostras não conforme
2006	17	94,0	28,2	30,0	8
2007	14	134,9	38,5	28,6	1
2008	50	129,8	29,8	23,0	5
2009	18	133,8	32,7	24,5	3
2010	24	130,4	15,5	11,9	0
2011	14	125,6	14,9	11,8	0

O ensaio de teor de álcool por cromatografia passou a ser efetuado no

CERBIO a partir de dezembro de 2007 e, até dezembro de 2011, foram realizados 68 ensaios, cujo resultados se encontram na Tabela 45. Destes resultados, percebe-se que os valores das medições do ponto de fulgor e do teor de álcool apresentaram grande variabilidade até o ano de 2009, mas, nos anos subseqüentes, não foram registradas não conformidades para ambos os parâmetros.

Tabela 45. Ensaios de teor de álcool realizados No CERBIO no período de 2007 a 2011.

Ano	Amostras analisadas	Média (% massa)	Desvio padrão (% massa)	Coefficiente de variação (%)	Amostras não conforme
2007	1	0,21	----	----	0
2008	14	0,18	0,35	197,4	4
2009	14	0,22	0,38	170,7	3
2010	24	0,06	0,02	28,5	0
2011	14	0,08	0,01	18,2	0

A Tabela 46 apresenta os resultados de ponto de fulgor e do teor de álcool para amostras de biodiesel analisadas em 2008 e 2009 que reprovaram no teor de álcool. Pode-se notar que aquelas com teores acima de 0,20% em massa de metanol apresentam ponto de fulgor menor que o mínimo exigido pela Resolução ANP 07/08, ou seja 100°C, indicando a grande influência da presença de metanol, sobre esse parâmetro. Em geral amostras com teores acima de 0,20% em massa de metanol apresentaram ponto de fulgor menor que o mínimo exigido pela Resolução ANP 7/08

Tabela 46, Análise comparativa de ponto de fulgor e teor de álcool realizado no CERBIO.

Amostras	Tipo do biodiesel	Ponto de Fulgor (°C)	Álcool (metanol ou etanol) (% massa)
2008-75	Amendoim	35,4	1,36
2009-01	Soja	54	1,36
2009-02	Soja	65	0,71
2009-04	Soja	70,5	0,59

2008-17	Soja	96	0,23
2008-09	Soja	101,5	0,21
2008-10	Soja	108,5	0,21
2008-57	Soja	112,5	0,20

A Figura 8 ratifica esta observação, mostrando uma representação gráfica dos valores de ponto de fulgor obtidos no CERBIO entre 2007 e 2011, plotados contra os teores de álcool determinados no mesmo período.

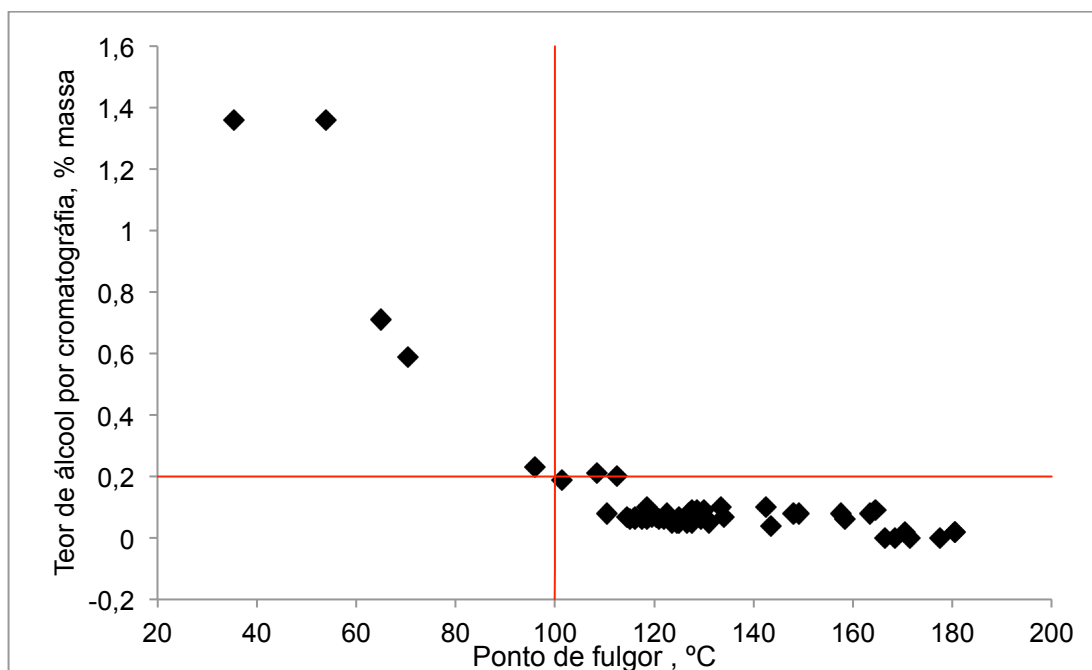


Figura 8 Resultados de análises de ponto de fulgor versus teores de álcool medidos no CERBIO entre 2007 e 2011

Observa-se na Figura 08 que a redução dos valores de ponto de fulgor são acompanhadas pela presença de teores mais elevados de álcool e que amostras que apresentam teor de álcool inferiores a 0,2% em massa terão ponto de fulgor superior a 100°C. Desta forma, as determinações do teor de álcool (particularmente metanol) e do ponto de fulgor são vitais para caracterização da qualidade. Um teor elevado de metanol pode trazer riscos durante o manuseio e estocagem do produto, uma vez que seu ponto de fulgor será reduzido e portanto torná-lo bastante inflamável. Assim, as

medições do ponto de fulgor do biodiesel realmente fornecem estimativas dos teores residuais de álcool presentes no combustível.

5.2.7 Cinzas Sulfatadas e Teores de Fósforo (P), e de Metais Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg);

O teor de cinzas sulfatadas está diretamente relacionado a presença de metais e fósforo na amostra. No período de 2006 a 2011, foram realizados 82 ensaios de cinzas sulfatadas e 89 ensaios para determinação de metais e fósforo no CERBIO conforme Tabela 47. As amostras que apresentaram teor de fósforo superior ao permitido na Resolução ANP 07/08 são amostras que foram analisadas antes da publicação desta Resolução, sendo que a Resolução ANP 42/04 vigente na época recomendava anotar o resultado obtido no ensaio.

Tabela 47. Ensaios para determinação de cinzas sulfatadas, metais e fósforo, realizados no CERBIO de 2006 a 2011.

Ano	Ensaios realizados		Amostras reprovadas			
	Cinzas	Metais	Cinzas	Ca + Mg	K + Na	P
2006	12	8	2	1	0	1
2007	30	20	7	9	1	2
2008	14	13	1	0	3	0
2009	7	10	0	0	0	0
2010	17	24	0	1	1	0
2011	2	14	0	0	0	0

A análise dos dados da Tabela 47 mostra que 12% dos ensaios de cinzas sulfatadas não estão dentro dos limites da legislação e 20% dos ensaios de metais e fósforo se situaram além do máximo permitido pela Resolução ANP 07/08. Verifica-se ainda que a maioria das não conformidades ocorreu no período 2006-2008 que, a partir de 2009, registrou-se menos de 5% de ensaios de metais e fósforo não conformes. Este fato se deve a uma melhoria nos processos de refino do biodiesel

após a transesterificação, contribuindo para a redução de contaminantes, particularmente íons de metais, fósforo e resíduos de glicerina e acilglicerídeos.

No conjunto de ensaios considerados, observou-se ainda que amostras que reprovaram nos teores de metais e fósforo não necessariamente reprovam no teor de cinzas sulfatadas. São exemplos as amostras 2006-115 e 2007-52. Portanto, os teores de metais e fósforo presentes no biodiesel têm que ser muito elevados para que o teor de cinzas sulfatadas seja superior ao limite de 0,020 % em massa (vide Tabela 48).

Tabela 48. Análise comparativa entre os teores de cinzas sulfatadas, metais e fósforo, analisados no CERBIO.

Amostra	Ca + Mg (mg.kg ⁻¹)	P (mg.kg ⁻¹)	K + Na (mg.kg ⁻¹)	Cinzas sulfatadas (% massa)
2007-66	< 1,0	< 2,0	4,0 (Na)	0,002
2008-52	2	<2,0	4,0 (Na)	0,002
2007-33	< 1,0	< 2,0	34 (Na)	0,010
2007-70	< 1,0	< 2,0	23 (Na)	0,010
2007-57	1,0 (Ca); 1,0 (Mg)	11	< 2,0	0,012
2006-115	5 (Mg); 16 (Ca)	13	8 (Na)	0,020
2007-02	-----	-----	80,2 (Na)	0,022
2007-35	< 1,0	< 2,0	42,9 (Na); 5,5 (K)	0,026
2007-52	7,9 (Mg); 85,1(Ca)	22,5	13,9 (Na)	0,032
2008-47	2	<2,0	24 (Na)	0,035
2007-50	< 1,0	< 2,0	172 (K); 8 (Na)	0,050
2007-51	< 1,0	< 2,0	206 (K); 9 (Na)	0,050
2007-61	< 1,0	< 2,0	2,9 (Na); 410 (K)	0,070
2008-73	<1,0	< 2,0	74(Na); 3(K)	0,080
2007-37	< 1,0	< 2,0	50(Na); 35,7(K)	0,290

A Figura 9 foi construída com os dados da Tabela 48 e mostra que à medida que a soma dos teores de metais (Ca+Mg e Na+K) e fósforo aumenta, há uma clara tendência ao aumento do teor de cinzas sulfatadas.

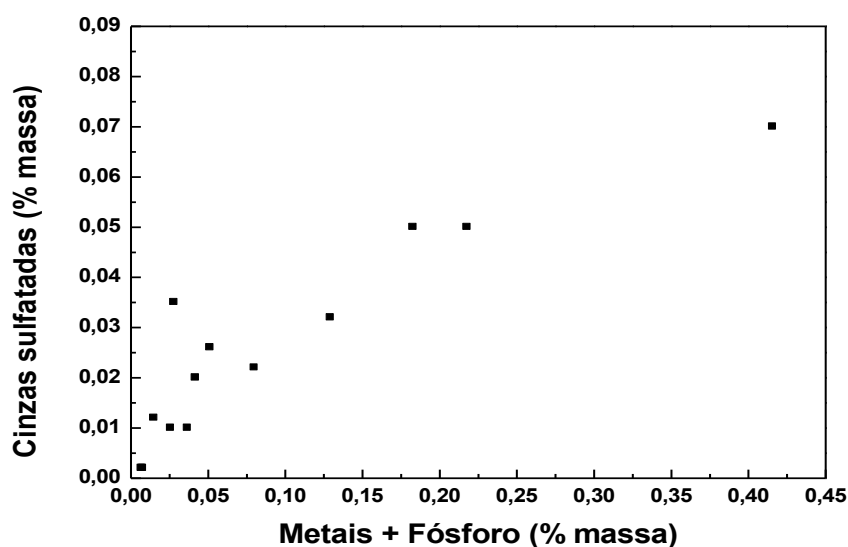


Figura 9 Relação entre os teores de cinzas sulfatadas e de metais e fósforo

5.2.8 Número de Acidez

O número de acidez é um dos parâmetros mais simples para se medir a qualidade do biodiesel. No período de 2006 a 2011, 196 ensaios de número de acidez foram realizados no CERBIO, com um total de 17 amostras que não atenderam à especificação (Tabela 49). No entanto, é importante ressaltar que, entre janeiro de 2006 a junho de 2008, o limite para o número de acidez era de no máximo 0,80 mg KOH.g⁻¹, conforme a Resolução ANP 42/05. Com a edição da Resolução ANP 07/08, o máximo permitido de acidez foi reduzido para 0,50 mg KOH g⁻¹.

Tabela 49 Dados estatísticos para o ensaio de acidez efetuados no CERBIO no período 2006-2011.

Ano	Amostras analisadas	Média (mg KOH g ⁻¹)	Desvio padrão (mg KOH g ⁻¹)	Coefficiente de variação (%)	Amostras não conformes
2006	13	0,332	0,311	93,8	2
2007	37	0,586	0,688	117,4	3
2008	53	0,664	0,081	12,2	8
2009	27	0,637	1,111	174,5	4
2010	44	0,377	0,040	10,6	0
2011	22	0,363	0,050	13,7	0

Pelos resultados da Tabela 49, percebe-se que, entre 2006 e 2009, os resultados dos ensaios de acidez apresentaram enorme variabilidade e 14% dos valores medidos estavam acima dos limites máximos aceitáveis. Somente após 2009, os produtores se ajustaram ao novo limite imposto pela RANP 7/08 e melhoraram seus processos produtivos, visto que nenhuma não conformidade foi registrada nos anos seguintes e os resultados apresentarem menor coeficiente de variabilidade.

A Figura 9 mostra os valores médios obtidos nos ensaios de acidez efetuados no CERBIO no período 2006 a 2011 e a situação de tais valores em relação aos limites máximos admissíveis pelas legislações vigentes no período considerado.

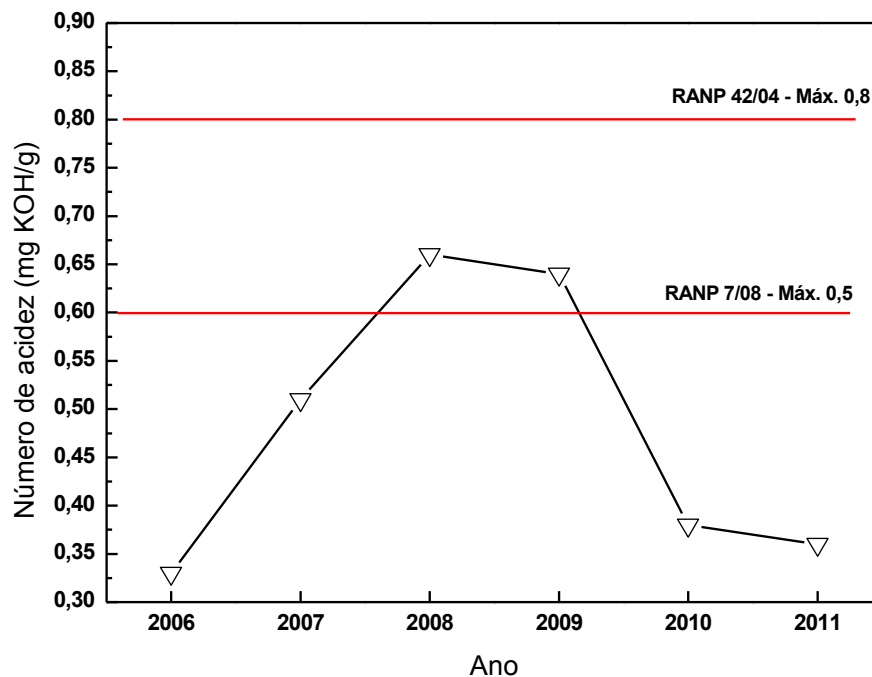


Figura 10 Valores médios do número de acidez medidos em amostras de biodiesel entre 2006-2011.

Como discutido no ensaio de corrosividade ao cobre, a acidez é fator determinante para influenciar os processos corrosivos do sistemas de injeção e de componentes metálicos do motor e, bem como dos tanques de estocagem. Pode também propiciar a formação de depósitos no motor. Portanto, é um parâmetro

importante na determinação da qualidade do biodiesel, já que reflete o seu grau de envelhecimento durante a estocagem. Em adição, pode variar de acordo com o tipo e qualidade de matéria-prima usada na produção do combustível. Por outro lado, a acidez pode indicar um refino inadequado do biodiesel após a produção, particularmente em processos que utilizam ácidos minerais como catalisadores.

5.2.9 Teores de Glicerina Livre e Glicerina Total.

Os ensaios de cromatografia a gás para determinação dos teores de mono, di e triacilgliceróis e de glicerina livre e total representam os principais procedimentos para garantir a qualidade do biodiesel quanto à presença de contaminantes e pode identificar problemas no processo produtivo, tanto na reação de transesterificação quanto na purificação do produto.

As análises destes contaminantes começaram a ser realizadas no laboratório do CERBIO a partir de julho de 2007, com a instalação de dois sistemas cromatográficos. De julho de 2007 a junho de 2008, período de vigência da Resolução ANP 42/05, a glicerina livre era especificada em no máximo 0,02 % em massa e a glicerina total em no máximo 0,38% em massa. Com estes limites, foram reprovadas 7 amostras em glicerina livre e 7 em glicerina total, de um total de 30 amostras, conforme a Tabela 50.

Tabela 50. Dados das amostras analisadas no CERBIO conforme a Resolução ANP 42/05.

Amostras	Número de ensaios	Amostras não conformes	
		Glicerina livre	Glicerina total
2007	11	02 (2007-62, 64)	03 (2007-62, 63, 68)
2008	19	05 (2008-13, 34, 39, 47, 48)	04 (2008-18, 20, 47, 48)

A Tabela 51 mostra os valores obtidos na avaliação dos mesmos parâmetros, agora de acordo com a Resolução ANP 7/2008, que sucedeu a Resolução 42/2005. A análise destes dados (Tabelas 50 e 51) indica que a qualidade das amostras de

biodiesel, quanto aos teores de glicerina livre e total, começou a melhorar a partir de 2010, quando foram observados apenas 16% de ensaios não conformes para a glicerina total e nenhuma para a glicerina livre. Até então, os registros analíticos mostraram de 30% a 50% de não conformidades. As amostras avaliadas em 2011 estavam todas conformes para ambos os parâmetros.

Tabela 51. Dados das amostras analisadas no CERBIO conforme Resolução ANP 07/08

Amostras	Número de ensaios	Amostras não conformes	
		Glicerina livre	Glicerina total
2008	10	3 (2008-72, 73, 75)	4 (2008-72, 73, 74, 75)
2009	21	6 (2009-02, 03, 04, 06, 08, 11)	10 (2009-01, 02, 03, 04, 05, 06, 11, 13, 14, 16)
2010	31	0	05 (2010-03, 04, 07, 09, 11)
2011	14	0	0

Na revisão da Resolução ANP 07/2008 não há um limite para os teores de mono di e triacilgliceróis a recomendação é antar, na nova resolução está sendo proposto um limite de 0,80 % em massa para mono e de 0,20 % em massa para di e tri, limites existentes na norma europeia EN 14112. Esta mudança na legislação pode apresentar um problema para o biodiesel produzido no Brasil principalmente quando comparamos o resultados das análises de mono di e triacilgliceróis das amostras analisadas no laboratório do CERBIO no período de 2009 a 2011 e que atenderam o resolução no teor de glicerina total como pode ser visto na figura 11 em que os resultados das análises de mono di e tri estão separados demonstrando que mesmo em amostras que atendem a resolução no parâmetro para glicerina total podem reprovar no ensaio de cromatografia em virtude dos limites da nova especificação principalmente em relação ao teor de diacilglicerídios.

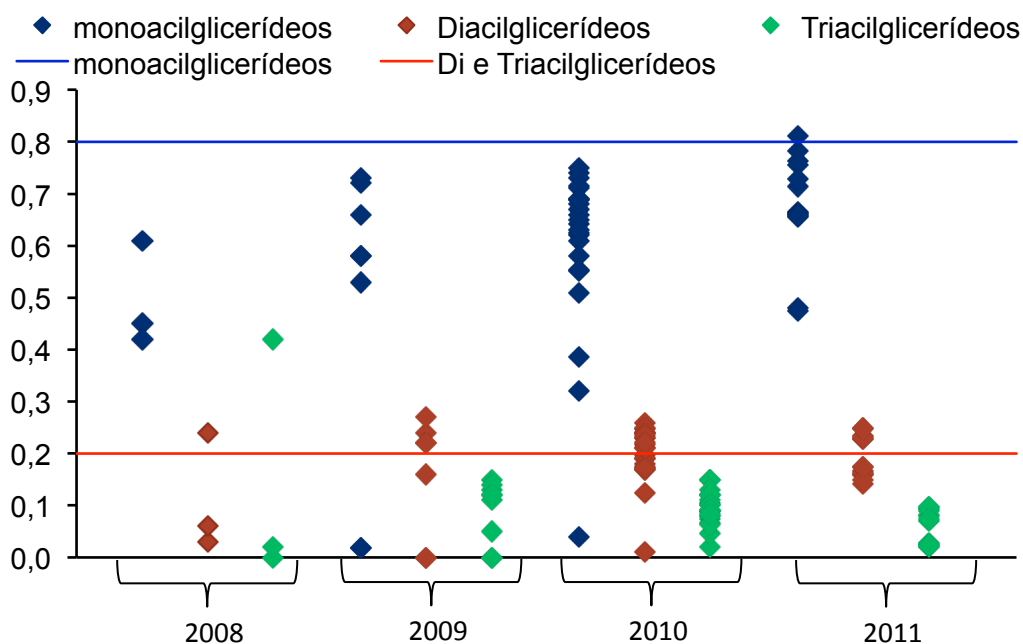


Figura 11 Resultados de mono di e triacilglicerídios das amostras analisadas no CERBIO entre 2008 q 2011 que atenderam os teores de glicerina livre e total conforme resolução AMP vigente.

Avaliando a figura 11 em que estão as amostras que atenderam ao teor de glicerina total e que não apresentavam teor de glicerina livre maior que 0,02 % em massa, demonstra que o número de amostras reprovadas no ensaio por cromatografia torna-se maior quando comparado os parâmetros da nova resolução em que especifica em 0,20 % em massa o teor de diacilglicerídio em que o número de amostras que atenderam a resolução que foi de 48 no período de 2008 a 2011 teria uma redução de 50% no número de amostras aprovadas neste mesmo período.

5.2.10 Teor de ésteres

O teor de ésteres está associado à eficiência do processo de conversão de triacilglicerídeos em ésteres, o que depende da qualidade da matéria-prima e de condições experimentais adequadas. Assim, a presença de elevadas concentrações de matéria não saponificável e resíduos de álcool, acilglicerídeos e glicerol pode conduzir a baixos teores de ésteres no biodiesel.

O teor de ésteres foi introduzido na Resolução ANP 42/05, mas sem o estabelecimento de um limite definido, pois apenas se recomendava anotar o

resultado do ensaio. Com a edição da Resolução ANP 07/08, passou a ser exigido um mínimo de 96,5 % em massa, a exemplo do especificado na norma europeia EN 14214. A Tabela 52 apresenta os resultados obtidos no CERBIO em amostras enviadas por produtores no período de 2008 a 2011.

Os resultados da Tabela 57 mostram que a qualidade do biodiesel em relação ao teor de éster evoluiu de 60% de não conformidades em 2008, até nenhum registro em 2011, fato corroborado pelas estatísticas da ANP (Anexo 5). Esta é uma indicação de que as indústrias produtoras melhoraram o controle de seus processos, de modo que seus produtores atingissem os limites especificados pela norma.

Tabela 52. Dados estatístico das análises de teor de ésteres totais realizados no CERBIO de 2008 a 2011.

Ano	Amostras analisadas	Valor médio (% massa)	Desvio padrão (% massa)	Coefficiente de variação (%) *	Amostras não conformes
2008	32	92,4	6,4	7	18
2009	19	96,9	0,88	0,9	6
2010	30	96,7	1,45	1,5	4
2011	17	97,3	0,55	0,6	0

A determinação do teor de ésteres no biodiesel emprega comumente a técnica de cromatografia a gás descrita na RANP 7/08 e na especificação europeia EN 14214, especificamente a norma EN 14103. Para o biodiesel produzido com gordura animal ou com misturas de matérias-primas distintas, das quais faça parte o óleo de mamona, a Resolução ANP 7/08 recomenda ainda o uso do método ABNT NBR 15342. Atualmente, a cromatografia a gás é a técnica mais empregada para determinação do teor de ésteres em função de sua exatidão na quantificação de componentes minoritários. Entretanto, tal exatidão pode ser influenciada por diferentes condições experimentais necessárias para as análise dos variados ésteres metílicos e etílicos originados de diferentes matérias-primas. Estes últimos, particularmente, ainda necessitam de metodologias analíticas devidamente validadas, tendo em vista que os

métodos ora disponíveis foram especificamente desenvolvidos para a avaliação de ésteres metílicos de colza e soja.

5.2.11 Contaminação Total

O ensaio de contaminação total foi introduzido na Resolução ANP 42/04, mas o documento apenas indicava anotar o resultado, sem a definição de limites mínimos ou máximos. Na Resolução ANP 7/08, adotou-se o limite máximo de 24 mg.kg^{-1} para o parâmetro, o qual expressa o conteúdo de material insolúvel retido durante um processo de filtração, em um filtro padrão.

Durante o período de 2006 a 2011 98 ensaios foram realizados no CERBIO, dos quais 49 apresentaram contaminação superior ao limite especificado na Resolução ANP 07/08. Vale lembrar que, para as amostras de 2006 a junho de 2008, a resolução vigente (ANP 42/05) solicitava apenas “anotar” para o teste de contaminação total.

A reprovação de aproximadamente 50% das amostras analisadas no período pode ser justificada pelo fato que a metodologia empregada apresenta baixa repetibilidade e é de trabalhosa execução, carecendo de uma avaliação crítica sobre a necessidade ou não de ser incluído como parâmetro nas especificações. A Tabela 53 apresenta resultados de amostras analisadas entre 2006 e 2011 no CERBIO.

Tabela 53. Ensaios de contaminação total realizados no CERBIO entre 2006 e 2011.

Ano	Amostras analisadas	Valor médio (mg.kg^{-1})	Amostras não conforme
2006	16	161	13
2007	20	96	14
2008	19	29	9
2009	7	15	0
2010	22	19	4
2011	14	36	8

Os dados da Tabela 53 mostram que os valores médios de contaminação total apresentam uma significativa amplitude (diferença de 146 entre o maior e o menor valor) e que houve um elevado número de ensaios com resultados acima do limite máximo estabelecido pela legislação. Vale ressaltar que, neta tabela, não foram incluídos os desvios padrão ou coeficientes de variação, tendo em vista a enorme variabilidade observada entre os resultados.

As amostras que não atenderam à especificação em 2006 a 2007 são amostras que apresentavam vários outros parâmetros fora de especificação (vide Anexo 4), o que pode ter influenciado a análise de contaminação, como a presença de metais e resíduos de acilglicerídeos e glicerol.

As amostras de 2010 e 2011 que não atenderam a especificação são provenientes do projeto “Linha Verde” de Curitiba, no qual o CERBIO é responsável pelo controle da qualidade do biodiesel e que teve seu início em agosto de 2009. Na verdade, a contaminação é o único parâmetro que apresentou problemas para as amostras coletadas entre agosto de 2009 a dezembro de 2011. Verificou-se também que, no segundo semestre de 2010 e primeiro semestre de 2011, os resultados de contaminação total do combustível dos tanques das duas empresas de ônibus participantes do projeto começaram a apresentar resultados fora da especificação. Em conjunto com os demais parceiros, decidiu-se pelo esgotamento do biodiesel e pela limpeza dos tanques.

Durante o procedimento, foram encontrados no fundo dos tanques, contaminantes provenientes do meio externo como areia, pedra e estopas de pano, como demonstram as imagens da Figura 11. Tais contaminações foram resultantes de uma forma inadequada de reabastecimento dos tanques.

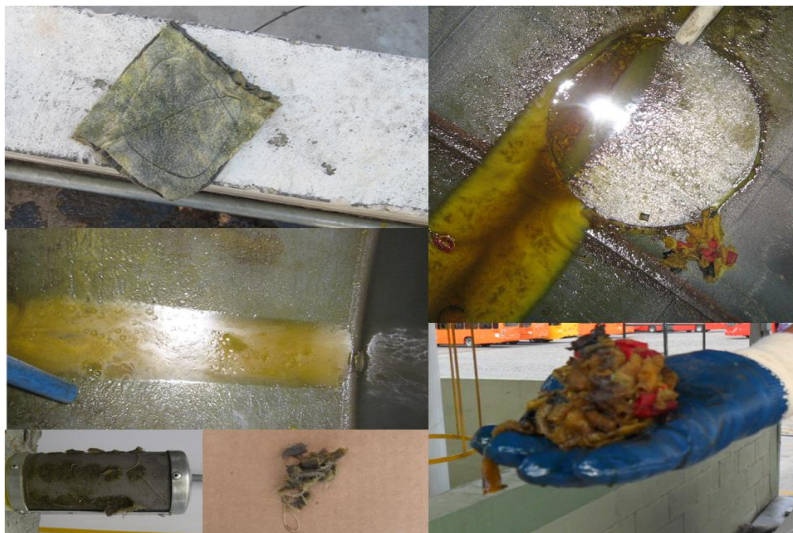


Figura 12 Resíduos retirados na limpeza dos tanques de biodiesel das empresas de ônibus do projeto Linha Verde de Curitiba

Apesar da sofrível repetibilidade da metodologia utilizada para o ensaio de contaminação total, este um parâmetro é importante para se determinar a qualidade do biodiesel. Elevadas concentrações de resíduos insolúveis no combustível podem causar o entupimento de filtros, bicos injetores e bombas de injeção. Altas concentrações de sabões e sedimentos podem estar associadas a tal entupimento, correspondendo também a elevados teores de cinzas.

5.2.12 Estabilidade à Oxidação

O ensaio da estabilidade à oxidação do biodiesel foi introduzido na Portaria ANP 255/03, que estabelecia um período mínimo de 6 horas para que biodiesel, quando submetido a um envelhecimento forçado a 110°C, degradasse. Este limite mínimo efetuado de acordo com a norma EN14112 (método do Rancimat), foi mantido nas legislações que sucederam a Portaria ANP 255/03.

Entre 2006 e 2011 foram realizados no CERBIO, 339 ensaios, sendo que 98 amostras (29%) não estavam conformes à especificação. A Tabela 54 mostra os dados estatísticos para tal conjunto de ensaios.

Tabela 54. Dados estatísticos para análises de estabilidade à oxidação em amostras de biodiesel no período de 2006 a 2011 Realizado no CERBIO.

Ano	Amostras analisadas	Valor médio (h)	Desvio padrão (h)	Coefficiente de variação (%)	Amostras não conformes
2006	128	8,3	7,1	85	29
2007	62	5,1	4,2	81	36
2008	57	5,8	3,1	54	22
2009	25	8,2	6,3	77	07
2010	47	10,0	2,0	19	4
2011	21	11,1	1,2	10	0

A observação dos dados da Tabela 54 mostra inicialmente uma significativa dispersão dos valores medidos e um grande número de resultados não conformes, particularmente no período de 2006 a 2008. O óleo de soja, principal matéria-prima utilizada no país desde o início da produção nacional de biodiesel, apresenta uma composição rica em ácidos graxos insaturados bastante suscetíveis à oxidação. Desta forma, para que o biodiesel produzido com este óleo atinja o limite mínimo exigido, a adição de substâncias antioxidantes sintéticas é indispensável.

Na prática, os produtores de biodiesel foram gradativamente se familiarizando com o uso de antioxidantes e buscando alternativas para controlar a indisponibilidade de produtos desenvolvidos especialmente para o biodiesel. Tal fato justifica parcialmente a variabilidade dos registros de estabilidade à oxidação ao longo do período considerado, quer pela adição excessiva de antioxidante ou do uso do mínimo necessário para ajustar o padrão de qualidade do produto (Tabela 54). A partir de 2009, o número de ensaios com resultados não aceitos foi reduzido significativamente, assim como a dispersão observada entre os resultados. Isto sugere um maior domínio por parte dos produtores no uso adequado de antioxidantes sintéticos. Além disso, a mistura de sebo bovino ao óleo de soja, adotada por algumas indústrias no processo de produção do biodiesel auxiliou na melhoria da sua estabilidade à oxidação, tendo

em vista a composição do sebo ser mais rica em ácidos graxos saturados de maior estabilidade oxidativa.

A Figura 12 expressa graficamente um mapa geral de todos os resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação do biodiesel ao longo do período 2006-2011, de acordo com o banco de dados analíticos do CERBIO, enquanto que a Figura 13 apresenta a evolução da qualidade dos resultados do mesmo período.

Dois pontos relativos ao ensaio de estabilidade à oxidação do biodiesel têm sido objeto de discussão. Primeiro, questiona-se se o método Rancimat, originado da química de alimentos, é realmente adequado para a medição da estabilidade à oxidação do biodiesel. Um segundo ponto é se amostras fora de especificação constituem risco para o bom funcionamento do motor e do sistema de injeção de combustível. Tais questões ainda não foram respondidas conclusivamente.

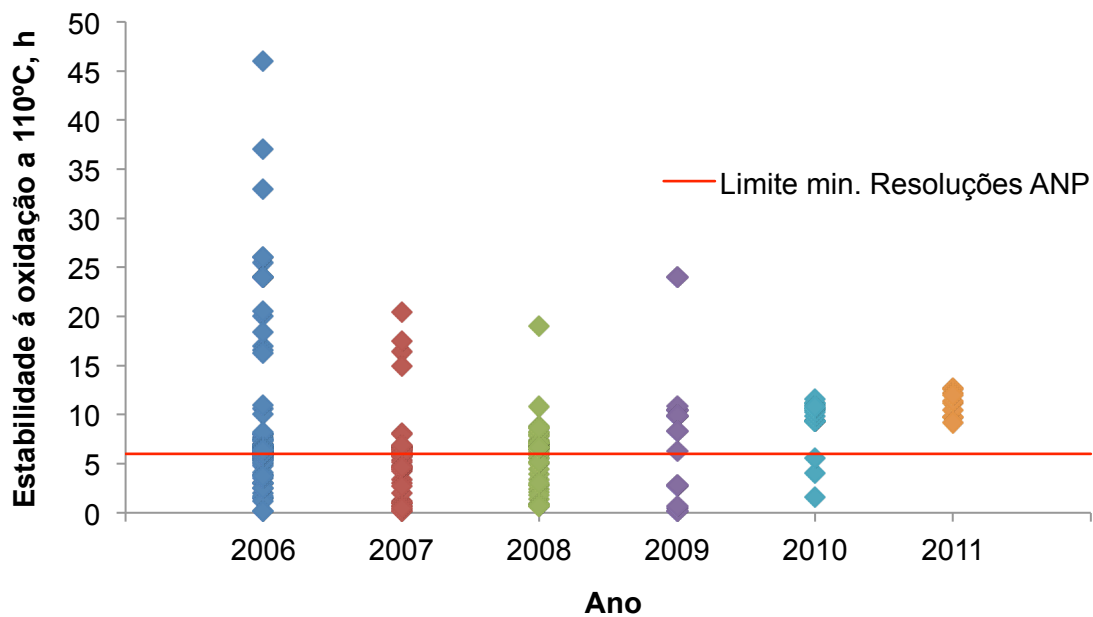


Figura 13 Resultados das análises de estabilidade à oxidação realizadas no período de 2006 a 2011 no laboratório do CERBIO.

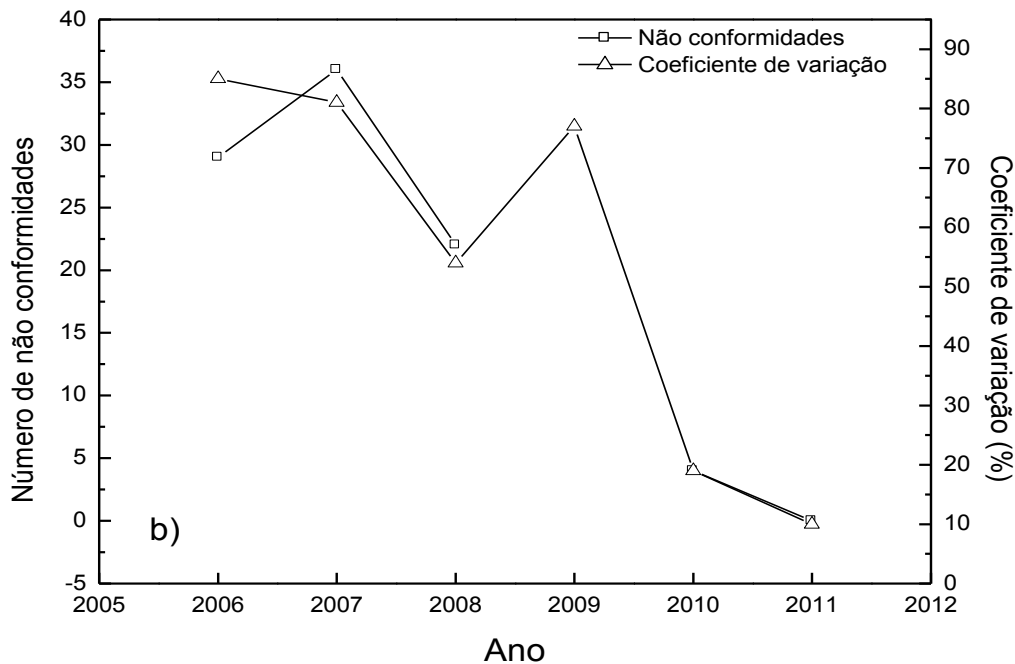


Figura 14 Resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação do biodiesel, efetuados no CERBIO entre 2006 e 2011, em relação ao número de conformidades e ao coeficiente de variação das medidas efetuadas.

Um projeto desenvolvido pelo CERBIO em parceria com a Volkswagen do Brasil, entre 2002 e 2010, envolveu o uso de uma mistura B20 em um veículo Golf equipado com motor diesel, sendo completados mais de 160 mil km com tal mistura. O biodiesel utilizado era um éster etílico de óleo de soja, de baixa estabilidade à oxidação, ao qual não foi adicionado qualquer antioxidante sintético e isto não afetou o desempenho ou a durabilidade do motor durante o período de teste. Na verdade, um efeito previsível para um biodiesel com elevado grau de oxidação seria a formação de borras, o que afetaria o desempenho do filtro de combustível mas não causaria problema mecânico no motor.

5.2.13 Ponto de entupimento de filtro a frio

Nas Resoluções ANP 42/04 e 07/08, este parâmetro era referenciado aos limites constantes da Portaria ANP 310/2001 e de legislações subsequentes para o

óleo diesel, as quais estabelecem valores de acordo com a região do país e a época do ano. No entanto, na revisão da Resolução ANP 07/08, atualmente em discussão, pretende-se definir limites especificamente para o biodiesel a ser adicionado ao diesel convencional. A Figura 14, elaborado a partir dos dados do Anexo 4, ilustra os resultados das determinações de CFPP efetuadas no CERBIO entre 2006 e 2011.

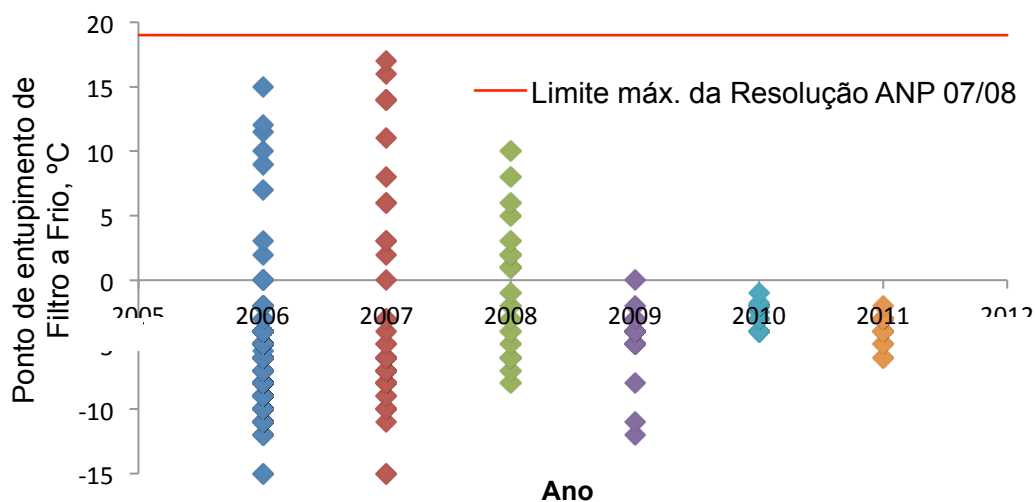


Figura 15 Resultados das análises de ponto de entupimento realizados no período de 2006 a 2011 no laboratório do CERBIO

De acordo com a Resolução ANP 7/2008, o valor máximo aceito para o CFPP é de 19°C. Assim, a comparação dos resultados da Figura 10 com tal máximo mostra que todas as amostras avaliadas estão conformes. Tal resultado é igualmente encontrado nos dados estatístico da ANP do Anexo 5.

Na proposta de revisão da Resolução ANP 07/08, que esteve em consulta pública em fevereiro de 2012, o ensaio em questão passaria a ter novos limites, de acordo com uma tabela que determina o ponto de entupimento em diferentes regiões e em diferentes épocas do ano (Tabela 55).

Tabela 55 Limites proposto pela ANP para o ponto de entupimento na revisão da Resolução ANP 07/08

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

Analisando esta proposta frente às médias dos resultados da ANP (Tabela 56), percebe-se que o ponto de entupimento passará a ter uma maior relevância na caracterização do biodiesel, podendo limitar o uso extensivo de algumas matérias-primas como o sebo bovino ou restringir o uso de outras em algumas regiões em determinadas épocas do ano, como é o caso do biodiesel de palma (que não poderia ser utilizado nos meses de maio a setembro) e o biodiesel de girassol (que também não poderia ser utilizado nesta época, porém apenas na região sul e sudeste).

Tabela 56 Valores médios de ponto de entupimento de filtro a frio, de acordo com estatísticas da ANP de 2008 a 2011 (Anexo 5).

Tipo de Biodiesel	Ponto de Entupimento de filtro a frio °C				Média
Sebo	15,5	14,2	14,2	13,0	14,2
Misturas	-0,2	0,7	0,5	2,3	0,8
Algodão	6,4	3,4	0,5	1,0	2,8
Girassol	7,0	9,0	----	----	8,0
Palma	13,5	12,0	13,6	----	13,0
Soja	-2,9	-5,3	-4,0	-3,4	-3,9

5.2.14 Número de Cetano

A Resolução ANP 7/08 não estabelece limites para o número de cetano do biodiesel produzido no país e somente indica o registro do valor desse parâmetro. Tal procedimento deve ser mantido na proposta de especificação atualmente em estudo, que deve suceder a RANP 7/08. A Tabela 57 mostra os valores médios do número de cetano do biodiesel produzido e comercializado no Brasil em 2010 e 2011, extraídos das estatísticas da ANP, contendo resultados analíticos obtidos pelos fabricantes nacionais.

Tabela 57. Valores médios de número de cetano do período 2010-2011 de acordo com a ANP. (Anexo 05).

Matéria –prima	2010	2011	Valor médio por matéria-prima
Sebo	59,1	62,5	60,8
Misturas	51,3	51,7	51,5
Algodão	52,5	52,5	52,5
Palma	62,0	-----	----
Soja	49,7	47,4	48,5
Óleo de fritura	60,0	-----	----
Valor médio	54,5	53,5	

Os valores médios do número de cetano nos anos 2010 e 2011 (Tabela 57) estão, na sua maioria, acima dos limites mínimos admitidos para o diesel rodoviário, modalidades S10, S50, S500 e S1800, que são 48, 46, 42 e 42, respectivamente, conforme a Resolução ANP 65/11.

A Tabela 58 apresenta uma estimativa do número de cetano (NC) de misturas B5 preparadas com diesel S10, S50, S500, S1800 e os biodieseis descritos na Tabela 61. O cálculo das estimativas foi efetuado de acordo com a equação:

$$NC_{B5} = \frac{(NC_{DIESEL} \cdot 95) + (NC_{BIODIESEL} \cdot 5)}{100}$$

na qual

NC_{B5} = Número de cetano estimado da mistura B5;

NC_{DIESEL} = Número de cetano do diesel;

$NC_{BIODIESEL}$ = Número de cetano do biodiesel

Tabela 58. Estimativas do NC de misturas B5 com diesel S10, S50, S500 e S1800

Biodiesel	Óleo Diesel*		
	S10	S50	S500 e S1800
Soja	48,6	46,7	42,9
Misturas	48,2	46,3	42,5
Algodão	48,2	46,3	42,5
Palma	48,7	46,8	43,0
Óleo de fritura	48,0	46,1	42,3

* RANP 65/11 - S10 mín. 48; S50 mín. 46; S500 e S1800 mín. 42

De modo geral, o biodiesel preparado com matérias-primas comuns apresenta um número de cetano superior ao do diesel fóssil e este parâmetro não é crítico para a qualidade do biodiesel. Entretanto, seu valor mais elevado constitui uma importante vantagem no que diz respeito à redução das emissões e ao desempenho dos motores alimentados com tal combustível, já que apresentam funcionamento mais silencioso e suave.

5.2.15 Teor de Enxofre

As matérias-primas mais utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel, a exemplo do óleo de soja e do sebo bovino, são livres ou apresentam apenas traços de enxofre. As estatísticas da ANP entre 2008 e 2011 (vide Anexo 5), contendo resultados analíticos obtidos pelos fabricantes nacionais de biodiesel e enviados para a Agência no cumprimento da legislação vigente, ilustrar a qualidade do produto no que diz respeito à presença de compostos de enxofre ao longo deste período. Os valores médios associados a estes dados encontram-se fornecidos na Tabela 59.

A observado os valores da tabela mostra que, no período 2008-2011, o biodiesel produzido no Brasil apresentou teores de enxofre conforme o limite máximo estabelecido pela legislação, apesar da grande amplitude dos valores médios (menor valor $1,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ e maior valor $25,2 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Tabela 59. Valores médios do teor de enxofre (mg.kg^{-1}) de acordo com as estatísticas da ANP de 2008-2011 (Anexo 05)

Matéria - prima	2008	2009	2010	2011	Valor médio por matéria-prima
Sebo	1,4	7,75	5,67	3,72	4,64
Misturas	8,5	3,94	6,50	5,09	6,01
Algodão	4,4	4,80	3,01	3,18	3,85
Girassol	12,0	25,20	-----	-----	18,6
Palma	13,4	8,28	11,45	-----	11,0
Soja	9,6	2,51	2,16	2,03	4,07
Óleo de fritura	-----	-----	3,70	-----	----
Valor médio anual	11,5	8,7	5,8	3,5	

Obs.: Limite RANP 07/08 - máx. 50 mg.kg^{-1}

Tais resultados também demonstram que o biodiesel originado das principais matérias-primas empregadas no país pode ser adicionado às diferentes modalidades de diesel, como o S1800, S500 S50 e S10, de modo que a mistura B5 atenda plenamente o limite máximo de enxofre da Resolução ANP 65/11. Porém, para misturas com o diesel S10, o biodiesel de girassol não poderia ser adicionado, visto que seu elevado teor de enxofre poderia ultrapassar o limite máximo desse elemento na mistura final.

Embora ausente ou presente em níveis de traço nos óleos vegetais comuns e gorduras comumente usados pela indústria de biodiesel, o ensaio de enxofre no produto é importante no sentido de identificar contaminações residuais originadas do processo de produção ou material protéico, garantindo desta forma a qualidade final do combustível.

5.2.16 Índice de iodo

O índice de iodo (NI), desde o primeiro conjunto de especificações brasileiras para o biodiesel da Portaria ANP 255/03 até a atual Resolução ANP 07/08, não tem limites estabelecidos, mas apenas a recomendação de registro do valor obtido experimentalmente. A norma ASTM 6751 não inclui o NI entre os parâmetros de qualidade do biodiesel e a norma EN14214 estabelece o valor máximo de 120 gl_2 por 100g de amostra, já que a principal matéria-prima utilizada na Europa é o óleo de colza, com NI entre 100 e 120. Fabricantes de motores argumentam ainda que biocombustíveis com elevados NI tendem a polimerizar e formar depósitos em bicos injetores, pistões e anéis (HOßMEHL, HEINRICH, 1997).

No período de 2006 a 2011 131 ensaios de índice de iodo foram realizados no CERBIO. Grande parte das amostras de biodiesel avaliadas foram preparadas com óleo de soja. A Tabela 60 apresenta os valores médios do conjunto de resultados para o período considerado e a Figura 15 mostra uma representação gráfica da distribuição dos resultados individuais de índice de iodo no período considerado.

Os baixos valores de NI observados entre 2006 e 2008 correspondem a amostras de biodiesel preparadas com sebo bovino e gordura de frango, os quais afetaram os valores médios da Tabela 60. As amostras avaliadas de 2009 a 2011 são exclusivamente derivadas do óleo de soja.

Tabela 60. Resultados dos ensaios de índice de iodo efetuados CERBIO entre 2006 e 2011.

Ano	Valor médio ($\text{gl}_2/100\text{g}$)	Amplitude de valores	
		Menor valor	Maior valor
2006	106,9	37	133
2007	105,1	42	144
2008	103,2	67	129
2009	125,7	117	131
2010	127,7	121	141
2011	128,4	119	131

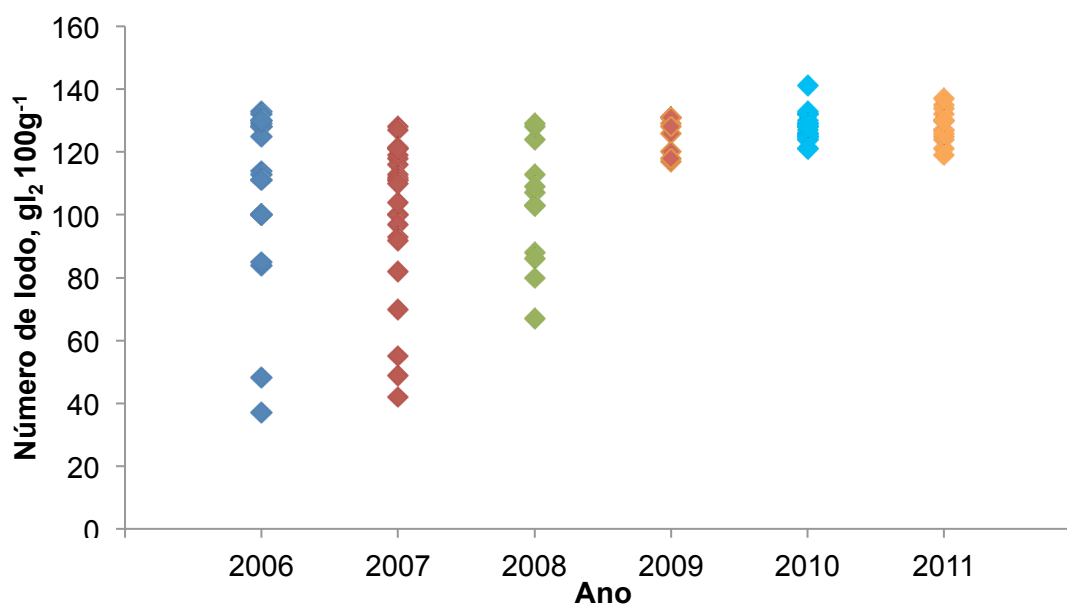


Figura 16 Representação gráfica da distribuição dos resultados individuais de índice de iodo entre 2006 e 2011.

O índice de iodo não é um parâmetro relevante para a qualidade do biodiesel, mas a limitação do seu valor, a exemplo do limite imposto pela norma europeia, pode

excluir matérias-primas com potencial para a produção de biodiesel. É o caso dos óleos de soja e girassol, cujos ésteres não atenderiam a especificação, a não ser pela adição de outros ésteres adequados. Assim, no caso específico da indústria nacional de biodiesel, a restrição ao índice de iodo não é interessante dada a ampla variedade de matérias primas que o país já utiliza na produção de biodiesel e que tem uma grande variação deste parâmetro o qual pode ser verificado na tabela RR . Também matérias primas que podem futuramente abastecer as usinas, uma vez atingida uma produção com economia de escala.

Tabela 61 Valores médios do Índice de Iodo ($\text{gl}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$) de acordo com as estatísticas da ANP de 2010 e 2011 (Anexo 05)

Matérias-primas	Índice de iodo, $\text{gl}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$	
	2010	2011
Sebo	47,1	45,4
Misturas	117,7	114,2
Algodão	120,5	122,0
Óleo Fritura	92,3	-----
Palma	54,0	-----
Soja	127,4	125,5

5.3 Proposta de uma Especificação para o Biodiesel Produzido no Brasil

Com base no discutido anteriormente, verificou-se que vários parâmetros atualmente utilizados para a avaliação da qualidade do biodiesel produzido no Brasil, não são efetivamente críticos e não apresentam impactos significativos na qualidade do produto final ou no desempenho de motores e sistemas de injeção. Outros, entretanto, podem influenciar a operacionalidade e as emissões de poluentes dos motores do ciclo diesel. Desta forma, as especificações que definem a qualidade do biodiesel têm sido discutidas não somente no país, mas também mundialmente.

Prova dessa afirmação, são as alterações que as normas norte-americana e européia têm sofrido ao longo dos últimos anos em parâmetros e limites, assim como as alterações que estão sendo propostas na Resolução ANP 7/2008. Neste cenário, este trabalho apresenta igualmente uma contribuição ao controle da qualidade do biodiesel brasileiro, de modo que tal controle atenda os interesses de produtores de biodiesel e fabricantes de motores e sistemas de injeção e ao consumidor final. Em adição, um conjunto de especificações criticamente elaborado pode reduzir o número de ensaios e igualmente reduzir os custos das análises de certificação beneficiando pequenos produtores e laboratórios por terem um custo menor de operação e de manutenção. Tal contribuição é apresentada na Tabela 61.

O custo médio para uma análise completa do biodiesel é de aproximadamente três mil reais (R\$ 3.000,00). No entanto, considerando a exclusão dos ensaios de índice de iodo e de número de cetano, que têm que ser realizados a cada trimestre civil ou quando, neste período, houver mudança do tipo de matéria-prima empregada no processo de produção (vide nota 7 da Resolução ANP 07/08), o preço diminui para dois mil e quinhentos reais (R\$ 2.500,00).

A ANP, através do artigo 17 da Resolução ANP N° 46/11, define que, a partir de 01 de janeiro de 2013, todos os laboratórios que analisam biodiesel deverão ser acreditados junto ao INMETRO nos ensaios a serem cadastrados, de acordo com a norma NBR ISO IEC 17025. Isto implicaria em um custo maior nas análises. No CERBIO, o processo de certificação de 5 ensaios no INMETRO custou nove mil reais (R\$ 9.000,00), além do valor pago pela manutenção da certificação. O custo da certificação envolve também o uso de “padrões” materiais de referência certificados, produtos que na grande maioria são importados e de custos elevados.

Outra forma de redução de custos é o desenvolvimento de métodos que possam ser aplicados na análise do produto. Os ensaios mais caros, que correspondem a 70% do custo da análise, são o número de cetano e a análise por

cromatografia para determinação dos teores de mono di e triacilglicerídeos, glicerina livre, glicerina total, álcool e ésteres totais.

Ramadhas e colaboradores (2006), demonstraram que é possível calcular o número de cetano através de uma relação com o perfil dos ácidos graxos que compõe o produto. Assim, mesmo que seja necessária a determinação do perfil de ácidos graxos da amostra, o custo por análise é menor que a realização do teste de número de cetano. Outro fator é o custo do equipamento para realização do ensaio de número de cetano o qual é mais caro que o cromatógrafo utilizado na análise do perfil de ácidos graxos.

Prados e colaboradores (2011), desenvolveram um procedimento analítico para determinação simultânea de ésteres totais, mono, di e triacilglicerídeos e glicerol livre e total em biodiesel metílico ou etílico por cromatografia a gás. As principais vantagens descrita pelo autor estão na unificação dos parâmetros (o que não é possível nos métodos oficiais), um tempo menor de análise (cerca de 25 minutos), uma maior coerência entre o teor de glicerina total e o teor de ésteres totais, a separação adequada de monoacilglicerídeos e a possibilidade de uso tanto na análise de biodiesel metílico como do etílico.

Tabela 62. Especificação proposta em comparação a Resolução ANP 07/08.

Parâmetros	Resolução ANP07/08	Limites propostos	Justificativa
Aspecto	LII	LII	Ensaio de rápida execução no qual, qualquer alteração do produto pode ser identificada visualmente.
Massa específica a 20° C, kg m ⁻³	850 – 900	Excluir	Estes ensaios influenciam muito pouco na qualidade do biodiesel, pois amostras que reprovam em outros ensaios, não teriam problemas em atender os limites destes parâmetros, o que não acontece quando um biodiesel atende este parâmetros pode não atender em outros.
Viscosidade Cinemática a 40°C, mm ² s ⁻¹	3,0 – 6,0	Excluir	E nos casos em que o biodiesel reprova nestes ensaios é porque o produto está totalmente comprometido.
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	Máx. 1	Excluir	Os resultados de corrosividade ao cobre não são maiores que o grau 1 pela ausência ou teores muito baixos de enxofre. As amostras corrosivas são amostras que apresentam problemas nos testes de água e acidez, ensaios de maior relevância para qualidade do biodiesel.
Resíduo de carbono, % massa	Máx. 0,05	Excluir	Amostras que atendem os ensaios de cromatografia (glicerina, resíduos de mono, di e triacilglicerídeos) não vão apresentar resultados maiores que o especificado. A EN 14214 retirou este teste da especificação
Índice de Iodo, gl ₂ 100g ⁻¹	Anotar	Excluir	É característico de cada óleo vegetal e sua limitação pode excluir algumas matérias-primas para a produção de biodiesel Segundo Mittelbach (1996), é mais adequado limitar o teor de ácidos graxos insaturados do que o índice de iodo.
Enxofre total, mg kg ⁻¹	Máx 50	Máx. 10	A experiência mostra que os óleos vegetais, particularmente o de soja, não apresentam enxofre em suas composições químicas ou quando presente, este elemento encontra-se em um teor de uma ordem de grandeza menor do que o máximo atualmente aceito e o limite de 10 mg kg ⁻¹ , está relacionado ao diesel S10.
Número de acidez, mg KOH g ⁻¹	Máx. 0,50	Máx. 0,50	O controle da acidez evita problemas de corrosão e a degradação do produto.

Continuação da Tabela 61

Parâmetros	Resolução ANP07/08	Limites propostos	Justificativa
Teor de Água, mg kg ⁻¹	Máx. 500	Máx. 350	Na proposta da ANP de alterações na RANP 07/08, o máximo aceitável passaria a 200 mg.kg ⁻¹ , a partir de janeiro de 2013. Entretanto, os produtores não teriam como atender este limite com a atual tecnologia de processamento e garantir este teor entre a usina e as distribuidoras, uma redução para 350 mg.kg ⁻¹ a partir de junho de 2013 poderia facilmente ser atendida pelos produtores vistos os resultados da tabelas 36 e 37. Tendo em vista que o teor máximo mesmo que passe a ser maior no biodiesel o impacto no teor de água na mistura final seria muito pequeno.
Contaminação Total, mg kg ⁻¹	Máx. 24	Máx. 24	Este ensaio pode não apenas detectar problemas de contaminação no processo de produção, como também no armazenamento. Assim, o ensaio deveria ser realizado também nas empresas distribuidoras, pelo menos uma vez por mês, para avaliar a formação de depósitos de sujeira nos tanques de armazenamento.
Ponto de Fulgor, °C	Mín. 100	Mín. 100	A manutenção do limite mínimo já adotado para o PF é importante sob o aspecto de segurança do manuseio e transporte do biodiesel. Manter O teor máximo de álcool também deve ser mantido pois conforme a Resolução 07/08, se o resultado do ponto de fulgor for igual ou superior a 130 °C, não há necessidade da realização do ensaio de teor de álcool, o que evita um custo desnecessário.
Metanol ou Etanol, % massa	Máx. 0,20	Máx. 0,20	
Cinzas sulfatadas, % massa	Máx. 0,020	excluir	Amostras que atendem os itens dos metais e fósforo também atenderão as especificações para o teste de cinzas. Controlar níveis de outros metais que não são contemplados nas resoluções como ferro alumínio podem ser mais representativos que o ensaio de cinzas sulfatadas.
Sódio + Potássio, mg.kg ⁻¹	Máx. 5	Máx. 5	As usinas produtoras de biodiesel estão atendendo a estes limites.
Cálcio + Magnésio, mg.kg ⁻¹	Máx. 5	Máx. 5	

Continuação da Tabela 61

Parâmetros	Resolução ANP07/08	Limites propostos	Justificativa
Fósforo, mg.kg ⁻¹	Máx. 10	Máx. 5	Um teor menor de fósforo atenderia as solicitações da indústria de veículos a diesel, devido ao fato do fósforo afetar os catalisadores veiculares e ser acumulativo. Em adição, a especificação nacional estaria mais próxima de um alinhamento com a norma Européia que limita o fósforo em 4 mg kg ⁻¹ .
Número de Cetano	anotar	Mín.45	Definir um limite para este ensaio evitaria que uma mistura com diesel, principalmente com o S10, tenha um número de cetano menor do que especificado na Resolução ANP 65/11, a qual estabelece um número de cetano de no mínimo 48 para aquele tipo de diesel.
Estabilidade à oxidação a 110°C, h	Mín.6,0	Mín. 6,0	Para estabilidade o correto era ter dois limites um para os produtores de mín. 8h para os distribuidores mim. De 6h.
Ponto de entupimento de filtro a frio, °C	19	Tabela 62	Como a segunda matéria-prima mais importante é o sebo, o qual corresponde em média a 20% do biodiesel produzido no Brasil, a proposta atual propõe uma alteração naTabela 56. A diferença está na temperatura máxima, que passaria de 14°C para 15 °C conforme a Tabela 62.
Teor de éster, % massa	Mín. 96,5	Mín. 96,5	Quanto maior o teor de éster melhor a qualidade do biodiesel
Glicerol livre, % massa	Máx. 0,02	Máx. 0,020	A adição de mais uma casa decimal evitaria que amostras que apresentem teores acima de 0,020 possam se aprovadas quando da apresentação do resultado final.
Glicerol total, % massa	Máx. 0,25	Máx. 0,25	Deverá ser mantido na norma.
Monoacilglicerídeos, % massa	Anotar	Máx. 0,80	A nova especificação da ANP e que está sendo discutida sugere valores para o teor destes contaminantes do biodiesel de certa forma é uma harmonização da Resolução da ANP com a norma EN 14214.
Diacilglicerídeos, % massa	Anotar	Máx. 0,20	
Triacilglicerídeos, % massa	Anotar	Máx. 0,20	

Tabela 63. Proposta para especificação do 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	15	15	15	12	8	8	8	8	8	12	15	15
GO/DF - MT - ES - RJ	15	15	15	15	10	10	10	10	10	15	15	15
PR - SC – RS	15	15	15	10	5	5	5	5	5	10	15	15

6 CONCLUSÃO

- As especificações de qualidade para o biodiesel produzido no país ainda carecem de ajustes, de modo a atender o grau de qualidade exigido pelos consumidores, bem como os interesses de produtores e fabricantes de motores e sistemas de injeção de combustível;

- O biodiesel nacional, ao longo do tempo, tem melhorado a sua qualidade, o que corresponde à melhoria dos processos produtivos e maior restrição em alguns parâmetros de qualidade;

- Os parâmetros ora adotados para a avaliação da conformidade do biodiesel aos padrões adequados de qualidade podem ter seu número reduzido, bem como os limites atualmente praticados podem ser ajustados sem colocar em risco a qualidade do produto e o desempenho de motores

- Os ensaios realizados em uma amostra são para garantir que tenha uma uniformidade no produto em que o motor funcione com combustíveis produzidos em regiões, matérias-primas e processos diferentes.

- A introdução de técnicas ou limites de outros países na Resolução brasileira pode não representar a real necessidade ou qualidade do biodiesel produzido no Brasil.

- A opção por uma Resolução com uma quantidade menor de ensaios significaria um custo menor de análise do produto e na manutenção da acreditação do laboratório junto ao INMETRO.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- .Grupo De Trabalho Interministerial – Biodiesel. Subgrupo Capacidade De Produção Do Biodiesel. Coordenador: MAPA. Participantes: MDA, MI e MMA. Relatório Final, Anexo III. <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/anexo3.pdf>>. Acesso em 12 de junho 2010.
- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP Portaria 240 de 25 de agosto de 2003. Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil, Imprensa Nacional, Ano CXL Nº - 165, Brasília - DF, quarta-feira, 27 de agosto de 2003 secção 1, p. 66.
- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP Portaria 255 de 15 de setembro de 2003. Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil, Imprensa Nacional. Ano CXL Nº - 179, Brasília - DF, quarta-feira, 16 de setembro de 2003 secção 1, p. 107 e 108.
- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP Resolução 42 de 24 de novembro de 2004. Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil, Imprensa Nacional. Ano CXLI Nº - 236, Brasília - DF, 09 de dezembro de 2004 secção 1, p. 53 a 59.
- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP Resolução 07 de 19 de março de 2008. Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil, Imprensa Nacional. Ano CXLV Nº - 55, Brasília - DF, 20 de março de 2008 secção 1, p. 37 e 38.
- Allen, C.A.W.; Watts, K. C.; Ackman , R. G.; Pegg, M. J;. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. **Fuel**, v. 78, p. 1319-1326, 1999.
- Alptekin E.; Canakci , M.; Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends, **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623-2630, 2008.
- Amais; R. S.; Garcia, E. E.; Monteiro, M. R.; Nogueira, A. R. A.; Nobrega, J. A.; Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry, **Microchemical Journal**, v. 96, p. 146-150, 2010.
- Atadashi, I.M. Aroua, M.K. Abdul Aziz, A.; High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1999-2008, 2010.

- Barros, A. I.; de Oliveira, A. P.; de Magalhães, M. R. L.; Villa, R. D.; Determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry, with dissolution in ethanol as a single sample preparation step, **Fuel**, V 8. 2011.
- Brasil, Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil, Imprensa Nacional. Ano CXLII nº 10 Brasília - DF, 14 de janeiro de 2005, secção 1, p. 8 e 9.
- Černoch, M.; Hájek, M.; Skopal, F.; Relationships among flash point, carbon residue, viscosity and some impurities in biodiesel after ethanolysis of rapeseed oil. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7397-7401, 2010.
- Costa, B. J.; Oliveira, S. M. M. Produção de Biodiesel – Dossiê Técnico. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. 2006. 26p
- de Caland, L. B.; Silveira, E. L. C.; Tubino, M.; Determination of Sodium, Potassium, Calcium and Magnesium Cations in Biodiesel by Ion Chromatography, **Analytica Chimica Acta**, v. 718, p. 116-120, 2012
- de Souza, R. M.; Leocádio, L. G.; da Silveira, C. L. P.; ICP OES Simultaneous Determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in Biodiesel by Axial and Radial Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, p. 1615-1622, 2008.
- Dunn, R. O.; Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel, Progress in **Energy and Combustion Science**, v 35, p. 481-489, 2009.
- Fazal, M. A.; Haseeb, A. S. M. A.; Masjuki, H. H.; Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1314-1324, 2010.
- Gerpen, J. V.; Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.
- Gerpen, J. V.; Shanks, B.; Pruszko, R.; Clements, P. D.; Knothe, G. Biodiesel Production Technology. August 2002–January 2004. **National Renewable Energy Laboratory**, p. 110, 2004.
- Hoekman S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan M.; Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143-169, 2012.
- Hoekman, S. K.; Gertler A, Broch A, Robbins C. Investigation of biodistillates as potential blendstocks for transportation fuels. Report no. CRC AVFL-17. <

http://www.dri.edu/images/stories/editors/receditor/CRC_Report_No_AVFL-17_June_2009_f.pdf > Acessado em 12 de junho de 2011 .

- Kaul, S.; Saxena, R.C.; Kumar, Ajay; Negi, M.S.; Bhatnagar, A.K.; Goyal, H.B.; Gupta, A.K. Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 303-307, 2007.
- Knothe, G.; Steidley, K. R.; Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. **Fuel**, v. 86, p 2560-2567, 2007.
- Knothe, G.; Steidley, K. R.; Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components, **Fuel**, v, 84, p. 1059-1065, 2005.
- Knothe, G: Some aspects of biodiesel oxidative stability, **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669-677, 2007.
- Lapuerta, M.; Rodríguez-Fernández J; de Mora, E. F.; Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. **Energy Policy**, v 37, p. 4337-4344, 2009.
- Leung, D. Y. C.; Koo, B. C. P.; Guo ,Y.; Degradation of biodiesel under different storage conditions, **Bioresource Technology**, v 97, p. 250-256, 2006.
- Lira, L. F. B; dos Santos, D. C. M. B.; Guida, M. A. B.; Stragevitch, L.; Korn, M. G. A.; Pimentel, M. F.; Paim A. P. S., Determination of phosphorus in biodiesel using FIA with spectrophotometric detection, **Fuel**, v 90, p. 3254-3258, 2011.
- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química. Nova**, v.32, p. 1596-1608. 2009
- Lyra, F. H.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Pessoa ,H. M.; de Castro E. V.; Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) using microemulsion as sample preparation. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 180-185, 2010.
- MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. Desenvolvimento Tecnológico do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Apresentação efetuada para o Comitê Executivo Interministerial do Biodiesel da Casa Civil da Presidência da República em 30-5-2011, Palácio do Planalto, Brasília, DF.
- Meher, L. C.; Vidya Sagar, D. Naik, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification review, Renewable and Sustainable. **Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

- Mittelbach, M, Remschmidt, C. Biodiesel The Comprehensive Handbook, 2nd Ed. Boersedruck Ges.m.b. H, Vienne, 2005
- Monteiro M. R. Ambrozín A. R.P. Liao L. M. Ferreira A. G, Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, **Talanta**, v. 77, p. 593-605, 2008.
- Nascimento, R. S. V.; Soares, V. L. P.; Albinante, S.; Barreto, L.R.; Effect of ester-additives on the crystallization temperature of methyl hexadecanoate. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 79 , p. 249-254, 2005.
- Oliveira, A. P.; Villa, R. D.; Antunes, K. C. P.; Magalhães A.; Edinaldo Silva, C.; Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation, **Fuel**, v. 88, p. 764-766, 2009.
- Prados, C. P., Daniela Rezende, R., Batista L. R., Alves M. I.R., Antoniosi Filho N. R., Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel, **Fuel**, v. 96, p. 476-481, 2011.
- Quintella, C. M. Teixeira, L. S. G. Korn, M. G. A Neto, P. R. C. Torres, E. A. Castro M. P. e Jesus C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I, **Química. Nova**, Volume. 32, p. 793-808, 2009.
- Ramadhas, A.S., Jayaraj S, Muraleedharan C, Padmakumari K.; Artificial neural networks used for the prediction of the cetane number of biodiesel, **Renewable Energy**, v. 31, 2006.
- Ramos, M. J.; Fernández, C. M.; Casas, A. Rodríguez L.; Pérez, Á.; Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 261-268 2009.
- Refaat, A. A.; Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 6, p. 677-694, 2009.
- Fernando S.; Karra, P; Hernandez, R.; Jha S. K.; Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. **Energy**, v. 32, p. 844-851, 2007.
- Saraf S.; Thomas B.; Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p. 360-364, 2007.

- Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N. P.; Sarin, R.; Malhotra, R. K.; Kundu, K.; Effect of blends of Palm-Jatropha-Pongamia biodiesels on cloud point and pour point. **Energy**, v.78, p 534-540, 2009.
- Schober, S.; Seidl, I.; Mittelbach, M.; Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, p. 309–314, 2006.
- Singh, S.P.; Singh, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200–216, 2010.
- Tang, H.; Abunasser, N.; Wang, A.; Clark, B. R.; Wadumesthrige, K.; Zeng, S.; Kim, M.; Salley, S. O.; Hirschlieb, G.; Wilson, J.; Simon Ng, K. Y.; Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations. **Fuel**, v. 87, p. 2951-2955, 2008.
- Tate M.; Garpen J.; The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v 77, p. 115–119, 2000
- Tate, R. E.; Watts, K. C.; Allen, C. A. W.; Wilkie, K. I.; The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300;°C. **Fuel**, v. 85, p. 1004-1009, 2006.
- Tesfa B, Mishra, R. Gu, F. Powles, F. Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. **Renewable Energy**, v.35, p. 2752-2760, 2010.
- From the Worldwide Fuel Charter Committee, Biodiesel Guidelines, 2009, <http://www.autoalliance.org/files/B100_Guideline.pdf> Acessado em 15 de junho de 2011
- White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards Tripartite Task Force Brazil, European Union & United States of America , 2007. www.anp.gov.br Acessado em 17 de margo de 2011.

8 ANEXOS

Anexo 01 Primeiras normas de qualidade para o biodiesel

			Áustria	Áustria	Alemanha
Padrão/ Standard		Unidade	ON C1190	ON C1191	DIN E 51606
data			1 Jan 1995	1 Jul 1997	Set 1997
aplicação			RME	FAME	FAME
Densidade	15°C	g/cm ³	0.87 - 0.89	0.85 - 0.89	0.875 - 0.90
Viscosidade Cinemática	20°C	mm ² /s	6.5 - 8.0		
	40°C	mm ² /s		3.5 - 5.0	3.5 - 5.0
Ponto de Fulgor		°C	≥100	≥100	≥110
	verão	°C	≤ 0	≤ 0	≤ 0
Ponto de entupimento	transição	°C	-	-	≤ -10
	inverno	°C	≤ -15	≤ -15	≤ -20
Enxofre Total		% massa	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.01
Resíduo de Carbono	100%	% massa	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.05
	10%	% massa	-	-	-
Cinzas Sulfatadas		% massa	≤ 0,02	≤ 0.02	≤ 0.03
teor de água		mg/kg	-	-	≤ 300
Contaminação total.		mg/kg	-	-	≤ 20
Água e sedimentos		% vol.	1)	1)	-
Corrosividade ao cobre	3h/50°C		-	-	1
Número de cetano		-	≥ 48	≥ 49	≥ 49
Número de Acidez		mgKOH/g	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.5
Estabilidade á oxidação.	IP 306	g/cm ³	--	--	--
Metanol		% massa	≤ 0.20	≤ 0.20	≤ 0.3
teor de ésteres		% massa	-	-	-
monogliceridio		% massa	-	-	≤ 0.8
Digliceridio		% massa	-	-	≤ 0.4
Trigliceridio		% masse	-	-	≤ 0.4
Glicerina Livre		% masse	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.02
Glicerina Total		% masse	≤ 0.04	≤ 0.24	≤ 0.25
Iodo				≤ 120 ²⁾	≤ 115
Fósforo		mg/kg	≤ 20	≤ 20	≤ 10
Metais alcalinos	Na, K	mg/kg	-	-	≤ 5

RME - Éster metílico de óleo de colza

FAME - Ésteres metílicos de ácidos graxos.

Requisitos adicionais: ÖNORM C1190 e 1191

1) Limpo, livre de água livre e materiais sólidos à temperatura ambiente

2) C: 18:03 ou mais ácidos graxos insaturados: ≤15% em massa

Anexo 02 comparação entre a ASTM e EN

Característica	ASTM D 6751	EN 14112
Cálcio + Magnésio mg/kg, máx.	5	5
Cinzas sulfatadas% massa, máx.	0,020	0,02
Contaminação Total mg/kg, máx.	-----	24
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	3	1
Destilação;95% vol. recuperado°C, máx	360	-----
Diacilglicerol% massa	-----	0,25
Enxofre total mg/kg, máx.	0,0015 0,05	10
Estabilidade à oxidação a 110°C h, mín.(2)	3	6
Fósforo mg/kg, máx.	0,001 ³⁾	4
Glicerol livre% massa, máx.	0,020	0,02
Glicerol total% massa, máx.	0,240	0,25
Número de acidez mg KOH/g, máx.	0,50	0,50
Índice de Iodo gI ₂ /100g	---	120
Massa específica a 15° C kg/m ³	---	860 – 900
Metanol ou Etanol% massa, máx.	0,2	0,20
Monoacilglicerol% massa	-----	0,80
Número de Cetano min.	47	51
Ponto de entupimento de filtro a frio °C, máx.	-----	obs 1)
Ponto de fulgor, mín °C.	93	101
Micro Resíduo de carbono% massa, máx.	0,050	0,30
Sódio + Potássio mg/kg, máx.	5	5
Teor de Água e Sedimentos% volume, máx.	0,050	----
Teor de Água mg/kg, máx.	-----	500
Teor de éster% massa, mín	-----	96,5
Ttriacilglicerol% massa	-----	0,20
Viscosidade Cinemática a 40°C mm ² /s	1,9 – 6,0	3,50 – 5,00
Destilação;90% vol. recuperado, °C máx	360	----
Ésteres Metílicos Poliinsaturados (≥ 4 Dupla ligações) % massa, máx.	-----	1
Éster Metílico do Ácido Linolénico % massa, máx	-----	12

Obs 01) Na EN14214/2008 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, o ponto de entupimento de filtro a frio pode variar dependendo do clima do país em temperado e clima ártico sendo seis para clima temperado e cinco para clima ártico e depende da época do ano.

Clima temperado

Propriedade	Unidade	Limite					
		Grau A	Grau b	Grau C	Grau D	Grau E	Grau F
CFPP	° Máx.	+5	0	-5	-10	-15	-20

Clima Ártico

Propriedade	Unidade	Limite				
		Classe a	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
CFPP	° Máx.	+5	0	-5	-10	-15

Anexo 03 Comparativo das especificações já publicadas no Brasil

CARACTERÍSTICA	Unidade	ANP N° 255	ANP N° 42	ANP N° 7
Aspecto	-	LII (1)	LII (1)	LII (1)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	N.A	Anotar	5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	0,020	0,020
Contaminação Total, máx.	mg/kg	N.A	Anotar	24
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	1	1
Destilação;95% vol. recuperado, máx	°C	360	360	
Diacilglicerol	% massa	0,25	Anotar	Anotar
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	Anotar	50
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	6	6
Fósforo, máx.	mg/kg	10	Anotar	10
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,38	0,38	0,25
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	0,80	0,50
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	Anotar	Anotar
Massa específica a 20° C	kg/m ³	Anotar	Anotar	850-900
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,50	0,5	0,20
Monoacilglicerol	% massa	1,00	Anotar	Anotar
Número de Cetano	-	45	Anotar	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Anotar		19
Ponto de fulgor, mín	°C	100	100,0	100,0
Resíduo de carbono	% massa	0,05	0,10	0,050
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10	10	5
Teor de Água e Sedimentos	% volume	0,050	0,050	
Teor de Água, máx.	mg/kg	N.A	Anotar	500
Teor de éster, mín	% massa	N.A	Anotar	96,5
Ttriacilglicerol	% massa	0,25	Anotar	Anotar
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	Anotar	Anotar	3,0-6,0

(1) LII – Límpido e isento de impurezas

Anexo 04 Resultados das análises de biodiesel Realizadas no CERBIO no período de 2006 a 2011

Anexo 04a Resultados das análises de biodiesel em 2006

Ensaio	Unidade	Limite	2006-01	2006-02	2006-03	2006-04	2006-05	2006-06	2006-07	2006-08	2006-09	2006-10
		Res. 42	Soja + mamona	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Nabo forrageiro	Nabo forrageiro
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	-----	-----	< 0,05	< 0,05	-----	-----	-----	2	0,2	-----
Água por Karl – Fischer:	mg/kg		-----	1136	-----	107	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	LII	LII	-----	-----	-----	LII.	LII.	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,02	-----	-----	0,004	0,012	-----	-----	-----	0,2	0,2	-----
Contaminação Total:	mg/kg	anotar	-----	-----	129	204	-----	-----	200	300	430	-----
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	-----	-----	1b	1b	-----	-----	-----	1b	-----	-----
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6	6,6	6,4	1,5	0,17	6,3	20	25,5	3	1,5	2
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Massa Específica a 20°C:	kg/m ³	Anotar	-----	883	875	881	-----	-----	-----	874	875	-----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,8	-----	0,16	0,19	0,2	-----	-----	-----	0,22	0,23	-----
Índice de iodo:	gl ₂ /100g	Anotar	-----	-----	129	128	-----	-----	128	100	100	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-11	-6	-2	-2	-6	-8	0	-2	-2	-6
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	-----	113,5	107,5	-----	-----	-----	39	46	-----
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Resíduo de Carbono:	% massa	0,1	-----	0,01	0,03	0,01	-----	-----	-----	0,24	0,27	-----
Temperatura: 90% do Vol. Rec. :	°C	360	295	-----	-----	-----	332	332	307	372	370	313
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	-----	4,27	4,04	4,04	-----	-----	-----	6,3	6,8	-----

Continuação do Anexo 04a

Ensaio	Unidade	Limite	2006-51	2006-52	2006-53	2006-54	2006-55	2006-56	2006-57	2006-58	2006-59	2006-60
		Res. 42	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	-----	-----	-----	-----	-----	< 0,05	-----	-----	-----	-----
Água por Karl – Fischer:	mg/kg		-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1034
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	-----	-----	-----	LII	-----	-----	-----	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	< 1,0	-----	-----	-----	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,02	-----	-----	-----	-----	-----	0,015	-----	-----	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	25	-----	-----	-----	-----
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6	6,37	6,1	6,2	6,4	6,8	1,7	6,35	6,7	6,7	6,7
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	< 2,0	-----	-----	-----	-----
Massa Específica a 20°C:	kg/m ³	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	887	-----	-----	-----	-----
Número de Acidez:	mgKoH/g	0,8	-----	-----	-----	-----	-----	0,14	-----	-----	-----	-----
Índice de iodo:	gl ₂ /100g	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	125	-----	-----	-----	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-8	-5	-9	-9	-5	-9	-7	-10	-8	-10
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	68,5	72,5	-----	-----	100	-----	-----	-----	-----
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	< 2,0	-----	-----	-----	-----
Resíduo de Carbono:	% massa	0,1	-----	-----	-----	-----	-----	0,11	-----	-----	-----	-----
Temperatura: 90% do Vol. Rec. :	°C	360	306	305	308	307	307	310	313	319	317	315
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	5,46	-----	-----	-----	-----

Continuação do Anexo 04a

Ensaio	Unidade	Limite	2006-81	2006-82	2006-83	2006-84	2006-85	2006-86	2006-87	2006-88	2006-89	2006-90
		Res. 42	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	-----	-----	-----	-----	< 0,05	-----	-----	-----	-----	-----
Água por Karl – Fischer:	mg/kg		954,8	881	985	1032	876	606	1027	1037	1024	768
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	< 1,0	-----	-----	-----	-----	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,02	-----	-----	-----	-----	0,014	-----	-----	-----	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6	7,48	6,87	6,68	6,87	6,4	6,03	6,81	6,56	6,75	6,3
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	< 2,0	-----	-----	-----	-----	-----
Massa Específica a 20°C:	kg/m ³	Anotar	-----	-----	-----	-----	882	-----	-----	-----	-----	-----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,8	-----	-----	-----	-----	0,18	-----	-----	-----	-----	-----
Índice de iodo:	gI ₂ /100g	Anotar	-----	-----	-----	-----	130	-----	-----	-----	-----	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-8	-10	-5	-9	-11	-12	-12	-9	-10	-11
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	-----	-----	-----	96	-----	-----	-----	-----	-----
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	< 2,0	-----	-----	-----	-----	-----
Resíduo de Carbono:	% massa	0,1	-----	-----	-----	-----	0,02	-----	-----	-----	-----	-----
Temperatura: 90% do Vol. Rec. :	°C	360	323	313	308	314	297	311	303	304	306	303
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	-----	-----	-----	-----	4,17	-----	-----	-----	-----	-----

Continuação do Anexo 04a

Ensaio	Unidade	Limite RANP. 42	2006-111	2006-112	2006-113	2006-114	2006-115	2006-116	2006-117	2006-118	2006-119	2006-120
			Algodão	Soja + mamona	Soja	Soja	algodão	Sebo	Soja	Soja + mamona	Soja	Soja
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	-----	-----	-----	-----	< 0,05	< 0,05	-----	-----	-----	-----
Água por Karl – Fischer:	mg/kg		-----	-----	1.410	1136	-----	-----	956	811	1059	1038
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	-----	-----	*	II	-----	-----	-----	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	5 (Mg) 16 (Ca)	< 1,0	-----	-----	-----	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,02	-----	-----	-----	-----	0,018	0,004	-----	-----	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	95	124	-----	-----	-----	-----	-----	-----	31	-----
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	-----	-----	-----	-----	1b	-----	-----	-----	-----	-----
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6	6,8	6,4	7,3	6,4	0,17	4,1	6,9	6,3	8,2	5,2
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	13	< 2,0	-----	-----	-----	-----
Massa Específica a 20°C:	kg/m ³	Anotar	-----	-----	-----	883	877	866	-----	-----	-----	-----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,8	-----	-----	-----	0,16	0,24	0,38	-----	-----	-----	-----
Índice de iodo:	gl ₂ /100g	Anotar	111	130	-----	-----	111	48	-----	-----	100	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	0	-6	-5	-4	-10	9	-8	-8	-10	-9
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	-----	-----	-----	110	-----	-----	-----	-----	-----
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	8 (Na)	2,5 (K)	-----	-----	-----	-----
Resíduo de Carbono:	% massa	0,1	-----	-----	-----	0,01	0,06	0,01	-----	-----	-----	-----
Temperatura: 90% do Vol. Rec.:	°C	360	304	301	312	300	347	320	297	301	326	322
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	-----	-----	-----	4,27	5	4,9	-----	-----	-----	-----

Anexo 04b. Resultados das análises de biodiesel em 2007

Ensaio	Unidade	Limite RANP. 42	2007-01	2007-02	2007-03	2007-04	2007-05	2007-06	2007-07	2007-08	2007-09	2007-10
			Soja	Soja	Soja	Óleo de fritura	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	< 0,05	0,05	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Água por Karl – Fischer:	mg/kg	-----	-----	-----	1084	1564	929	-----	890	-----	-----	-----
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Aspecto:	-----	LII	LII	*	-----	-----	*	-----	-----	-----	-----	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	2,0 Ca	-----	-----	-----	0,1	-----	-----	-----	-----	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,007	0,022	-----	-----	0,011	-----	-----	-----	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	252	-----	-----	-----	-----	-----
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	1b	1b	-----	-----	1a	-----	-----	-----	-----	-----
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6,0	1,2	0,6	6	6,7	0,17	6,8	4,3	6,7	6,2	6,6
ésteres	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	4,6	-----	-----	-----	-----	-----
Glicerina livre	% massa	0,02	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glicerina total	% massa	0,38	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	881	887	-----	-----	892	-----	-----	-----	-----	-----
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,10	0,03	0,25	-----	-----	0,16	-----	-----	-----	-----	-----
Monoacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,80	1,64	0,12	-----	-----	0,32	-----	-----	-----	-----	-----
Índice de iodo:	gI ₂ /100g	Anotar	118	111	-----	-----	116	-----	-----	-----	-----	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-3	0	-7	-10	-7	-8	-9	-11	-----	-----
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	80,2 (Na)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Temperatura; 90% do Vol. Rec.:	°C	360	300	360	301	308	-----	311	316	308	302	292
Triacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	4,2	6,68	-----	-----	6,3	-----	-----	-----	-----	-----

Continuação do Anexo 04b

Ensaio	Unidade	Limite RANP. 42	2007-21	2007-22	2007-23	2007-24	2007-25	2007-26	2007-27	2007-28	2007-29	2007-30
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Água por Karl – Fischer:	mg/kg		-----	-----	-----	-----	815	-----	-----	1135	-----	-----
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	-----	-----	-----	-----	LII	-----	-----	*
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,002	-----	-----	0,005
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	92
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	1b	1b	1b	1b	-----	-----	1b	-----	-----	1b
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6,0	6,8	0,4	8,1	5,8	6,5	14,9	6,3	6	6,5	5,3
ésteres	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glicerina livre	% massa	0,02	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glicerina total	% massa	0,38	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	873	-----	-----	884
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,05	-----	-----	0,02
Monoacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,80	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,31	-----	-----	0,77
Índice de iodo:	gl ₂ /100g	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	128	-----	-----	127
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-8	-5	-8	-6	-----	-----	-10	-----	-----	-10
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	-----	-----	-----	-----	-----	152	-----	-----	-----
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Temperatura; 90% do Vol. Rec.:	°C	360	-----	-----	-----	-----	303	307	309	308	306	308
Triacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	4,17	-----	-----	4,23

Continuação do Anexo 04b.

Ensaio	Unidade	Limite RANP. 42	2007-31	2007-32	2007-33	2007-34	2007-35	2007-36	2007-37	2007-38	2007-39	2007-40
			Algodão + sebo	Soja	Algodão	Gordura de frango	Gordura de frango	Soja	Soja + Sebo	Soja	Soja + algodão	Soja
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	< 0,05	-----	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-----	-----
Água por Karl – Fischer:	mg/kg		-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Aspecto:	-----	LII	LII	-----	LII	-----	-----	LII	LII	LII	-----	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	-----	-----	< 1,0	LQ<1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	-----	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,002	-----	0,01	0,01	0,026	0,002	0,29	0,002	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	-----	7,8	-----	-----	240	56,9	240	200	75
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	1b	-----	1b	1b	1b	2c	1a	2c	-----	-----
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6,0	5,7	4,5	4,5	1	0,2	1	5,1	1	6	8
ésteres	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	< 2,0	-----	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	-----	-----
Glicerina livre	% massa	0,02	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glicerina total	% massa	0,38	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	877	-----	883	-----	-----	885	898	885	-----	-----
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,10	0,05	-----	0,07	0,05	0,5	0,05	1,04	0,05	-----	-----
Monoacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,80	0,6	-----	0,06	0,26	0,49	0,35	0,5	0,35	-----	-----
Índice de iodo:	gl ₂ /100g	Anotar	70	-----	113	-----	-----	100	82	100	112	104
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	2	-9	3	6	14	-7	3	-7	-----	-----
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	-----	34 (Na)	-----	42,9 (Na) 5,5 (K)	2,5 (Na)	50(Na) 35,7 (K)	2,5 (Na)	-----	-----
Temperatura; 90% do Vol. Rec.:	°C	360	321	308	317	314	316	316	-----	316	-----	-----
Triacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	5,24	-----	4,56	-----	-----	4,18	6,88	4,18	-----	-----

Continuação do Anexo 04b.

Ensaio	Unidade	Limite RANP. 42	2007-41	2007-42	2007-43	2007-44	2007-45	2007-46	2007-47	2007-48	2007-49	2007-50
			Mamona	Mamona	Soja	Soja + Sebo	Soja + Sebo	Sebo	Sebo	Mamona	Mamona	Gordura de frango
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	-----	-----	< 0,05	-----	-----	-----	0,1	< 0,05	< 0,05	0,4
Água por Karl – Fischer:	mg/kg	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	LII	-----	-----	-----	-----	LII	LII	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	2,9 (Mg) 6,2 (Ca)	-----	< 1,0	-----	-----	-----	< 1,0	-----	-----	< 1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	-----	-----	0,001	-----	-----	-----	0,002	0,005	0,005	0,05
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	35,4	23,9	176	-----	-----	-----	230	18	33	-----
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	-----	-----	3a	-----	-----	-----	1b	1b	1b	3a
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6,0	-----	-----	2	-----	-----	-----	3	2,7	6,9	17,5
ésteres	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fósforo (P):	mg/kg	10	3,9	-----	< 2,0	-----	-----	-----	< 2,0	-----	-----	< 2,0
Glicerina livre	% massa	0,02	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glicerina total	% massa	0,38	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	-----	-----	882	-----	-----	-----	872,2	888	888	-----
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,10	-----	-----	0,01	0,05	0,08	0,01	0,02	0,03	0,03	0,15
Monoacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,80	-----	-----	3,06	-----	-----	-----	0,6	0,26	0,28	0,07
Índice de iodo:	gl ₂ /100g	Anotar	111	97	110	93	92	55	42	119	121,4	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-----	-----	-7	-----	-----	-----	16	-8	-8	-3
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	-----	170,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	-----	3,6 (Na)	-----	-----	-----	2 (Na)	-----	-----	172 (K) 8 (Na)
Temperatura; 90% do Vol. Rec.:	°C	360	-----	-----	320	331	347	321	289	306	315	312
Triacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	-----	-----	4,31	-----	-----	-----	4,972	4,936	4,887	-----

Continuação do Anexo 04b.

Ensaio	Unidade	Limite RANP. 42	2007-51	2007-52	2007-53	2007-54	2007-55	2007-56	2007-57	2007-58	2007-59	2007-60
			Gordura de frango	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	0,45	0,15	-----	0	0,8	-----	0,1	0,05	<0,05	<0,05
Água por Karl – Fischer:	mg/kg		-----	-----	981	-----	-----	8745	-----	-----	595	988
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Aspecto:	-----	LII	-----	*	-----	LII	-----	-----	-----	-----	LII	LII
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	< 1,0	7,9 (Mg) 85,1(Ca)	-----	4 (Ca)	-----	-----	1,0 (Ca) 1,0 (Mg)	-----	-----	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,05	0,032	-----	0,005	-----	-----	0,012	-----	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	64	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	3b	1b	1b	1b	1b	-----	1b	-----	-----	-----
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,22	0,31	0,52
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6,0	20,4	0,6	4,7	0,5	4,7	-----	1	-----	6,5	1,9
ésteres	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fósforo (P):	mg/kg	10	< 2,0	22,5	-----	-----	-----	-----	11	-----	-----	-----
Glicerina livre	% massa	0,02	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,003	0,01	0,005
Glicerina total	% massa	0,38	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,14	0,14	0,37
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	-----	881,5	882	877,6	875	871,2	882,8	-----	883,2	882,2
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,10	0,15	0,04	0,03	0,06	-----	0,08	0,02	-----	-----	-----
Monoacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,19	0,12	0,18
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,80	0,08	0,32	0,2	0,5	0,724	0,12	-----	0,313	0,3	0,294
Índice de iodo:	gl ₂ /100g	Anotar	-----	121	-----	121	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-4	-15	-----	-6	8	14	-15	-----	-----	-----
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	170	-----	128	-----	27	103	125,5	165	172
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	206 (K) 9 (Na)	13,9 (Na)	-----	-----	-----	-----	< 2,0	-----	-----	-----
Temperatura; 90% do Vol. Rec.:	°C	360	311	305	-----	312	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Triacilglicerol	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,56	1,24	3,53
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	-----	4,552	4,371	4,911	4,776	5,446	4,454	-----	4,151	4,225

Continuação do Anexo 04b.

Ensaio	Unidade	Limite RANP. 42	2007-61	2007-62	2007-63	2007-64	2007-65	2007-66	2007-67	2007-68	2007-69	2007-70
			Soja	Soja	Sebo	Sebo	Sebo	Soja	Soja	Soja	Soja	soja
Água e Sedimentos:	% volume	< 0,05	2,9	0,25	0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Água por Karl – Fischer:	mg/kg	-----	-----	-----	-----	885	-----	924	361,1	962,3	-----	-----
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,21	-----	-----	-----
Aspecto:	-----	LII	**	-----	**	LII	-----	LII	LII	LII	LII	LII
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	< 1,0	-----	-----	< 1,0	-----	< 1,0	< 1,0	-----	< 1,0	< 1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,07	0,001	0,006	0,001	-----	0,002	0,002	-----	0,003	0,01
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	21,5	-----	-----	-----	*obs02	55	-----	9	21
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50°C:	-----	1	1b	1b	1b	1b	-----	1b	1b	-----	1b	1a
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	1,34	0,55	0,18	0,13	0,46	0,13	0,53	0,09	----
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6,0	0,3	3,6	0,7	0,4	-----	0,5	11,6	5,5	2	4,4
ésteres	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Fósforo (P):	mg/kg	10	< 2,0	-----	-----	< 2,0	-----	< 2,0	< 2,0	-----	< 2,0	< 2,0
Glicerina livre	% massa	0,02	-----	1	0	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02	0	-----
Glicerina total	% massa	0,38	-----	0,68	0,41	0,15	0,13	0,3	0,14	0,39	0,13	----
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	890	-----	881,3	873,5	882,2	887	885	882	883	891
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,10	0,32	0,01	0,01	0	0,03	0,05	0,04	0,05	0	0,17
Monoacilglicerol	% massa	Anotar	-----	1,17	1,08	0,31	0,29	0,41	0,43	0,55	0,44	----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,80	0,227	0,558	0,256	0,306	0,26	0,5	0,437	0,536	0,36	0,266
Índice de iodo:	gl ₂ /100g	Anotar	144	126	-----	42	-----	126	126	130	126	128
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-6	-----	6	14	17	-6	-5	-----	-6	-6
Ponto de Fulgor:	°C	100	110,5	140	190	141	-----	157	122,5	124,5	146	70,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	2,9 (Na) 410 (K)	-----	< 2,0	< 2,0	5,5 (Na) 4,5 (K)	4,0 (Na)	< 2,0	-----	< 2,0	23 (Na)
Temperatura; 90% do Vol. Rec.:	°C	360	-----	316	309	311	-----	318	319	-----	299	obs3
Triacilglicerol	% massa	Anotar	-----	1,75	0,5	0,07	0,05	1,16	0,05	1,48	0,04	----
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm ² /s	Anotar	5,681	4,292	4,413	4,749	4,222	4,706	4,112	4,371	4,236	6,19

Anexo 04c. Resultados das Análise de biodiesel em 2008

Ensaio	Unidade	Limite RANP. 42	2008-01	2008-02	2008-03	2008-04	2008-05	2008-06	2008-07	2008-08	2008-09	2008-10
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Ficher:	mg/kg		-----	-----	-----	-----	-----	-----	885	860	924	929
Água e Sedimentos:	-----	< 0,05	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,19	0,21
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	<1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Corrosidade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,3	-----	0,22	0,2
Estabilidade à Oxidação a 110 °C:	h	6,0	7,1	5,9	6,8	8	7,8	6,9	2,8	5,5	3,4	6,1
Éster:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	89,5	91,2
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 2,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,01	-----	0,01	0,02
Glicerina Total:	% massa	0,38	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,28	-----	0,21	0,2
Massa Específica a 20 °C:	kg/m³	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	882,2	882,2	882,3	881,9
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,02	0,03	0,02	0,02
Monoglicerídeo:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,52	-----	0,34	0,38
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,80	0,313	0,3	0,294	0,282	0,291	0,2	0,22	0,26	0,237	0,03
Índice de iodo:	gl ₂ 100/g	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-5	-8	-----	-----
Ponto de Fulgor:	°C	100	125,5	135,5	135,5	130,5	123,5	143,5	121,5	132,5	101,5	108,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 2,0
Temperatura: 90% Vol. Rec.:	°C	360	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,87	-----	0,81	0,53
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm²/s	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	4,23	4,222	4,244	4,218

Continuação do Anexo 04c.

Ensaio	unidade	Limite RANP. 42	2008-11	2008-12	2008-13	2008-14	2008-15	2008-16	2008-17	2008-18	2008-19	2008-20
			Soja	Soja	Gordura de frango	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Ficher:	mg/kg		-----	-----	-----	-----	-----	-----	342	-----	-----	-----
Água e Sedimentos:	-----	< 0,05	-----	-----	-----	-----	<0,05	<0,05	-----	<0,05	<0,05	0,5
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,23	-----	-----	0,1
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	LII	-----	-----	-----	-----	-----	-----	turbidez
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	-----	-----	<1,0	-----	-----	-----	<1,0	-----	-----	2
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	-----	-----	0,001	-----	-----	-----	0,001	-----	-----	0,003
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	-----	17	-----	-----	-----	2	-----	-----	52
Corrosidade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	-----	-----	1b	-----	-----	-----	1b	-----	-----	1b
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	0,18	-----	0,23	0,27	0,1	0,49	0,33	0,48
Estabilidade à Oxidação a 110 °C:	h	6,0	5,5	5	6	7,1	-----	-----	6,8	-----	-----	8,2
Éster:	% massa	Anotar	-----	-----	91,3	-----	-----	-----	89,7	-----	-----	
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	< 2,0	-----	-----	-----	< 2,0	-----	-----	< 2,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	-----	-----	0,04	-----	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0
Glicerina Total:	% massa	0,38	-----	-----	0,31	-----	0,28	0,28	0,18	0,57	0,34	0,43
Massa Especifica a 20 °C:	kg/m³	Anotar	-----	-----	876,2	-----	-----	-----	885	-----	-----	878
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,10	-----	-----	0,02	-----	-----	-----	0,01	-----	-----	0,07
Monoglicerídeo:	% massa	Anotar	-----	-----	0,92	-----	0,22	0,4	0,61	0,49	0,48	1,28
Número de Acidez:	mgKoH/g	0,80	0,268	0,344	0,12	0,313	-----	-----	0,414	-----	-----	0,195
Índice de iodo:	gl ₂ 100/g	Anotar	-----	-----	88	-----	-----	-----	124	-----	-----	110
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-----	-----	3	-----	-----	-----	-7	-----	-----	-6
Ponto de Fulgor:	°C	100	78,5	154,5	171	125,5	-----	-----	96	-----	-----	118,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	-----	-----	< 2,0	-----	-----	-----	< 2,0	-----	-----	3 (Na)
Temperatura: 90% Vol. Rec.:	°C	360	-----	-----	-----	-----	321	-----	-----	325	322	-----
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	0,06	-----	1,64	1,16	0,03	3,4	1,44	0,3
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm²/s	Anotar	-----	-----	4,438	-----	-----	-----	4,131	-----	-----	4,577

Continuação do Anexo 04c.

Ensaio	unidade	Limite RANP. 42	2008-41	2008-42	2008-43	2008-44	2008-45	2008-46	2008-47	2008-48	2008-49	2008-50
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja + sebo	Soja + sebo	Soja + sebo	Soja
Água - Karl Ficher:	mg/kg		-----	-----	-----	-----	-----	-----	274		334	
Água e Sedimentos:	-----	< 0,05	< 0,05	-----	-----	-----	< 0,05	-----	-----	-----	-----	-----
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,5	0,05	-----	-----	-----	-----	-----	0,00			-----
Aspecto:	-----	LII	LII	-----	-----	-----	-----	-----	turbidez	-----	LII	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2	-----	3	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,001	-----	-----	-----	-----	-----	0,035	-----	0,008	-----
Contaminação Total:	mg/kg	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	28	-----	7	-----
Corrosidade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	1a	-----	-----	-----	-----	-----	1 b	-----	1 b	-----
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,1	-----	-----	-----	-----	-----	2,23	2,14	0,2	-----
Estabilidade à Oxidação a 110 °C:	h	6,0	6,3	0,9	6,7	5,2	7,1	7,3	0,6	-----	0,7	8,6
Éster:	% massa	Anotar		-----	-----	-----	-----	-----	76,9	76,3	96,5	-----
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 2,0	-----	< 2,0	-----
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0	-----	-----	-----	-----	-----	0,05	0,47	0,01	-----
Glicerina Total:	% massa	0,38	0,16	-----	-----	-----	-----	-----	1,55	1,88	0,22	-----
Massa Especifica a 20 °C:	kg/m³	Anotar	881,3	-----	-----	-----	-----	-----	888	-----	881	-----
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,10	0,03	-----	-----	-----	-----	-----	0,17	-----	0,02	-----
Monoglicerídeo:	% massa	Anotar	0,55	-----	-----	-----	-----	-----	1,27	1,64	0,58	-----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,80	0,407	0,274	0,228	0,262	2,801	0,262	0,42	-----	0,431	0,264
Índice de iodo:	gl ₂ 100/g	Anotar		-----	-----	-----	-----	-----	107	-----	-----	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	Anotar	-6	-----	-----	-----	-----	-----	1	-----	-2	-----
Ponto de Fulgor:	°C	100	131	128,5	124,5	146	-----	45,5	168,5	-----	173,5	119,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	10	< 2,0	-----	-----	-----	-----	-----	24 (Na)	-----	3,7 (Na)	-----
Temperatura: 90% Vol. Rec.:	°C	360	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	8,22	6,61	0,28	-----
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm²/s	Anotar	3,934	-----	-----	-----	-----	-----	6,57	-----	4,365	-----

Continuação do Anexo 04c.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2008-51	2008-52	2008-53	2008-54	2008-55	2008-56	2008-57	2008-58	2008-59	2008-60
			Soja + sebo	Suína + soja	Soja	Gordura de frango	Suína + soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Ficher:	mg/kg	500	353	123,4	-----	1262	94	-----	500	417	486	447
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,2	0	0	-----	-----	0	-----	0,2	-----	-----	-----
Aspecto:	-----	LII	-----	LII (20°C)	-----	LII. 18,5°C	LII. 17°C	-----	LII. 20°C	-----	-----	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	-----	2	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,015	0,002	-----	0,006	0,005	-----	0,004	-----	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	24	7	49,2	-----	3,7	25,6	35	5	4	15,5	5
Corrosidade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	1 b	1b	-----	1 b	1 b	-----	1 b	-----	-----	-----
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,24	0,03	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Estabilidade à Oxidação a 110 °C:	h	6,0	1,8	6,6	7,1	3	10,8	7,9	7,2	-----	-----	-----
Éster:	% massa	96,5	93,8	96,5	-----	91,6	96,7	-----	96,6	-----	-----	-----
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	< 2,0	-----	< 2,0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0	0,01	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glicerina Total:	% massa	0,25	0,23	0,13	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Massa Específica a 20 °C:	kg/m³	850 a 900	879,3	878	-----	879	878	-----	875,5	-----	-----	-----
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,05	0,02	0,02	-----	0,03	0,01	-----	0,02	0,02	0,01	0,01
Monoglicerídeo:	% massa	Anotar	0,61	0,45	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,50	0,297	0,37	0,313	0,33	0,24	-----	0,44	-----	-----	-----
Índice de iodo:	gl ₂ 100/g	Anotar	-----	103	-----	86	103	-----	113	-----	-----	-----
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	19	2	1	-----	8	2	-----	-1	-----	-----	-----
Ponto de Fulgor:	°C	100	166,5	171,5	125,5	175,5	177,5	-----	112,5	-----	-----	-----
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	-----	4(Na)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	0,42	0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm²/s	3,0 a 6,0	4,6	4,355	-----	4,952	4,31	-----	4,29	-----	-----	-----

Continuação do Anexo 04c.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2008-71	2008-72	2008-73	2008-74	2008-75
			Soja	Soja	Soja	Amendoim	Amendoim
Água - Karl Fischer:	mg/kg	500	363		976	1.227	1.777
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,2	-----	0,05	-----	0,02	1,36
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	LII - 20 °C	-----	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	-----	-----	<1,0	<1,0	<1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	-----	-----	0,08	0,007	0,001
Contaminação Total:	mg/kg	24	-----	-----	7	38	118
Corrosidade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	-----	-----	1b	3a	3a
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,06	0,14	2,19	0,23	0,64
Estabilidade à Oxidação a 110 °C:	h	6,0	6,6	-----	0,9	0,6	3,5
Éster:	% massa	96,5	97,6	95,7	85,2	89,4	77,6
Fósforo (P):	mg/kg	10	-----	-----	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0,01	0,03	0,13	0	0,18
Glicerina Total:	% massa	0,25	0,13	0,28	1,46	1,52	0,56
Massa Especifica a 20 °C:	kg/m³	850 a 900	880,9	-----	855,1	873,6	876,6
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,05	0,00	-----	0,17	0,12	0,15
Monoglicerídeo:	% massa	Anotar	0,42	0,81	2,07	5,8	0,78
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,50	0,098	-----	0,1516	6,949	4,517
Índice de iodo:	gl ₂ 100/g	Anotar	128	-----	129	80	67
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	19	-3	-----	-----	10	5
Ponto de Fulgor:	°C	100	-----	-----	157,5	170,5	35,4
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	-----	-----	74(Na) 3(K)	< 2,0	3,3 (k)
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	0,02	0,21	4,67	0,03	0,86
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm²/s	3,0 a 6,0	4,154	-----	5,136	5,545	5,012

Anexo 04d. Resultados das Análise de biodiesel em 2009

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2009-01	2009-02	2009-03	2009-04	2009-05	2009-06	2009-07	2009-08	2009-09	2009-10
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Fritura
Água – Karl Fischer:	mg/kg	500	1.496	1.845	1.339	1.951	1.143	439	669	-----	595	669
Álcool (Metanol - Etanol):	% massa	0,2	1,36	0,71	0,06	0,59	0,09	0,08	0,02	-----	-----	0,02
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	**	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	-----	-----	-----	-----	-----	< 1,0	< 1,0	< 1,0	-----	< 1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,001	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	24	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	1b	3a	3a	3a	3a	1b	1a	-----	-----	1a
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,1	0,99	1,34	0,99	0,68	0,25	0	0,96	-----	0
Estabilidade à Oxidação, 110°C:	h	6,0	2,7	0,5	0,2	0,17	0,7	6,3	2,8	-----	24	2,8
Éster:	% massa	96,5	96,1	85	82,6	83,3	86,2	97	98,4	-----	-----	98,4
Fósforo (P);	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	< 2,0	< 5,0	< 5,0	-----	< 5,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0,01	0,02	0,02	0,08	0	0,02	0	-----	-----	0
Glicerina Total:	% massa	0,25	1,18	0,96	1,18	0,95	1,01	0,3	0,005	-----	-----	0,005
Massa Específica a 20°C:	% massa	850 a 900	881,5	885,4	886	885,4	885,5	881,5	881,9	-----	-----	881,9
Microrresíduo de Carbono:		0,05	0	0,11	0,11	0,17	0,04	0	0,02	-----	-----	0,02
Monoglicerídeos:	% massa	Anotar	0,52	0,86	0,88	0,84	0,57	0,9	0,018	0,63	-----	0,018
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,50	-----	2,044	1,992	3,55	2,032	0,26	0,06	-----	0,283	0,06
Índice de iodo:	gl2100/g	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	126	131	-----	-----	131
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	19	-12	-5	0	-8	-11	-6	-5	-5	-----	-5
Ponto de Fulgor;	°C	100	54	65	158,5	70,5	164,5	163,5	180,5	-----	-----	180,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	-----	-----	-----	-----	-----	< 2,0	< 2,0	< 2,0	-----	< 2,0
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	0,19	5,6	7,15	5,01	7,42	0,16	0	3,44	-----	0
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm²/s	3,0 a 6,0	3,956	4,979	5,374	5,36	5,241	4,11	4,07	-----	-----	4,07

Continuação do Anexo 04d.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2009-11	2009-12	2009-13	2009-14	2009-15	2009-16	2009-17	2009-18	2009-19	2009-20
			Soja + sebo	Soja + sebo	Soja + sebo	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água – Karl Fischer:	mg/kg	500	-----	-----	-----	1.239	780	765	269	284	366	179
Álcool (Metanol - Etanol):	% massa	0,2	-----	-----	-----	-----	-----	0	0,09	-----	-----	0,09
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	-----	-----	-----	-----	LII /20°C	-----	-----	LII.19,4°C
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 1,0	-----	-----	< 1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0,001	-----	-----	0,001
Contaminação Total:	mg/kg	24	-----	-----	-----	-----	17	-----	17,4	-----	-----	11,3
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1b	-----	-----	1b
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,35	0,16	1,06	0,22	-----	0,21	0,24	-----	-----	0,22
Estabilidade à Oxidação, 110°C:	h	6,0	-----	-----	-----	24	-----	-----	10,4	10,4	9,8	10,4
Éster:	% massa	96,5	-----	-----	-----	95,2	-----	96,7	96,6	-----	-----	96,6
Fósforo (P);	mg/kg	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 5,0	-----	-----	< 5,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0,03	0,01	0,01	0	-----	0	0	-----	-----	0,01
Glicerina Total:	% massa	0,25	0,28	0,17	0,56	0,31	-----	0,3	0,22	-----	-----	0,2
Massa Específica a 20°C:	% massa	850 a 900	-----	-----	-----	-----	-----	-----	881,7	881,1	881,9	881,9
Microrresíduo de Carbono:		0,05	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0	-----	-----	0,009
Monoglicerídeos:	% massa	Anotar	0,65	0,53	0,81	1,09	-----	1,05	0,66	-----	-----	0,58
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,50	0,436	0,48	0,5	0,4706	0,183	0,226	0,325	0,326	0,326	0,321
Índice de iodo:	gl2100/g	Anotar	-----	-----	-----	-----	-----	-----	129	-----	-----	131
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	19	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-4	-5	-4	-4
Ponto de Fulgor;	°C	100	-----	-----	-----	-----	-----	-----	128,5	139	137,5	130
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	< 2,0	-----	-----	< 2,0
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	0,34	0,05	1,86	0	-----	0,02	0,12	-----	-----	0,13
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm²/s	3,0 a 6,0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	4,1	-----	-----	4,117

Continuação do Anexo 04d.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2009-21	2009-22	2009-23	2009-24	2009-25	2009-26	2009-27	2009-28	2009-29
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água – Karl Fischer:	mg/kg	500	406	499	440	559	503	676	668	491,3	468
Álcool (Metanol - Etanol):	% massa	0,2	-----	-----	0,08	-----	0,05	-----	0,04	-----	0,05
Aspecto:	-----	LII	-----	-----	LII/19,6 °C	-----	LII/23,8 °C	-----	LII /21,8°C	-----	LII /24°C
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	-----	-----	< 1,0	-----	< 1,0	-----	< 1,0	-----	< 1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	-----	-----	0,004	-----	0,003	-----	0,002	-----	0,003
Contaminação Total:	mg/kg	24	-----	-----	20	-----	22	-----	16,2	-----	4,4
Corrosividade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	-----	-----	1b	-----	1a	-----	1b	-----	1b
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	0,27	-----	0,22	-----	0,26	-----	0,22
Estabilidade à Oxidação, 110°C:	h	6,0	9,8	10,9	8,3	9,9	8,3	9,2	9,2	10,6	6,8
Éster:	% massa	96,5	-----	-----	96,8	-----	97	-----	96,6	-----	96,7
Fósforo (P);	mg/kg	10	-----	-----	< 5,0	-----	< 5,0	-----	< 5,0	-----	< 5,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	-----	-----	0,01	-----	0,01	-----	0,01	-----	0
Glicerina Total:	% massa	0,25	-----	-----	0,25	-----	0,2	-----	0,25	-----	0,21
Massa Específica a 20°C:	% massa	850 a 900	881	881,6	881,1	-----	878,8	-----	881,6	-----	881,4
Microrresíduo de Carbono:		0,05	-----	-----	0,02	-----	0,01	-----	0,01	-----	0,008
Monoglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	0,72	-----	0,58	-----	0,73	-----	0,63
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,50	0,317	0,331	0,359	0,352	0,344	0,418	0,410	0,394	0,399
Índice de iodo:	gl2100/g	Anotar	-----	-----	128	-----	117	-----	120	-----	118
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	19	-4	-3	0	-----	-4	-----	-3	-----	-2
Ponto de Fulgor;	°C	100	144	129,5	118,5	-----	124,5	-----	143,5	-----	126,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	-----	-----	< 2,0	-----	< 2,0	-----	< 2,0	-----	< 2,0
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	-----	-----	0,15	-----	0,11	-----	0,14	-----	0,12
Viscosidade Cinemática a 40°C:	mm²/s	3,0 a 6,0	-----	-----	4,111	-----	4,107	-----	4,135	-----	4,155

Continuação do Anexo 04e.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2010-10	2010-11	2010-22	2010-23	2010-24	2010-25	2010-26	2010-22
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Fischer:	mg/kg	500	609	534	465	393	351	306	286	465
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,2	0,06	0,11	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05
Aspecto:	-----	LII	LII. 21,8°C	LII. 20 °C	LII. 22,2°C	LII. 19,4°C	LII. 19,2°C	LII. 19,1°C	LII. 21,8°C	LII. 22,2°C
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	< 1,0	5	< 1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	< 1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,005	97	0,003	0,005	0	0	0,002	0,003
Contaminação Total:	mg/kg	24	12,2	-----	17,9	19,9	7,3	7,9	14,4	17,9
Corrosidade ao Cobre, 3h a 50°C:	-----	1	1b	1a	1b	1a	1a	1a	1a	1b
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,247	0,405	0,24	0,17	0,17	0,21	0,24	0,24
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6,0	4	5,5	11,0	10,4	11,2	9,4	11,2	11,0
Éster:	% massa	96,5	97,5	-----	96,6	97,1	97	96,9	97,2	96,6
Fósforo (P):	mg/kg	10	< 5,0	< 5,0	< 5,0	<0,5	<5,0	,5,0	5,0	< 5,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0,003	0,013	0,00	0	0	0,01	0,01	0,00
Glicerina Total:	% massa	0,25	0,217	0,258	0,24	0,19	0,16	0,21	0,22	0,24
Massa Especifica a 20 °C:	% massa	850 a 900	882,8	879,2	881,5	881,1	883	857,8	881,3	881,5
Microrresíduo de Carbono:	mgKoH/g	0,05	0,01	0,01	0,00	0	0	0,02	0,01	0,00
Monoglicerídeo:	gl ₂ 100/g	Anotar	0,642	0,605	0,74	0,62	0,51	0,65	0,67	0,74
Número de Acidez:	kg/m³	0,50	0,32	-----	0,382	0,449	0,38	0,32	0,35	0,382
Índice de iodo:	% massa	Anotar	129	111	125	125	128	126	126	125
Ponto de Entupimento , CFPP:	°C	19	-3	4	-4	-2	-2	-2	-3	-4
Ponto de Fulgor:	°C	100	162,5	140,5	127,5	138,5	122	142	131,5	127,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	< 2,0	6	< 2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	< 2,0
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	0,106	0,271	0,15	0,09	0,09	0,09	0,12	0,15
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm²/s	3,0 a 6,0	4,11	4,359	4,131	4,13	4,096	4,075	4,085	4,131

Continuação do Anexo 04e.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2010-27	2010-28	2010-29	2010-30	2010-31	2010-43	2010-44	2010-45
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Fischer:	mg/kg	500	456	309	425	341	435	127	502	260
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,2	0,06	0,07	0,07	0,07	0,06	0,05	0,05	0,07
Aspecto:	-----	LII	LII. 19 °C	LII. 18,8°C	LII. 21,2°C	LII. 23,3°C	LII. 20 °C	LII 19,6 °C	LII 23,8 °C	LII 19,8 °C
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	<1,0	<1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,0	<1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,002	0,001	-----	-----	-----	0,004	0,004	0,005
Contaminação Total:	mg/kg	24	30,9	23,2	20,2	19,3	22,7	19,9	17,6	18,3
Corrosidade ao Cobre, 3h a 50°C:	-----	1	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,26	0,23	0,197	0,174	0,218	0,19	0,23	0,19
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6,0	9,3	11,6	9,3	9,4	9,4	9,8	10,6	10,3
Éster:	% massa	96,5	96,6	97,5	97,2	98	96,8	96,9	96,9	96,5
Fósforo (P):	mg/kg	10	<5,0	<5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	<0,5	<5,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0	0
Glicerina Total:	% massa	0,25	0,24	0,23	0,2	0,177	0,22	0,19	0,23	0,2
Massa Especifica a 20 °C:	% massa	850 a 900	881,9	881,4	881,4	881,3	881,6	881,21	881,1	881,2
Microrresíduo de Carbono:	mgKoH/g	0,05	0,01	0,01	0	0	0,01	0,00	0	0,01
Monoglicerídeo:	gl ₂ 100/g	Anotar	0,75	0,71	0,624	0,554	0,689	0,61	0,73	0,63
Número de Acidez:	kg/m³	0,50	0,31	0,36	0,41	0,372	0,339	0,423	0,389	0,500
Índice de iodo:	% massa	Anotar	126	130	128	132	124	121	127	125
Ponto de Entupimento , CFPP:	°C	19	-1	-1	-2	-2	-3	-4	-2,5	-2
Ponto de Fulgor:	°C	100	136,5	106	137	109,5	130,5	125	123,5	118,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	<2,0	<2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	<2	2,0
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	0,12	0,09	0,074	0,066	0,08	0,09	0,13	0,1
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm²/s	3,0 a 6,0	4,085	4,08	4,095	4,093	4,09	4,130	4,2	4,141

Continuação do Anexo 04e.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2010-46	2010-47	2010-48	2010-49	2010-50	2010-51	2010-52	2010-53
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Fischer:	mg/kg	500	237	310	398	316	311	446	338	457
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,2	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,07	0,06
Aspecto:	-----	LII	LII. 19,2 °C	LII 19 °C	LII 19,2 °C	LII 19,6 °C	LII 20,6 °C	LII 19,2 °C	LII 22,8 °C	LII 21 °C
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020	0,001	0	0,001	0,003	0,003	-----	-----	-----
Contaminação Total:	mg/kg	24	25	16,5	3,8	21,1	31,9	24	20,7	35,3
Corrosidade ao Cobre, 3h a 50°C:	-----	1	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,18	0,21	0,25	0,24	0,235	0,124	0,172	0,221
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6,0	10,7	10,8	11,4	12	11,5	9,7	9,8	8,7
Éster:	% massa	96,5	97,1	97,1	9,9	97,6	97,4	97,6	97,2	98
Fósforo (P):	mg/kg	10	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0	0,01	0,01	0	0,001	0	0,001	0,001
Glicerina Total:	% massa	0,25	0,2	0,2	0,23	0,22	0,231	0,123	0,176	0,221
Massa Especifica a 20 °C:	% massa	850 a 900	881,6	882,1	881,6	881,8	851,5	882,1	881,5	881,8
Microrresíduo de Carbono:	mgKoH/g	0,05	0,01	0	0,01	0,01	0,02	0	0,01	0,01
Monoglicerídeo:	gl ₂ 100/g	Anotar	0,66	0,58	0,68	0,69	0,716	0,385	0,551	0,69
Número de Acidez:	kg/m ³	0,50	0,47	0,41	0,3	0,33	0,36	0,38	0,385	0,329
Índice de iodo:	% massa	Anotar	124	132	132	141	133	129	128	121
Ponto de Entupimento , CFPP:	°C	19	-2	-1,8	-1	-2	0	0	-1	-2
Ponto de Fulgor:	°C	100	114,5	120,5	133,5	129,5	140,5	123	125	116
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	< 2,0	< 2,0
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	0,08	0,11	0,12	0,1	0,091	0,046	0,063	0,085
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm ² /s	3,0 a 6,0	4,123	4,092	4,096	4,084	4,085	4,094	4,101	4,095

Continuação do Anexo 04e.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2010-12	2010-13	2010-14	2010-15	2010-16	2010-17	2010-18	2010-19	2010-20	2010-21
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Fischer	mg/kg	500	331	294	233	256	251	562	300	424	319	452
Estabilidade à Oxidação a 110 °C:	h	6	11,5	10,3	10	9,1	10,1	10,2	11,5	9,6	10,1	9,7
Número de Acidez	mgKOH/g	0,50	0,374	0,444	0,37	0,32	0,35	0,31	0,37	0,34	0,399	0,365

Continuação do Anexo 04e.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2010-32	2010-33	2010-34	2010-35	2010-36	2010-37	2010-38	2010-39	2010-40	2010-41	2010-42
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Fischer :	mg/kg	500	331	456	227	277	222	251	302	324	424	319	319
Estabilidade à Oxidação a 110°C:	h	6	11,5	11,2	10	11,8	11,5	11,4	11,1	11,7	10,1	10,1	10,1
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,50	0,374	0,374	0,454	0,486	0,39	0,4	0,31	0,38	0,35	0,399	0,399

Anexo 04f. Resultados das Análise de biodiesel em 2011

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2011-01	2011-02	2011-03	2011-04	2011-05	2011-07	2011-08
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Fischer:	mg/kg	500	446	395	396	327	390	367	306
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,2	0,06	0,07	0,06	0,08	0,09	0,08	0,1
Aspecto:	-----	LII	LII 20,8 °C	LII 20,0 °C	LII 20,0 °C	LII 19,4 °C	LII 19,2 °C	LII 20,8 °C	LII 20,9 °C
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,00	< 1,0	< 1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020							0,018
Contaminação Total:	mg/kg	24	56,9	64,4	57	41	2,4	7,6	4
Corrosidade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1b
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,228	0,234	0,248	0,159	0,161	0,141	0,166
Estabilidade a Oxidação a 110 °C:	h	6,0	9,7 h	9,7	11,1	12,7	10,4		12,6
Éster:	% massa	96,5	97,1	97,1	97,3	97,1	98,2	97,1	96,9
Fósforo (P):	mg/kg	10	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0,005	0,004	0	0,001	0,002	0,004	0,002
Glicerina Total:	% massa	0,25	0,219	0,218	0,232	0,199	0,231	0,225	0,158
Massa Específica a 20 °C:	kg/m³	850 a 900	882	882,1	881	881	880	881	881,1
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,05	0,01	0,01	0	0,02	0,01	0,01	0,01
Monoglicerídeo:	% massa	Anotar	0,665	0,655	0,714	0,664	0,783	0,764	0,48
Número de Acidez:	mgKoH/g	0,50	0,41	0,38	0,4	0,3	0,31	0,39	0,33
Índice de iodo:	gl ₂ 100/g	Anotar	127	132	124	121	130	130	135
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	19	-3	-4	-3	-3	-2	-5	-6
Ponto de Fulgor:	°C	100	107,5 °C	122	121	100,5	127,5	148	133,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	Na 2,0	Na 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	0,079	0,093	0,098	0,02	0,021	0,024	0,071
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm²/s	3,0 a 6,0	4,108	4,116	4,106	4,093	4,085	4,173	4,1

Continuação do Anexo 04f.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2011-09	2011-10	2011-11	2011-12	2011-13	2011-14	2011-15
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Fischer:	mg/kg	500	433	528	381	271	377	291	308
Álcool (Metanol – Etanol):	% massa	0,2	0,06	98,5	0,07	0,08	0,08	0,08	0,1
Aspecto:	-----	LII	LII 20,8 °C	LII 19,4 °C	LII 20,0 °C	LII 19,4 °C	LII 19,2 °C	LII 20,8 °C	LII 20,9 °C
Cálcio (Ca) + Magnésio (Mg):	mg/kg	5	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cinzas Sulfatadas:	% massa	0,020							0,01
Contaminação Total:	mg/kg	24	86,8	66,4	69,1	37,7	1,3	5	2,9
Corrosidade ao Cobre - 3h a 50 °C:	-----	1	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1b
Diglicerídeos:	% massa	Anotar	0,227	0,232	0,249	0,162	0,175	0,15	0,175
Estabilidade à Oxidação a 110 °C:	h	6,0	11,4	9,2	12,2	12	11,1		12,6
Éster:	% massa	96,5	97,4	0,06	97,6	97,9	96,7	96,7	96,8
Fósforo (P):	mg/kg	10	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Glicerina Livre:	% massa	0,02	0,005	0,007	0,002	0	0,002	0,005	0,003
Glicerina Total:	% massa	0,25	0,219	0,222	0,245	0,197	0,241	0,219	0,16
Massa Específica a 20 °C:	kg/m³	850 a 900	882	882,1	881	881	880	881	880,8
Microrresíduo de Carbono:	% massa	0,05	0,01	0,04	0	0,02	0,01	0,01	0
Monoglicerídeo:	% massa	Anotar	0,661	0,659	0,755	0,657	0,812	0,729	0,475
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,50	0,43	0,42	0,4	0,3	0,32	0,4	0,31
Índice de iodo:	gl ₂ 100/g	Anotar	127	125	126	119	134	130	137
Ponto de Entupimento, CFPP:	°C	19	-3	-4	-4	-3	-3	-5	-6
Ponto de Fulgor :	°C	100	108,5	115	134	122,5	127	149	142,5
Potássio (K) + Sódio (Na):	mg/kg	5	Na 3,0	Na 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Triglicerídeos:	% massa	Anotar	0,082	0,09	0,098	0,028	0,026	0,022	0,073
Viscosidade Cinemática a 40 °C:	mm²/s	3,0 a 6,0	4,105	4,124	4,097	4,096	4,087	4,169	4,1

Continuação do Anexo 04f.

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	2011-16	2011-17	2011-18	2011-19	2011-20	2011-21	2011-22	2011-23
			Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja	Soja
Água - Karl Fischer:	mg/kg	500	473	506	362	333	240	342	355	365
Estabilidade à Oxidação a 110 °C:	h	6	10,8	9,2	10	12,5	11,6	10,8	10,9	
Número de Acidez:	mgKOH/g	0,50	0,420	0,400	0,350	0,390	0,300	0,31	0,32	0,39

Anexo 05 Resultados da Média das Análises de biodiesel enviado pelos Produtores a ANP de junho de 2008 a outubro de 2011

Anexo 05a. Resultados das médias de junho a dezembro de 2008

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	Sebo	Misturas	Algodão	Girassol	Palma	Soja
Aspecto	-	LII	LII	LII	LII	LII	LII	LII
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	869,8	877,9	881,8	878,5	870,2	881,3
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	4,74	4,39	4,45	3,79	4,50	4,18
Teor de Água	mg/kg	≤500	380,4	328,3	175,1	168,3	341,5	344,7
Contaminação Total	mg/kg	≤24	20,7	20,5	11,5	7,1	13,6	9,2
Ponto de Fulgor	°C	≥100,0	162,4	123,1	132,0	174,6	162,5	138,8
Teor de Éster	% massa	≥96,5	97,3	97,6	97,3	99,0	97,5	98,3
Resíduo de Carbono	% massa	≤0,050	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02
Cinzas Sulfatadas	% massa	≤0,020	0,01	0,010	0,010	0,014	0,009	0,004
Teor de Enxofre	mg/kg	≤50	1,36	8,5	4,4	12,0	13,4	9,6
Teor de Sódio e Potássio	mg/kg	≤5	2,76	2,3	3,6	2,0	2,2	2,0
Teor de Cálcio e Magnésio	mg/kg	≤5	3,59	2,0	0,0	3,3	4,0	0,5
Teor de Fósforo	mg/kg	≤10	8,29	2,7	0,2	6,2	1,0	0,6
Corrosividade ao Cobre	-	1	1	1	1	1	1	1
Ponto de Entupimento	°C	≤19	15,5	-0,2	6,4	7,0	13,5	-2,9
Índice de Acidez	mg KOH/g	≤0,50	0,4	0,38	0,33	0,29	0,33	0,33
Glicerina Livre	% massa	≤0,02	0,01	0,010	0,015	0,017	0,010	0,012
Glicerina Total	% massa	≤0,25	0,21	0,21	0,16	0,10	0,08	0,20
Teor de Metanol/Etanol	% massa	≤0,20	0,04	0,09	0,06	0,06	0,00	0,07
Estabilidade à Oxidação	h	≥6	12,6	8,3	6,8	7,8	13,0	7,4

Anexo 05b.Resultados das médias do ano de 2009

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	Sebo	Misturas	Algodão	Girassol	Palma	Soja
Aspecto	-	LII	LII	LII	LII	LII	LII	LII
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	870,6	878,8	880,1	876,7	872,2	881,6
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	4,59	4,34	4,38	3,94	4,59	4,28
Teor de Água	mg/kg	≤500	339,7	362,0	440,2	189,6	386,6	438,0
Contaminação Total	mg/kg	≤24	22,2	17,9	15,7	9,0	20,6	17,6
Ponto de Fulgor	°C	≥100,0	150,6	136,6	142,8	159,6	163,5	145,5
Teor de Éster	% massa	≥96,5	97,6	97,7	97,5	98,7	98,6	98,8
Resíduo de Carbono	% massa	≤0,050	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01
Cinzas Sulfatadas	% massa	≤0,020	0,01	0,008	0,008	0,010	0,011	0,004
Teor de Enxofre	mg/kg	≤50	7,75	3,9	4,8	25,2	8,3	2,5
Teor de Sódio e Potássio	mg/kg	≤5	1,83	1,8	3,1	1,8	2,4	1,6
Teor de Cálcio e Magnésio	mg/kg	≤5	1,75	0,9	0,7	1,8	2,8	1,5
Teor de Fósforo	mg/kg	≤10	5,07	1,4	1,0	4,2	2,2	2,5
Corrosividade ao Cobre	-	1	1	1	1	1	1	1
Ponto de Entupimento	°C	≤19	14,2	0,7	3,4	9,0	12,0	-5,3
Índice de Acidez	mg KOH/g	≤0,50	0,3	0,35	0,37	0,31	0,40	0,22
Glicerina Livre	% massa	≤0,02	0,01	0,009	0,014	0,016	0,008	0,010
Glicerina Total	% massa	≤0,25	0,19	0,21	0,18	0,13	0,08	0,19
Teor de Metanol/Etanol	% massa	≤0,20	0,06	0,06	0,05	0,06	0,00	0,08
Estabilidade à Oxidação	h	≥6	13,5	9,1	7,0	7,5	10,2	8,9

Anexo 05c.Resultados das médias do ano de 2010

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	Sebo	Misturas	Algodão	Óleo Fritura	Palma	Soja
Aspecto	-	LII	LII	LII	LII	LII	LII	LII
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	870,7	879,0	880,7	880,3	872,1	881,2
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	4,80	4,34	4,22	5,09	4,45	4,22
Teor de Água	mg/kg	≤500	291,9	369,6	370,3	210,0	287,9	309,7
Contaminação Total	mg/kg	≤24	21,9	18,2	13,0	8,1	21,5	12,5
Ponto de Fulgor	°C	≥100,0	150,1	135,6	122,0	169,1	163,5	141,6
Teor de Éster	% massa	≥96,5	97,9	98,0	98,3	97,6	98,8	98,5
Resíduo de Carbono	% massa	≤0,050	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02
Cinzas Sulfatadas	% massa	≤0,020	0,01	0,007	0,005	0,010	0,009	0,006
Teor de Enxofre	mg/kg	≤50	5,67	6,5	3,0	3,7	11,4	2,2
Teor de Sódio e Potássio	mg/kg	≤5	1,44	1,6	2,7	0,1	0,4	1,2
Teor de Cálcio e Magnésio	mg/kg	≤5	1,06	0,9	1,1	0,2	0,8	0,7
Teor de Fósforo	mg/kg	≤10	1,48	1,2	1,2	1,0	0,6	0,9
Corrosividade ao Cobre	-	1	1	1	1	1	1	1
Ponto de Entupimento	°C	≤19	14,2	0,5	0,5	5,8	13,6	-4,0
Índice de Acidez	mg KOH/g	≤0,50	0,3	0,38	0,42	0,28	0,42	0,29
Glicerina Livre	% massa	≤0,02	0,01	0,010	0,009	0,009	0,008	0,009
Glicerina Total	% massa	≤0,25	0,18	0,19	0,16	0,08	0,06	0,17
Monoacilglicerídeos	% massa	Anotar	0,6	0,6	0,5	0,1	0,05	0,5
Diacilglicerídeos	% massa	Anotar	0,2	0,2	0,2	0,2	0,05	0,1
Triacilglicerídeos	% massa	Anotar	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1
Teor de Metanol/Etanol	% massa	≤0,20	0,03	0,07	0,07	0,03	0,00	0,07
Estabilidade à Oxidação	h	≥6	18,3	9,4	9,9	8,1	9,75	9,0
Número de Cetano	-	Anotar	59,1	51,3	52,5	60,0	62,00	49,7
Índice de Iodo	g iodo/100g	Anotar	47,1	117,7	120,5	92,3	54,0	127,4

Anexo 05d.Resultados das médias de janeiro a outubro de 2011

Ensaio	Unidade	Limite RANP 07	Sebo	Misturas	Algodão	Soja
Aspecto	-	LII	LII	LII	LII	LII
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	879,0	878,7	881,0	881,1
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	4,5	4,5	4,2	4,17
Teor de Água	mg/kg	≤500	476,1	370,0	299,1	356,3
Contaminação Total	mg/kg	≤24	11,3	19,9	22,0	14,4
Ponto de Fulgor	°C	≥100,0	150,9	134,8	106,9	136,9
Teor de Éster	% massa	≥96,5	98,7	97,8	98,3	98,3
Resíduo de Carbono	% massa	≤0,050	0,0	0,0	0,0	0,02
Cinzas Sulfatadas	% massa	≤0,020	0,0	0,0	0,0	0,007
Teor de Enxofre	mg/kg	≤50	3,7	5,1	3,2	2,0
Teor de Sódio e Potássio	mg/kg	≤5	1,6	2,0	1,4	1,7
Teor de Cálcio e Magnésio	mg/kg	≤5	0,4	1,1	1,0	1,0
Teor de Fósforo	mg/kg	≤10	0,1	1,5	1,0	1,3
Corrosividade ao Cobre	-	1	1	1	1	1
Ponto de Entupimento	°C	≤19	13	2,3	1,0	-3,4
Índice de Acidez	mg KOH/g	≤0,50	0,48	0,41	0,48	0,32
Glicerina Livre	% massa	≤0,02	0,005	0,011	0,009	0,009
Glicerina Total	% massa	≤0,25	0,24	0,19	0,18	0,20
Monoacilglicerídeos	% massa	Anotar	0,6	0,7	0,5	0,5
Diacilglicerídeos	% massa	Anotar	0,2	0,2	0,1	0,2
Triacilglicerídeos	% massa	Anotar	0,1	0,1	0,1	0,1
Teor de Metanol/Etanol	% massa	≤0,20	0,01	0,06	0,15	0,07
Estabilidade à Oxidação	h	≥6	9,1	8,7	11,2	9,1
Número de Cetano	-	Anotar	62,5	51,7	52,5	47,3
Índice de lodo	g lodo / 100g	Anotar	45,4	114,2	122,0	125,5

Anexo 06 Portaria e Resoluções ANP

Anexo 06a Portaria ANP 255

PORTARIA ANP Nº 255, DE 15.9.2003 – DOU 16.9.2003

Nota:

Revogada pela Resolução ANP nº 42, de 24.11.2004 - DOU 9.12.2004 – Efeitos a partir de 9.12.2004.

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, no uso de suas atribuições, com base nas disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 447, de 2 de setembro de 2003 e

Considerando que o biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal e álcool, a ser utilizado em mesclas com óleo diesel;

Considerando que diversas instituições e empresas brasileiras desenvolvem pesquisas sobre biodiesel;

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

Considerando a necessidade de estabelecer futuramente as normas e especificações para comercialização do biodiesel, visando proteger os consumidores e o meio ambiente;

Considerando a necessidade de evitar conflitos entre agentes que produzem e fornecem o combustível e fabricantes de equipamentos que o utilizam; resolve:

Art. 1º Fica estabelecida, através da presente Portaria, a especificação do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003.

§ 1º Para fins desta portaria, frota cativa corresponde a um conjunto limitado de veículos operados por empresa, cuja finalidade é a realização de testes com biodiesel.

§ 2º A proporção do biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel automotivo será de no máximo 20 % em volume.

Art. 2º Para os efeitos desta Portaria, o biodiesel é definido como um combustível composto de mono-alkilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado B100, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 2/2003, parte integrante desta Portaria.

Art. 3º Os produtores de biodiesel ficam obrigados a realizar as análises do produto por batelada fornecida e a encaminhar o resultado ao responsável pelos testes em frotas cativas através de Certificado de Qualidade, o qual deverá conter a análise de todas as características, os limites da especificação e os métodos empregados, comprovando que o produto atende à especificação constante do Regulamento Técnico anexo.

Art. 4º Os produtores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 06 (seis) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra testemunha do produto fornecido para teste, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em temperatura igual ou inferior a 18 C e acompanhada de Certificado de Qualidade.

§ 1º O Certificado de Qualidade do produto fornecido para testes deverá ser assinado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput deste artigo a amostra-testemunha e o respectivo Certificado de Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Uma segunda amostra-testemunha, deverá ser encaminhada ao CEPAT - Centro

de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP, acompanhada do respectivo Certificado de Qualidade.

Art. 5º O não atendimento ao disposto nesta Portaria sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 6º Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 7º Ficam revogadas as disposições em contrário.

SEBASTIÃO DO REGO BARROS

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 2/2003

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel - B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado em território nacional para uso automotivo em testes em frotas cativas ou processo industrial específico, adicionado na proporção de até 20% em volume ao óleo diesel especificado segundo a Portaria ANP em vigor.

2. Normas Aplicáveis

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

Os dados de incerteza, repetitividade e 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 uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem Manual ou ASTM D 4057 - Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products).

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

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 9842	Produtos de petróleo - Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de Cobre
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrico

NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 5453	Determinação de Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 130	Detecção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos Combustíveis Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Determinação do Resíduo de Carbono Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D 1160	Distilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petrole-

	um and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

2.3. Métodos ISO

MÉTODO	TÍTULO
ISO/CD 3679	Produtos de Petróleo - Determinação de ponto de fulgor - Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products - Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup
ISO 2719	Determinação do ponto de fulgor - Método do vaso fechado Pensky-Martens Determination of flash point -- Pensky-Martens closed cup method
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo - Líquidos opacos e transparentes - Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
ISO 3987	Produtos de Petróleo - Óleos Lubrificantes e Aditivos - Determinação de Cinzas Sulfatadas Petroleum Products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo - Determinação de Enxofre - Espectrometria de Fluorescência de Raio X Petroleum Products - Determination of sulfur content - Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo - Corrosividade ao Cobre - Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel - Determinação de Qualidade de Ignição - Método Cetano Diesel fuels - Determination of ignition quality - Cetane method
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo - Determinação de Resíduo de Carbono Petroleum Products - Determination of carbon residue (micro method)
pr EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
pr EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo - Método de Referência Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content -Reference Method

pr EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
pr EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Metanol Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
pr EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação do Número de Iodo Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
pr EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
pr EN 14109	Gorduras e derivados de óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
pr EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo - Gorduras e Derivados de Óleo - Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (IPC) emission spectrometry
pr EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Estabilidade à Oxidação Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (Accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação Preliminar do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS		
			ABNT NBR	ASTM D	ISO
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- ISO/CD 3679
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,050	-	2709	-
Viscosidade a 40°C,	mm ² /s	Anotar (1)	10441	445	EN ISO 3104
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total, máx.	% massa	0,001	- -	5453 -	- EN ISO

					14596
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano, mín.	-	45	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(2)	14747	6371	-
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,05	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448 -	664 -	- pr EN 14104
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	- - -	6584 - -	- pr EN 14105 pr EN 14106
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	- -	6584 -	- pr EN 14105
Aspecto	-	LII (3)	-	-	-
Destilação; 95% vol. recuperado, máx.	°C	360 (4)	-	1160	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (5)	7148, 14065	1298, 4052	- , -
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	pr EN 14110
Índice de iodo, máx.	% massa	Anotar	-	-	pr EN 14111
Monoglicérides, máx.	% massa	1,00	- -	6584 -	- pr EN 14105
Diglicérides, máx.	% massa	0,25	- -	6584 -	- pr EN 14105
Triglicérides, máx.	% massa	0,25	- -	6584 -	- pr EN 14105
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	pr EN 14108 pr EN 14109
Fósforo, máx.	mg/kg	10	-	4951	pr EN 14107

Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	pr EN 14112

Nota:

(1) A mistura biodiesel- óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Viscosidade a 40°C constantes da Portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.

(2) A mistura biodiesel-óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Ponto de entupimento de filtro a frio constantes da Portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor

(3) LII - Límpido e isento de impurezas

(4) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(5) A mistura biodiesel- óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Massa específica a 20°C constantes da portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.

Anexo 06b Resolução ANP 42

RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RETIFICADA DOU 19.4.2005

Nota:

Revogada pela Resolução ANP nº 7, de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008 – Efeitos a partir de 20.3.2008.

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº 139, de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

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

Considerando a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, que define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado;

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do novo combustível para proteger os consumidores; resolve:

Art. 1º. Fica estabelecida, através da presente Resolução, a especificação de biodiesel, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

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

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – B2 – combustível comercial composto de 98% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº 310 de 27 de dezembro de 2001 e suas alterações;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental conforme previsto pela Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003;

IV – Distribuidor de combustíveis líquidos – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

V – Batelada – quantidade segregada de produto que possa ser caracterizada por um “Certificado da Qualidade”.

Art. 3º. O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores de biodiesel, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores de combustíveis líquidos e Refinarias.

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel – B2, contendo 98% em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

Art. 4º. Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda,

pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4°C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto deverá ser emitido antes da liberação do produto para comercialização, firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe e indicação das matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel. Após a emissão do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo 3 meses, deverá ser reanalisada a estabilidade à oxidação para comercialização.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput deste artigo a amostra-testemunha e o respectivo Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Os Produtores de biodiesel deverão enviar à ANP para o e-mail: cerbiodiesel@anp.gov.br até 15 dias após o final de cada trimestre civil os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

- I – codificação ANP do produtor de biodiesel;
- II – trimestre e ano de referência dos dados certificados;
- III – codificação ANP da matéria-prima;
- III – quadro de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	RESULTADO
----------------	---------	------------------	-----------

onde:

Característica – item da especificação do produto

Método de ensaio – referência do método de ensaio utilizado para determinação laboratorial 2.1. Métodos ABNT Resultado – valor encontrado na determinação laboratorial

Art. 5º. Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº 17, de 1º de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

Art. 6º. A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 7º. Para o uso automotivo só poderá ser comercializada mistura óleo diesel/biodiesel – B2, observado o estabelecido na Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001, e suas alterações.

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003.

Art. 8º. A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em la-

boratórios contratados.

Art. 9º. É proibida a adição de corante ao biodiesel.

Art. 10. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 11. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 12. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 255, de 15 de setembro de 2003, e as disposições em contrário.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO A

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel – B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção de 2% em volume ao óleo diesel conforme a especificação em vigor.

2. Normas Aplicáveis

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

Os dados de incerteza, repetitividade e 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 uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling) .

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

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e API – Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 9842	Produtos de petróleo – Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 1448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de

	titulação potenciométrica
2.2. Métodos ASTM	
MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D 130	Deteção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aqueci-

	mento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography

2.3. Métodos ISO/EN

MÉTODO	TÍTULO
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo – Líquidos opacos e transparentes – Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 12937	Produtos de Petróleo – Determinação de água – Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN ISO 12662	Produtos Líquidos de Petróleo – Determinação de contaminação em destilados médios Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
ISSO/CD 3679	Produtos de Petróleo – Determinação de ponto de fulgor – Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products – Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo – Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
ISO 3987	Produtos de Petróleo – Óleos Lubrificantes e Aditivos – Determinação de Cinzas Sulfatadas Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo – Determinação de Enxofre – Espectrometria de Fluorescência de Raio X Petroleum Products – Determination of sulfur content – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry

EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN ISO 3679	Determinação do ponto de fulgor – Método do vaso fechado equilíbrio rápido Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)
EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo – Corrosividade ao Cobre – Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel – Determinação de Qualidade de Ignição – Método Cetano Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo – (Método de Referência) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos –

	Determinação de Metanol Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453 -	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO

					5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	- - -	6584 (8) (9) - -	-EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	- -	6584 (8) (9) -	EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6).	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de lodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

ANEXO B

Metodologias para análise de biodiesel de mamona

Autores: Danielle Sant Anna Gonçalves, Emmanuelle Sales Retori, Fátima Regina Dutra Faria, Gláucia Pires Leal, Klaire de Oliveira Cerqueira, Manoel J. R. Guimarães Neto, Marco Antonio Gomes Teixeira, Rosimery Souza do Carmo, Rosana Cardoso Lopes Pereira e Simone de Britto Araújo (Fundação Gorceix)

CENPES/PDEDS/QM

Novembro /2004

I – Introdução

A especificação do biodiesel a ser produzido no Brasil consta da Portaria nº 255/03 da Agência Nacional de Petróleo. Com relação às análises de glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, o método ASTM D6584 é indicado. Porém, em testes realizados no CENPES, foi verificado que esta metodologia não era adequada ao biodiesel de mamona, sendo necessário desenvolvimento de novos métodos de análise.

Assim após alguns testes, desenvolveram-se as metodologias descritas neste documento tanto para acompanhamento do processo de produção de biodiesel, bem como para atendimento aos requisitos de qualidade do produto final.

Capítulo 1:

DETERMINAÇÃO DE GLICERINA LIVRE EM BODIESEL POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

1. OBJETIVO

Este padrão prescreve o método para a determinação de glicerina livre em biodiesel, por cromatografia em fase gasosa. Este método é aplicável para biodiesel proveniente de qualquer oleaginosa, incluindo mamona.

2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

3. RESUMO DO MÉTODO

A amostra é analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se a técnica de padronização interna para quantificação do teor de glicerina livre presente no biodiesel.

4. APARELHAGEM

4.1. Cromatógrafo a gás.

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor tipo on-column e forno com capacidade de realizar programação de temperatura.

4.2. Computador

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna

Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 50% cianopropil-fenil e 50% dimetilpolisiloxano e dimensões 30m x 0,25mm x 0,25µm.

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Etanol, pureza maior que 99%.

5.2. Frasco com capacidade de 2mL para amostrador automático.

5.3. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.

5.4. Frasco com capacidade de 10mL com tampa.

5.5. Microseringa com capacidade de 5.0 μ L ou 10.0 μ L.

5.6. Etilenoglicol (padrão interno), pureza maior que 99%.

5.7. Glicerina, pureza maior que 99%.

5.8. Hidrogênio, pureza 99,999%.

5.9. Nitrogênio, pureza 99,999%.

5.10. Ar sintético, pureza 99,999%.

5.11. Hélio, pureza 99,999%.

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da aparelhagem.

6.1.1. Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo procedimentos descritos no manual do equipamento utilizado.

6.1.2. Estabelecer uma pressão de 7.6psi de hélio na coluna (vazão de cerca de 0.5mL/min).

6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura inicial: 75°C durante 0min.

b) Rampa 1:

Programação = 10°C/min.

Temperatura final = 210°C.

Tempo final = 52min.

c) Gás de arraste: hélio.

d) Temperatura do detector: 300°C.

e) Temperatura do injetor: acompanha temperatura do forno do cromatógrafo.

f) Vazão de nitrogênio para o detector ("gás make-up"): 30mL/min (Nota 1).

g) Vazão de hidrogênio para o detector: 35mL/min (Nota 1).

h) Vazão de ar sintético para o detector: 350mL/min (Nota 1).

i) Volume a ser injetado: 1.0 μ L.

j) Estabelecer o tempo de análise em 66min.

6.1.4. Realizar uma corrida em branco e avaliar se a linha base se encontra estável.

6.1.5. Após estabilização do sistema, realizar a compensação eletrônica do sinal, para eliminar o desvio da linha base devido à programação da temperatura do forno.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante.

6.2. Preparo da Curva de Calibração.

6.2.1. Preparar soluções de glicerina em etanol, em diferentes concentrações. As soluções preparadas devem estar numa faixa de concentração que normalmente são encontradas nas amostras.

6.2.2. A cada solução preparada, adicionar o padrão interno a uma concentração constante e próxima de 1% m/m.

6.2.3. Diluir aproximadamente 0.2 gramas desta solução em cerca de 4mL de etanol.

6.2.4. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

6.2.5. Identificar os picos de glicerina e etilenoglicol, de acordo com o cromatograma padrão anexo, e obter as respectivas áreas.

6.2.6. Calcular a relação das áreas entre os picos de acordo com a expressão a seguir:

$$RA_{(n)} = \frac{A_{(n)} \text{Substância}}{A_{(n)} \text{PI}}$$

Onde:

RA (n) = relação entre as áreas da substância de interesse e do padrão interno

A (n) Substância = área do componente de interesse (glicerina)

A(n) PI = área do padrão interno (etilenoglicol)

n = número correspondente à solução preparada

6.2.7. Criar uma curva de calibração, colocando no eixo das ordenadas os valores das relações de área e, no eixo das abscissas os valores de concentração dos respectivos componentes nas soluções.

6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

6.3.1. Em frasco de 10mL, previamente tarado, pesar cerca de 0,2g da amostra.

6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma seringa microlítica, uma quantidade de padrão interno de modo a resultar numa concentração final de 1% m/m do padrão interno em relação à amostra (cerca de 0,0020g).

6.3.3. Adicionar cerca de 4mL de etanol ao frasco. Homogeneizar bem a amostra.

6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Injetar 1.0µL da solução da amostra de biodiesel + padrão interno, pelo menos três vezes.

6.4.2. Identificar a glicerina a partir do tempo de retenção obtido através da solução padrão injetada para cálculo de fator de resposta. O anexo apresenta um cromatograma de uma solução padrão e um outro obtido a partir da análise de uma amostra de biodiesel de mamona.

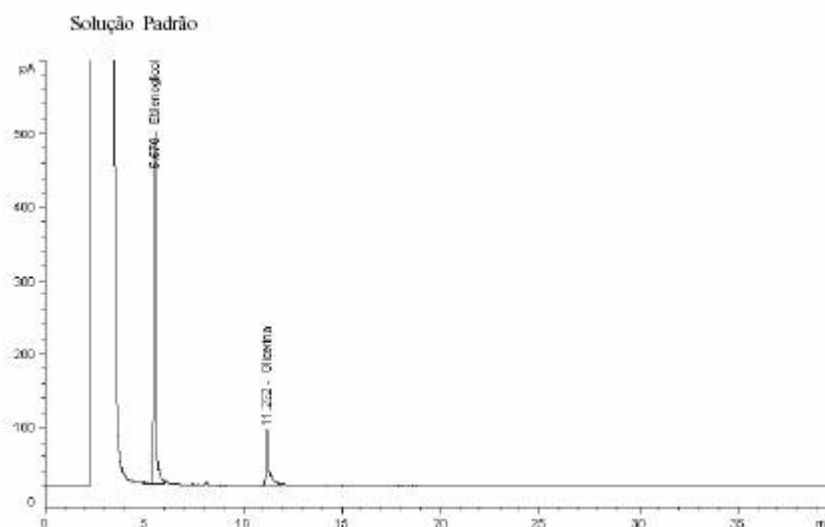
7. CÁLCULOS E RESULTADOS

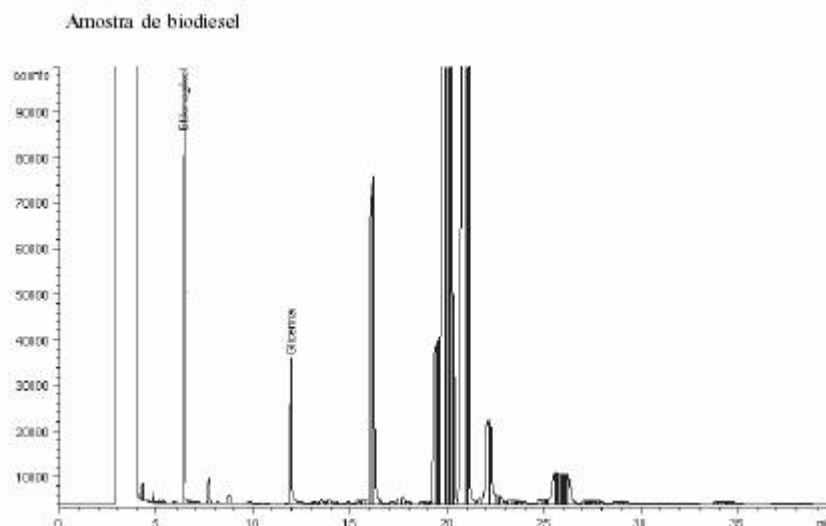
7.1 Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse através da integração correta dos mesmos.

7.2. Calcular a relação entre as áreas dos picos da glicerina e etilenoglicol (AGlicerina/APadrão Interno), para cada injeção. Calcular a média destes valores.

7.3. Inserir este valor médio de relação de áreas na equação da curva de calibração, obtendo-se então o valor da concentração da glicerina na amostra.

ANEXO





Capítulo 2: DETERMINAÇÃO DE MONOGLICERÍDEOS, DIGLICERÍDEOS E ÉSTERES TOTAIS EM BIODIESEL DE MAMONA POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

1. OBJETIVO

Este padrão prescreve o método para a determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia gasosa.

2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

- Ésteres totais – somatório de todos os ésteres obtidos a partir dos ácidos graxos presentes na matéria-prima usada na produção do biodiesel.

- Monoglicerídeos – somatório dos teores de monopalmitina, monolinoleína, monooleína, monoricinoleína e outros monoglicerídeos presentes no biodiesel.

- Diglicerídeos – somatório dos teores de dilinoleína, dioleína, diricinoleína e outros diglicerídeos presentes no biodiesel.

3. RESUMO DO MÉTODO

A amostra é analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se adição de padrão interno para quantificação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais presentes no biodiesel. A quantificação é realizada utilizando-se padronização interna e fatores de correção de resposta para o detector de ionização de chama.

4. APARELHAGEM

4.1. Cromatógrafo a gás.

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor tipo oncolumn e forno com capacidade de processar 3 rampas de programação de temperatura, no mínimo.

4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna.

Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 95% de dimetilpolisiloxano e 5% de fenilmetilpolisiloxano e dimensões 30m x 0,25mm x 0,1µm.

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

- 5.1. Clorofórmio P.A..
- 5.2. Piridina P.A..
- 5.3. Frasco com capacidade de 2mL para amostrador automático.
- 5.4. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.
- 5.5. Frasco âmbar de 20mL, com tampa.
- 5.6. Micro-seringa com capacidade de 5.0 μ L ou 10 μ L.
- 5.7. Pipetas Pasteur.
- 5.8. Tricaprina (1,2,3 – tridecanoilglicerol), pureza maior que 99%.
- 5.9. Monooleína (1-mono[cis-9-octadecenoil]-rac-glicerol), pureza maior que 99%.
- 5.10. Dioleína (1,3-di[cis-octadecenoil]-glicerol), pureza maior que 99%.
- 5.11. Éster behênico (docosanoato de metila), pureza maior que 99%.
- 5.12. Hidrogênio, pureza de 99,999%.
- 5.13. Nitrogênio, pureza de 99,999%.
- 5.14. Ar sintético, pureza de 99,999%.
- 5.15. Hélio, pureza de 99,999%.

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparação da aparelhagem.

6.1.1. Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo procedimentos descritos no manual do equipamento utilizado.

6.1.2. Estabelecer uma pressão de 26.5psi de hélio na coluna (vazão de cerca de 3mL/min).

6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura inicial: 50°C durante 1 min.

b) Rampa 1:

Programação = 15°C/min.

Temperatura final = 180°C.

Tempo final = 0 min.

Rampa 2: Programação = 7°C/min.

Temperatura final = 230°C.

Tempo final = 0 min.

Rampa 3: Programação = 20°C/min.

Temperatura final = 380°C.

Tempo final = 10min.

c) Gás de arraste: hélio.

e) Temperatura do detector: 380°C.

f) Temperatura do injetor: desligado.

g) Vazão de nitrogênio auxiliar para o detector (make-up): 30mL/min (Nota 1).

h) Vazão de hidrogênio para o detector: 35mL/min (Nota 1).

i) Vazão de ar sintético para o detector: 350mL/min (Nota 1).

j) Volume a ser injetado: 1.0 μ L.

k) Estabelecer o tempo total de análise em 35min.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante.

6.2. Cálculo dos fatores de resposta relativos ao padrão interno.

6.2.1. Preparar uma solução dos padrões de monooleína, dioleína, docosanoato de metila e tricaprina.

6.2.2. Pesar num frasco âmbar de 20mL, 0,1g de monooleína, de dioleína e de docosanoato de metila. Adicionar massa de padrão interno tricaprina de modo a resultar em uma concentração final de 5%mm. Acrescentar 10mL de piridina.

6.2.3. Injetar 1µL da solução, identificar os picos e obter as áreas correspondentes a cada componente.

6.2.4. Calcular os fatores de resposta absolutos como mostrado a seguir:

– Fatores absolutos:

$f_{abs} \text{ substância} = \text{concentração substância} / \text{área substância}$

onde:

$f_{abs} \text{ substância} = \text{fator de resposta absoluto de cada substância}$

substância = monooleína, dioleína, éster, tricaprina (padrão interno)

6.2.5. Calcular os fatores relativos como mostrado abaixo (nota 2):

– Fatores relativos:

$f_{rel} \text{ substância} = f_{abs} \text{ substância} / f_{abs} \text{ tricaprina}$

onde:

$f_{rel} \text{ substância} = \text{fator de resposta de cada substância em relação ao tricaprina}$

substância = monooleína, dioleína, e éster .

Nota 2: O fator relativo será utilizado para corrigir o percentual final de cada substância.

6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

6.3.1. Em frasco âmbar de 20mL, previamente tarado, pesar cerca de 0,1g da amostra.

6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma espátula, massa de padrão interno tricaprina de modo a resultar em uma concentração final de 5%mm (cerca de 0,0050g).

6.3.3. Adicionar cerca de 10mL de clorofórmio ao frasco. Homogeneizar bem a amostra. Transferir para o frasco do amostrador automático.

6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Realizar uma corrida em branco e avaliar se a linha base se encontra estável.

6.4.2. Após estabilização do sistema, realizar a compensação eletrônica do sinal, para eliminar o desvio da linha base devido à programação da temperatura do forno.

6.4.3. Injetar 1.0µL da solução da amostra + padrão interno, pelo menos duas vezes.

6.4.4. Identificar os componentes de interesse, utilizando o cromatograma do Anexo I (Nota 3).

Nota 3: A identificação dos picos referentes aos monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres deve ser realizada a partir de um cromatograma padrão obtido após análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM).

7. CÁLCULOS E RESULTADOS

7.1 Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse da amostra, através da integração correta dos mesmos.

7.2. Após obtenção das áreas correspondentes a cada pico, calcular as respectivas concentrações como descrito abaixo:

$$\% \text{ Substância} = \frac{\% \text{ Tricaprina} \times A_{\text{substância}} \times f_{rel} \text{ Substância}}{A_{\text{Tricaprina}} \times f_{rel} \text{ Tricaprina}}$$

Onde:

% substância = concentração da substância de interesse, em % massa.

% Tricaprina = concentração da Tricaprina, em % massa.

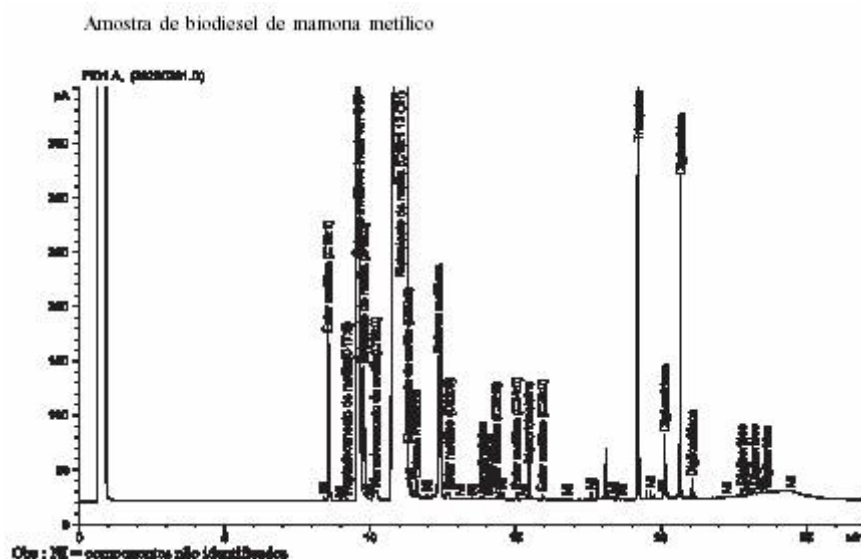
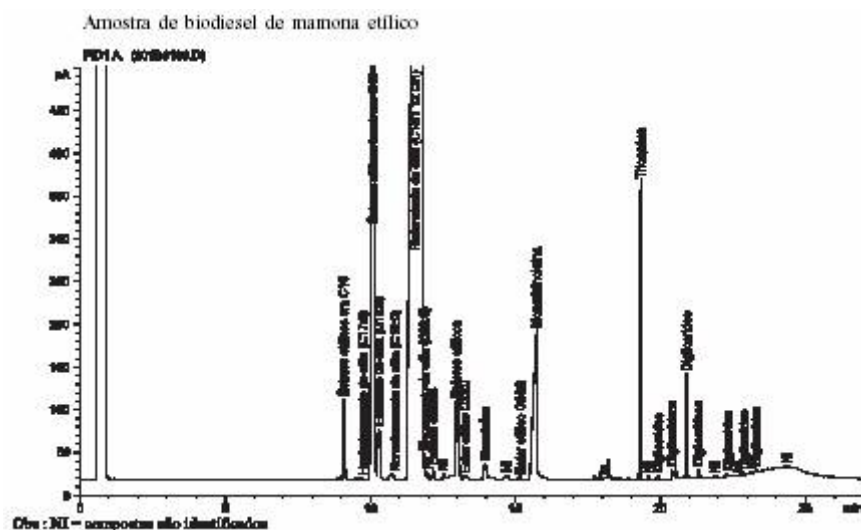
Asubstância = área da substância.

frelsubstância = fator relativo da substância.

A_{Tricaprina} = área da Tricaprina (Padrão Interno).

frel_{Tricaprina} = 1,0

7.3. A concentração, em %mm, de cada substância é obtida a partir de uma média entre os valores encontrados para as 2 injeções da amostra.



Capítulo 3: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METANOL E/OU ETANOL EM BODIESEL POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

1. OBJETIVO

Este método descreve a determinação da concentração de metanol e etanol em biodiesel por cromatografia gasosa. É aplicável a amostras de biodiesel provenientes de qualquer oleaginosa, incluindo mamona.

2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

3. RESUMO DO MÉTODO

A amostra é analisada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se a técnica de padronização interna para quantificação do teor de etanol e/ou metanol presentes no biodiesel. O padrão interno utilizado é o tert-butanol.

4. APARELHAGEM

4.1 Cromatógrafo a gás.

Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor tipo split/splitless e forno com capacidade de realizar de programação de temperatura.

4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna.

Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 100% metil silicone e dimensões 30m x 0,32mm x 3µm.

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Metanol, pureza maior que 99%.

5.2. Etanol, pureza maior que 99%.

5.3. n-Butanol, pureza maior que 99%.

5.4. terc-Butanol (padrão interno), pureza maior que 99%.

5.5. Hidrogênio, pureza 99,999%.

5.6. Ar sintético, pureza 99,999%.

5.7. Nitrogênio, pureza 99,999%.

5.8. Micro-seringa com capacidade de 10,0µL.

5.9. Pipetas Pasteur.

5.10. Frascos com capacidade de 2mL para amostrador automático.

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da Aparelhagem.

6.1.1. Instalar as extremidades da coluna no injetor capilar e no detector do cromatógrafo, seguindo o procedimento descrito no manual do equipamento utilizado.

6.1.2. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura no injetor: 175°C.

b) Temperatura no detector: 260°C.

c) Temperatura inicial da coluna: 50°C por 6min.

d) Rampa 1:

Programação: 20°C/min.

Temperatura final: 260°C.

Tempo final: 50min.

e) Gás de arraste: hidrogênio.

f) Pressão na entrada da coluna: 12Psi.

g) Vazão de split: 50mL/min.

h) Vazão de Hidrogênio no detector: 30mL/min (Nota 1).

i) Vazão de Nitrogênio no detector: 30mL/min (Nota 1).

j) Vazão de Ar sintético no detector: 350 a 400mL/min (Nota 1).

6.1.3. Testar vazamentos.

6.1.4. Volume a ser injetado: 1,0µL.

6.1.5. Realizar uma corrida em branco e avaliar a qualidade do detector.

6.1.6. Estando o sinal estável realizar uma compensação do sinal do detector.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante.

6.2. Preparo da Curva de Calibração.

6.2.1. Preparar soluções com os padrões de interesse contendo diferentes concentrações (% em massa) utilizando o n-butanol como solvente. As soluções preparadas devem estar numa faixa de concentrações que normalmente são encontradas nas amostras.

6.2.2. A cada solução preparada adicionar o padrão interno de modo a resultar numa concentração final constante, em torno de 10% em massa.

6.2.3. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

6.2.4. Identificar os picos de etanol e/ou metanol e terc-butanol, de acordo com o cromatograma padrão anexo, e obter as respectivas áreas.

6.2.5. Obter as áreas dos picos de metanol, etanol e terc-butanol. Fazer uma média de três injeções de cada solução padrão.

6.2.6. Calcular a relação das áreas entre os picos de acordo com a expressão abaixo:

$$R_{A(m)} = \frac{A_m}{A_{PI}}$$

Onde:

Ra(m) – relação de área do componente m.

Am – área obtida do componente m.

API – área obtida do padrão interno (terc-Butanol).

6.2.7. Criar uma curva de calibração, colocando no eixo das abscissas os valores das relações de área e, no eixo das ordenadas os valores de concentração dos respectivos componentes nas soluções.

6.3. Preparo da Amostra.

6.3.1. Em um frasco de amostrador automático, previamente tarado, pesar aproximadamente 1g da amostra.

6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma pipeta, uma quantidade de padrão interno, para que este fique numa concentração de 10% mm na amostra.

6.4. Execução do ensaio.

6.4.1. Injetar 1,0µL da amostra pura, para confirmar que não há presença de compostos que co-eluem com o terc-butanol.

6.4.2. Em seguida, injetar 1,0µL da amostra adicionada do padrão interno.

6.4.3. Repetir a injeção pelo menos três vezes, para avaliar a repetitividade das injeções.

6.4.4. Identificar no cromatograma da amostra os componentes a serem quantificados, metanol e/ou etanol, a partir da identificação dos mesmos nos cromatogramas das soluções padrões.

7. CÁLCULOS E RESULTADOS

7.1. Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse presentes na amostra através da integração correta dos mesmos.

7.2. Calcular a relação das áreas referentes ao componente de interesse de acordo com a expressão descrita no item 6.2.5.

7.3. Em seguida, insere-se esta relação obtida na curva de calibração do respectivo componente e faz-se uma interpolação a fim de que se encontre a correspondente concentração do componente na amostra.

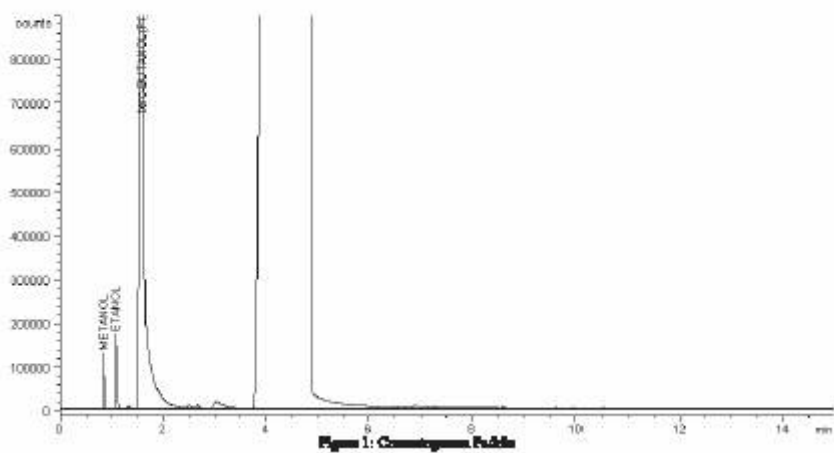
7.4. É feita uma média entre os valores obtidos para as três injeções da amostra.

7.5. O resultado é dado em percentagem (%) mássica do álcool correspondente.

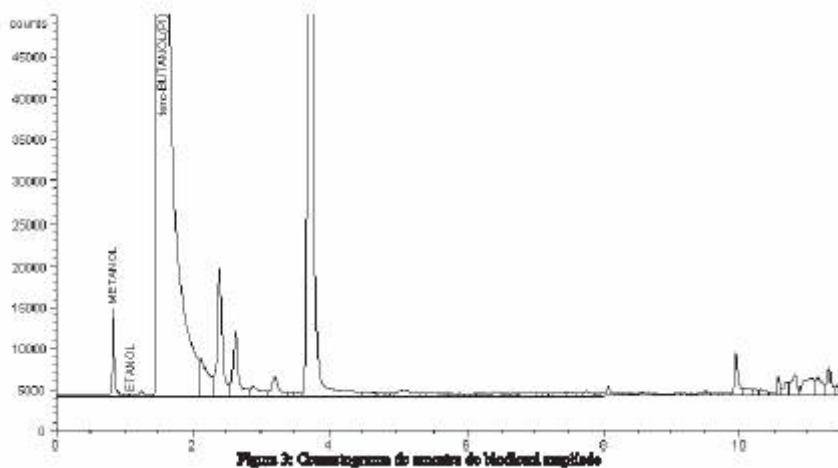
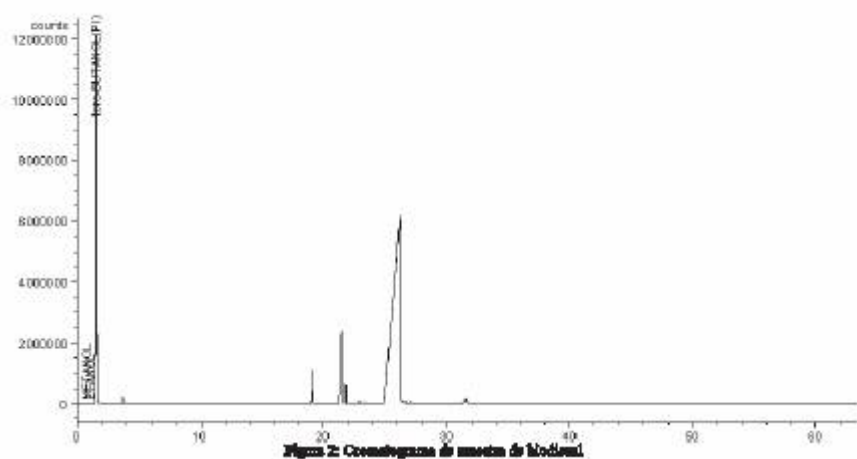
ANEXO

EXEMPLO DE CROMATOGRAMA

- Mistura Padrão



- Amostra + Padrão interno (terc-Butanol)



Capítulo 4: **DETERMINAÇÃO DE GLICERINA TOTAL E DO TEOR DE TRIGLICERÍDEOS EM BIO-DIESEL DE MAMONA**

1. OBJETIVO

Este padrão prescreve o método para a determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona, por volumetria. Este método é aplicável para biodiesel proveniente de mamona.

2. DEFINIÇÕES

- Biodiesel – combustível renovável produzido a partir de óleos de origem vegetal ou animal, a ser utilizado em misturas com óleo diesel.

3. RESUMO DO MÉTODO

Faz-se a lise dos triglicerídios presentes no biodiesel, gerando glicerina que é posta a reagir com ácido periódico. O excesso deste é determinado por iodometria.

4. APARELHAGEM

- 4.1. Balão volumétrico de 1 litro com tampa de vidro
- 4.2. Pipetas volumétricas calibradas de 10, 25, 50 e 100ml
- 4.3. Erlenmeyers de 400ml, com vidros de relógio para tampas
- 4.4. Buretas de 50 e 100 mL, ambas com divisões de 0,1mL
- 4.5. Cilindros graduados de 100ml e 1000ml
- 4.6. Erlenmeyers de 400ml
- 4.7. Balão de fundo redondo

5. MATERIAIS E REAGENTES

- 5.1. Ácido periódico
- 5.2. Tiosulfato de sódio
- 5.3. Iodeto de potássio
- 5.4. Ácido acético glacial
- 5.5. Amido solúvel
- 5.6. Clorofórmio
- 5.7. Dicromato de potássio
- 5.8. Ácido clorídrico, peso específico 1,19
- 5.9. Hidróxido de potássio

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo de soluções

6.1.1 Solução de ácido periódico

Dissolver 5,4 gramas de ácido periódico em 100ml de água destilada e juntar então 1.900ml de ácido acético glacial, misturar intensamente e guardar em frasco escuro com tampa de vidro.

6.1.2. Soluções de tiosulfato de sódio

6.1.2.1 Para preparar a solução 0,05N, dissolver 12,4 gramas de tiosulfato de sódio em água destilada e diluir para 1000ml em balão volumétrico e padronizar conforme o procedimento descrito abaixo:

-pipetar 25ml da solução padrão de dicromato de potássio em um bécher de 400ml e juntar a seguir 5ml de ácido clorídrico e 10ml da solução de iodeto de potássio; misturar bem, aguardar 5 minutos e então adicionar 100ml de água destilada.

- titular com a solução de tiosulfato de sódio, agitando continuamente, até que a cor amarela tenha quase desaparecido.

- adicionar 1-2ml de solução de amido e continuar lentamente a titulação com solução de tiosulfato, até desaparecimento da cor azul.

Cálculo da normalidade do tiosulfato de sódio:

$N = 2,5 / V$, sendo V é a média dos volumes em ml de solução de tiosulfato consumida.

6.1.2.2. Para preparar a solução 0,01N, tomar 100ml e diluir até 500mL em balão volumétrico.

6.1.3. Solução de iodeto de potássio

Dissolver 150 gramas de iodeto de potássio em água destilada e diluir para 1000ml.

6.1.4. Solução de indicador de amido

- Fazer uma pasta homogênea com 10 gramas de amido solúvel em água destilada fria.

- Adicionar 1 litro de água destilada fervente, misturar rapidamente e deixar esfriar.

Nota: A solução deve ser mantida a 4-10°C em geladeira; a solução deve ser substituída por uma nova solução sempre que se observar dificuldade na viragem nítida do indicador.

Para testar a sensibilidade do indicador preparado, colocar 2ml da solução em 100ml de água destilada e juntar 0,05ml de solução 0,1N de iodo; a coloração azul intenso produzida deve ser descorada mediante a adição de 0,05ml de solução 0,1N de tiosulfato de sódio.

6.1.5. Solução de dicromato de potássio

Dissolver 4,9035 gramas de dicromato de potássio, finamente moído e secado em estufa, em água destilada e elevar o volume a 1000ml, em balão volumétrico.

6.1.6. Solução alcoólica de potassa

Dissolver 40 gramas de hidróxido de potássio em 1 litro de álcool a 95% e filtrar antes do uso, se a solução estiver turva.

6.2. Execução do ensaio.

6.2.1. Pesar cerca de 10g de amostra em balão de fundo redondo (massa de amostra = P).

6.2.2. Adicionar 100ml de solução alcoólica de potassa e refluxar suavemente durante 30 minutos, em manta de aquecimento.

6.2.3. Preparar uma mistura composta de 90ml de clorofórmio e 25ml de ácido acético glacial, em um balão volumétrico de 1 litro.

6.2.4. Após o refluxo, lavar o condensador com um pouco de água deionizada, recolhendo as lavagens no próprio balão de fundo redondo contendo amostra. Transferir o conteúdo do balão de fundo redondo para o balão volumétrico preparado no item anterior e misturar por agitação. Lavar 3 vezes o balão de fundo redondo com água deionizada (25ml por lavagem) e transferir todas águas de lavagem para o balão volumétrico, onde encontra-se a amostra.

6.2.5. Ao balão volumétrico, que contém a amostra, adicionar cerca de 500ml de água deionizada, tampar o balão e agitá-lo vigorosamente durante 30-60 segundos.

6.2.6. Após agitação, adicionar água deionizada até a marca de 1000ml e misturar bem, mediante inversões do balão.

6.2.7. Deixar o balão em repouso até que ocorra uma separação nítida das camadas aquosa e de clorofórmio no mesmo.

6.2.8. Pipetar 25ml da solução de ácido periódico para cada um de 4 erlenmeyers graduados de capacidade 400ml.

6.2.9. Em cada um de 2 erlenmeyers com solução de ácido periódico, juntar 50ml de camada aquosa, decantada no balão volumétrico; misturar bem, cobrir com um vidro de relógio e aguardar 30 minutos, deixando os balões em local livre de luz intensa ou do sol e nunca além de 1,5 horas em temperatura ambiente.

Nota: Caso a solução aquosa contenha materiais sólidos em suspensão, ela deverá ser filtrada antes de se pipetar a alíquota de volume V para análise.

6.2.10. Em cada um dos 2 erlenmeyers com ácido periódico restantes, adicionar 50ml

de água deionizada, para 2 testes em branco.

6.2.11. Após o tempo de espera, juntar imediatamente antes da sua titulação, 20ml da solução de iodeto de potássio, agitar lentamente e deixar em repouso durante 1 minuto no mínimo e 5 minutos no máximo.

6.2.12. Após o repouso, diluir até 200ml com água deionizada e titular com solução de tiosulfato de sódio 0,05N. A titulação deverá proceder até que o titulado esteja amarelo claro.

6.2.13. Juntar 2ml de solução de amido e continuar a titulação até que a cor azul desapareça. Anotar o volume final de acordo com:

A = volume médio final consumido na titulação de amostra

B = volume médio final consumido na titulação em branco

e verificar as relações abaixo, explicadas nos itens 6.2.14 e 6.2.15.

6.2.14. Caso se obtenha $A < 80\%$ de B, repetir a análise, utilizando menor volume de alíquota (25, 10, 5, 3, 2 ou 1mL) da camada aquosa separada (variação do valor de V, no item 6.2.9) até obter um resultado que obedeça à essa condição. Caso seja atingido 1 ml de amostra, utilizar o volume final de A, mesmo que seja $< 80\%$ de B.

Nota: Para todos os volumes de alíquotas acima é utilizado como titulante a solução de tiosulfato de sódio 0,05N.

6.2.15. Caso a diferença (B-A) de consumo de solução de tiosulfato entre a titulação da amostra e titulação do branco seja:

6.2.15.1 Inferior a 4ml e superior a 2ml, refazer a análise utilizando 100ml de solução aquosa decantada (substituindo assim o volume descrito no item 6.2.9) e titular com bureta de 50ml utilizando a solução de tiosulfato de sódio 0,05N;

6.2.15.2 Inferior a 2ml, refazer a análise utilizando 100ml de solução aquosa decantada (substituindo assim o volume descrito no item 6.2.9) e titulando com bureta de 100ml utilizando uma solução de tiosulfato de sódio 0,01N;

7. CÁLCULOS

7.1. Percentual em massa de glicerina total (%gt=% em massa de glicerina total)

Dados necessários:

B = volume médio da titulação do branco (ml)

A = volume médio da titulação da amostra (ml)

N = normalidade exata da solução de tiosulfato usada para a última titulação

P = massa inicial de amostra (g)

V = volume da alíquota de solução aquosa decantada do balão volumétrico usada para a última titulação

$$\%gt = 2071,8.(B-A).N/(P.V)$$

7.2. Percentual de triglicerídeos (%t = % em massa de triglicerídeos)

Dados necessários:

- Obtidos de ensaio cromatográfico, vide capítulos 1 e 2

%gl = % em massa de glicerina livre

%m = % em massa de monoglicerídeos

%d = % em massa de diglicerídeos

- Obtido do item 7.1:

%gt = % em massa de glicerina total

- Dados médios para biodiesel de mamona:

PMm = peso molecular médio dos monoglicerídeos = 370

PMd = peso molecular médio dos diglicerídeos = 648

PMt = peso molecular médio dos triglicerídeos = 927,8

$$\%t = (PMt/92,09).[\%gt - (\%gl + 92,09.\%m/PMm + 92,09.\%d/PMd)]$$

8. Variabilidade

Duas replicações de B ou A não devem apresentar resultados diferentes entre si em mais que 0,3ml. Nestas condições, o desvio padrão experimentalmente avaliado dos resultados é cerca de 0,005% em percentual de glicerina total, e a amplitude máxima da diferença de resultados de duas determinações estatisticamente independentes aceitável é de 0,010%.

Anexo 06c resolução ANP 07

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

Nota:

Revogada pela Resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012 – Efeitos a partir de 18.5.2012.

O DIRETOR-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 207, de 19 de março de 2008,

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 para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5%, em volume, a partir de 1º de janeiro de 2010.

(Nota)

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

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

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

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

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º 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.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. 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 avaliadas 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.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP nº 31 de 21 de outubro de 2008.

(Nota)

§ 5º (Revogado).

(Nota)

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido 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 e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

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 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

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

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das de-

terminações 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 uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação 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, diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia em fase 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 de mamona
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 (ICPOES)
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 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 em fase gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico

(Nota)

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the 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	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for 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 Free and Total Glycerine in 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
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
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 ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – 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	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO

					12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
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 (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	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 de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (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 15771 -	6584 (8) -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	H	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (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 pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (7) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

Anexo 06d Resolução ANP14

RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012

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

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

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

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

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

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

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

Resolve:

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

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

Das Definições

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Da Comercialização

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

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

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

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

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

- I - Data da ocorrência;
- II - Número e data de emissão da Nota Fiscal e;
- III - CNPJ do emitente da Nota Fiscal.

Da Certificação do Biodiesel

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

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

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

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

§ 4º Caso o produto não seja comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, a partir da data de certificação constante do Certificado da Qualidade, a característica massa específica a 20 °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 Inspectora somente poderão utilizar o Boletim de Análise como Certificado da Qualidade quando o mesmo for emitido por laboratório próprio, cadastrado na ANP, e contemplar todas as características necessárias à certificação do produto.

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

I - razão social;

II - número de cadastro do laboratório;

III - endereço completo;

IV - métodos utilizados para realização das análises.

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

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

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

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

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

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

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

§ 4º O Certificado da Qualidade deverá ser obrigatoriamente rastreável às suas re-

spectivas 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 óptica 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)
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