



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Monitoramento da Estabilidade Oxidativa
no Armazenamento de Biodiesel Metílico
de Soja/Mamona e Blendas em
Recipientes de Vidro*

MARCO AURÉLIO RODRIGUES DE MELO



João Pessoa
Novembro/2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Monitoramento da Estabilidade Oxidativa
no Armazenamento de Biodiesel Metílico
de Soja/Mamona e Blendas em
Recipientes de Vidro*

MARCO AURÉLIO RODRIGUES DE MELO

Dissertação apresentada ao
Centro de Ciências Exatas e
da Natureza, Universidade
Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências
para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza
Dr. Eduardo H. de Siqueira Cavalcanti

João Pessoa
Novembro/2009

M528m Melo, Marco Aurélio Rodrigues de.

Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento de biodiesel metílico de soja/mamona e blendas em recipientes de vidro / Marco Aurélio Rodrigues de Melo.- João Pessoa, 2009.

93f. : il.

Orientadores: Antônio Gouveia de Souza, Eduardo H. de Siqueira Cavalcanti

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

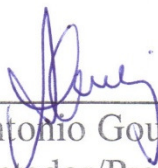
1. Química Orgânica. 2. Biodiesel – soja/mamona. 3. Estabilidade oxidativa – avaliação. 4. Propriedades fluidodinâmicas. 5. Blendas.

UFPB/BC

CDU: 547(043)

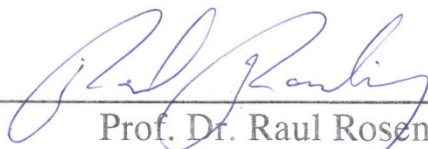
Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro

Aprovada pela banca examinadora:

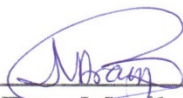


Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador/Presidente

Prof. Dr. Eduardo Homem Siqueira Cavalcanti
2º. Orientador



Prof. Dr. Raul Rosenhaim
Examinador



Profa. Dra. Marileide Lira de Araújo Tavares
Examinadora

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais José de Medeiros (in memoriam) e Marilene, por tudo o que sei, à minha esposa Andrea, aos filhos Felipe e Fernanda, pelo apoio e compreensão nas muitas horas de pesquisa.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela proteção em todos os momentos de minha vida;

À minha esposa Andrea pelas inúmeras sugestões e paciência, durante este trabalho;

À minha família pelo incentivo e constante torcida para o meu sucesso;

Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela competente e segura orientação e pela capacidade de criar as condições para a execução deste trabalho e incentivo ao meu crescimento profissional;

Ao Dr. Eduardo Homem de S. Cavalcanti pelas sugestões, críticas e pela experiência compartilhada;

Ao Prof. Dr. José Régis de Botelho (*in memorian*), Prof. Dr. Luiz Soledade e Prof. Dr. José Rodrigues Filho por terem partilhado seus conhecimentos e contribuição no decorrer da elaboração deste trabalho;

Ao grande amigo Manoel “Calixto” Barbosa Dantas pelas inúmeras contribuições e apoio na revisão e tradução das nossas publicações e pelas críticas aos Seminários e Dissertação;

Aos técnicos do LACOM, Lúcia e Rogério pela agradável convivência;

Ao supervisor do LACOM Dr. Raul e Dra. Evaneide pela realização das análises cromatográficas e também pela transmissão do seu vasto conhecimento em instrumentação, pelas proveitosas discussões e convívio agradável;

Às amigas Rosa e Luzenir pela contribuição na organização e análises desse trabalho e pelas críticas sempre proferidas;

Ao grande Christiano pelo companheirismo e troca de experiências;

À Juciana pela simpatia com que me atende na Secretaria do LACOM;

Aos pesquisadores de Iniciação Científica pelo apoio constante e convivência agradável: Rebeca, Gabi, Thiago, Natan, Jaílson, Edson e Anderson;

À Geuza, Anderson, Lécia, Nataly, Andrea Suame, Marcos, Herbet, Adriano e Gabriel pela troca de experiências;

Ao AMIGO Marcos Pequeno pela amizade, competência e cordialidade;

Aos colegas de curso, funcionários e professores do LACOM, e, também a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, pela amistosa convivência e companheirismo;

Ao LACOR/INT – Laboratório de Corrosão e Resíduo/Instituto Brasileiro de Tecnologia, pelas análises realizadas;

À CAPES pelo apoio financeiro concedido;

À Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel/MCT/FINEP, pelos recursos financeiros concedidos para o desenvolvimento deste Projeto;

Aos colegas Luiz Roberto, Hugo, Thais, Vera (INT) e Luiz Guilherme (UFRJ) pelas sínteses dos biodiesel, preparo das blendas e análises;

A todos que direta ou indiretamente tenham contribuído para a realização deste trabalho.

“O propósito do aprendizado é crescer,
e nossas mentes, diferentes de nossos
corpos, podem continuar crescendo
enquanto continuamos a viver.”

Mortimer Adler

Título: Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro

Autor: Marco Aurélio Rodrigues de Melo

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Resumo

O presente trabalho buscou sintetizar, armazenar e monitorar os biodiesel proveniente da transesterificação homogênea alcalina do óleo de soja e mamona via rota metílica, por catálise básica, bem como avaliar a estabilidade de indução oxidativa pela norma EN14112 durante o período de 60 dias. Também, foi observado o comportamento dos referidos biodiesel, inseridos em blendas nas proporções variando de 10, 20 e 30% v/v de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, denominadas de M10, M20 e M30 (em recipientes de vidro fechados com luz), respectivamente. Conforme análises físico-químicas, todas as especificações para ambos biodiesel e blendas satisfizeram as exigências dos limites permitidos pelo Regulamento Técnico nº 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Com exceção do tempo de indução oxidativa (0,60 h) e a viscosidade cinemática (13,98 mm²/s) que apresentaram valores fora dos limites estabelecidos pela norma vigente. As blendas apresentaram maior estabilidade oxidativa em relação ao biodiesel metílico de soja, e, portanto, suas blendas mais concentradas em biodiesel metílico de mamona, apresentam maior segurança em relação ao armazenamento. O estudo das propriedades fluido-dinâmicas demonstrou que tanto os resultados de ponto de nevoa, fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio, apresentaram comportamento semelhantes para os biodiesel metílicos e blendas e, portanto nestas concentrações o biodiesel metílico de mamona atua como um aditivo natural ao biodiesel metílico de soja. Através do método EN 14112 verificou-se que a blenda M30 é mais resistente ao processo de oxidação durante armazenamento de 60 dias.

Palavras-chave: Biodiesel, Estabilidade Oxidativa, Armazenamento, Propriedades Fluidodinâmicas, Blendas.

Title: Monitoring of the Oxidative Stability Toward the Storage in Glass Containers
Soybean/Castor Oil Methanol Biodiesel and the Blends

Author: Marco Aurélio Rodrigues de Melo

Advisers: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Abstract

The present paper aimed at synthesizing, storing and monitoring biodiesel from the alkaline homogeneous transesterification of soybean oil and castor oil, using the methanol route, as well as evaluating the oxidative stability, during a 60 day-period, by means of the EN14112 standard. Blends of castor oil biodiesel and soybean oil biodiesel, containing 10, 20 and 30% v/v of castor oil biodiesel, respectively called M10, M20 and M30, were stored within illuminated and closed glass containers and later characterized. The physico-chemical analyses, performed for the two different biodiesel types and their blends, met most the requirements stated by the Technical Rule number 7 from the Brazilian National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels. The exceptions were the oxidative induction time (0.60 h) and the kinematic viscosity (13.98 mm²/s), which displayed values outside the limits established by the aforementioned agency. The blends displayed a higher oxidative stability than the pure soybean oil biodiesel, obtained by the methanol route. Thus, the blends with higher amounts of castor oil biodiesel, obtained by the methanol route, presented a higher safety, on the storage standpoint. The fluid-dynamic properties, cloud point, pour point and cold filter plugging point, pointed out similar behaviors for the blends and the pure biodiesels, obtained by the methanol route. Thus, in the studied concentrations, the castor oil methanol biodiesel acts as a natural additive for the soybean methanol biodiesel. By means of the EN 14112 standard, it was observed that the blend M30 is the one that is the most immune to the oxidation process, during the storage period of 60 days.

Keywords: Biodiesel, Oxidative stability, Storage, Fluid-Dynamic properties, Blends.

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Processo de Obtenção do Biodiesel.....	28
Figura 4.1 - Fluxograma das sínteses e caracterização dos Biodiesel e Blendas.....	34
Figura 4.2 - Esquema do Reator Isotérmico.....	35
Figura 4.3 - Reator Inox 200L.....	36
Figura 4.4 - Processo de Transesterificação.....	36
Figuras 4.5 e 4.6 - Processo de lavagem do Biodiesel.....	37
Figura 4.7 - Processo de secagem do Biodiesel.....	37
Figura 4.8 - Preparação do metóxido.....	38
Figura 4.9 - Mistura do óleo de Mamona e Metóxido	39
Figura 4.10 - Armazenamento do biodiesel de Soja/ Mamona e Blendas.....	40
Figura 4.11 - Cromatógrafo GCMS.....	43
Figura 4.12 - Equipamento para medida do Ponto de Entupimento de Filtro à Frio.....	44
Figura 4.13 - Equipamento usado para obtenção dos valores de Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez.....	45
Figura 4.14 - Viscosímetro Cinemático Manual, Marca Julabo, modelo ME 18V.....	46
Figura 4.15 - Equipamento Rancimat.....	46
Figura 4.16 - Esquema Ensaio de Estabilidade à Oxidação Rancimat.....	46
Figura 5.1. - Viscosidade Cinemática das Blendas.....	51
Figura 5.2. Cromatograma dos Biodiesel Metílicos de Soja, Mamona e Blendas.....	52
Figura 5.3. Índice de Acidez de Blendas (M10, M20 e M30).....	59
Figura 5.4. Estabilidade Oxidativa do Biodiesel Metílico de Soja (M0) e Biodiesel Metílico de Mamona (M100).....	60
Figura 5.5. Estabilidade Oxidativa de Blendas (M10, M20 e M30).....	61

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Produção Nacional de Biodiesel (Barris).....	25
Tabela 3.2. Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.....	26
Tabela 3.3. Composição dos ácidos graxos do óleo de mamona.....	27
Tabela 4.1. Condições de programação da temperatura do forno para análise do teor de éster	42
Tabela 5.1. Índice de Acidez dos Biodiesel Metílicos de Soja (M0), Mamona (M100) e Blendas - T0.....	48
Tabela 5.2. Índice de Iodo dos Biodiesel Metílicos de Soja(M0), Mamona (M100) e Blendas.....	49
Tabela 5.3. Viscosidade Cinemática dos Biodiesel Metílicos de Soja (M0), Mamona (M100) e Blendas.....	50
Tabela 5.4.Composição dos Ésteres Metílicos de Soja (M0), Mamona (M100) e Blendas.....	53
Tabela 5.5.Ponto de Entupimento de Filtro à Frio, Ponto de Névoa e Ponto de Fluidiez dos Biodiesel Metílicos de Soja, Mamona e Blendas (M10, M20 e M30).....	55
Tabela 5.6. Estabilidade Oxidativa dos Biodiesel Metílicos de Soja (M0) e Mamona (M100)- T0.....	56
Tabela 5.7. Estabilidade Oxidativa das Blendas (M10, M20, M30) - T0.....	57
Tabela 5.8. Índice de Acidez dos Biodiesel Metílicos de Soja (M0) e Mamona (M100) e Blendas - T30 e T60.....	58
Tabela 5.9. Estabilidade Oxidativa dos Biodiesel de Soja (M0) e Mamona (M100).....	60
Tabela 5.10. Estabilidade Oxidativa das Blendas (M10, M20 e M30).....	61

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

AOCS - American Oil Chemists' Society

ASTM – American Society for Testing and Materials;

B2 – Combustível 80% de diesel, 20% de biodiesel;

CG – Cromatografia Gasosa;

COPPE – Coordenação de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia/UFRJ;

INT – Instituto Nacional de Tecnologia;

LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais;

LACOR – Laboratório de Corrosão e Resíduo;

M0 – Biodiesel metílico de soja;

M10 – Blenda 90% biodiesel de soja e 10% biodiesel de mamona;

M20 - Blenda 80% biodiesel de soja e 20% biodiesel de mamona;

M30 - Blenda 70% biodiesel de soja e 30% biodiesel de mamona;

M100 – Biodiesel metílico de mamona;

OIT – Tempo de Indução Oxidativa;

PDSC – Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada;

PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;

PN – Ponto de Névoa;

PF – Ponto de Fluidez

R – Radical graxo do éster;

TR – Tempo de Retenção

T0 – Tempo zero;

T30 – Tempo: 30 dias;

T60 – Tempo: 60 dias;

γ – Taxa de Cisalhamento;

ν – Viscosidade Cinemática;

τ – Tensão de Cisalhamento;

μ – Viscosidade Dinâmica;

IA – Índice de Acidez;

ID – Índice de Iodo;

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XIV
1.INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVO	21
2.1.OBJETIVOS.ESPECÍFICOS.....	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1 BIODIESEL	23
3.2 BIODIESEL NO BRASIL	24
3.3 MATÉRIA PRIMA	25
3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	27
3.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	28
3.6 BLENDDAS DE BIODIESEL E ARMAZENAMENTO.....	30
3.7 ANÁLISE DE OXIDAÇÃO ACELERADA.....	31
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
4.1 PRODUÇÃO DOS BIODIESEL METÁLICO DE SOJA E MAMONA.....	35
4.1.1 SÍNTESE DOS BIODIESEL METÁLICO DE SOJA	35
4.1.2 SÍNTESE DOS BIODIESEL METÁLICO DE MAMONA	38
4.2 PREPARAÇÃO DE BLENDDAS.....	40
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	40
4.3.1. Análises Físico-Químicas.....	40
4.3.1.2. Análises Físico-Químicas dos Biodiesel de soja mamona e suas blendas..	40
4.3.1.3. Índice de acidez.....	41
4.3.1.4. Índice de Iodo.....	41
4.4 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.....	42
4.5 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS.....	43
4.5.1 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio.....	43
4.5.2 Ponto de Fluidez e.Ponto de Nevoa.....	44
4.5.3 Viscosidade Cinemática	45
4.6 Rancimat.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	48

5.1.1. Caracterização do Bioediesel Metílico de Soja e Mamona e Blendas.....	48
5.1.1.1 Índice de Acidez (IA).....	48
5.1.1.2.Índice de Iodo (ID).....	49
5.1.1.3 Viscosidade Cinemática	50
5.2 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.....	52
5.3 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS.....	55
5.4. ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	56
5.5 ARMAZENAMENTO	57
5.5.1 Parâmetro Físico-Químico dos Biodiesel Metílicos: Soja e Mamona ao Armazenamento.....	57
5.5.1.2 Índice de Acidez (IA) ao Armazenamento.....	58
5.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA AO ARMAZENAMENTO	59
6. CONCLUSÃO.....	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXOS.....	69

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A maior parte da demanda primária mundial de energia é fornecida pelos combustíveis fósseis, um dos grandes responsáveis pela emissão de poluentes à atmosfera (DOUGLAS, 2004). Atualmente, existe uma preocupação mundial com o aquecimento global e, como resposta ao grave perigo representado pelo efeito estufa, diversos países têm desenvolvido tecnologias que permitam utilizar outras fontes renováveis de energia, aumentando a participação dessas fontes em suas matrizes energéticas (ANTOLIN et al, 2002). Dessa forma, os biocombustíveis surgem como alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, já que sua produção leva a uma diminuição considerável de poluentes (GOLDEMBERG, 2003). O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral e constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triacilglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador (PARENTE, 2003). A substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil sempre teve um claro apelo ambiental, pois é de domínio público que as emissões derivadas de seu uso geram um aumento na concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa, chuva ácida e redução da camada de ozônio (VASCONCELLOS, 2002). Enquanto produto, esse biocombustível tem todas as características necessárias para substituir o diesel mineral, com a vantagem de ser virtualmente livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano. Além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável e não tóxico (HAAS et al, 2001 e BAGLEY et al, 1998).

Óleos e gorduras são lipídeos de grande interesse na produção de biodiesel. Os mesmos consistem de misturas de triacilglicerídeo (simples ou mistos). Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel figuram os óleos de soja, girassol, mamona entre outros. Óleos de frituras, provenientes do processamento industrial de alimentos para refeições industriais, também podem ser empregados. Na preparação da matéria-prima para sua transformação em biodiesel, o intuito é obter condições favoráveis para a reação de transesterificação, para assim alcançar a maior taxa de conversão possível. A etapa de conversão ocorre através da reação de transesterificação, onde os triacilglicerídeos dos óleos são transformados em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos.

A susceptibilidade à oxidação é um aspecto relevante dentro do ciclo de existência do biodiesel uma vez que os triacilglicerídeos de ácidos graxos insaturados, tais como linoléico e linolênico, apresentam sítios reativos sensíveis à oxidação. Esses ésteres sob condições de calor, radiação UV, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, são induzidos sequencialmente a reações de formação de radicais livres, combinação desses radicais com oxigênio, formação e clivagem de peróxidos e posterior liberação de aldeídos, ácidos carboxílicos ou polímeros. Esses produtos causam corrosão nas peças do motor e formação de depósitos ocasionando obstrução nos filtros e sistema de injeção, portanto quanto menos sujeito à oxidação melhor a qualidade do biodiesel no decorrer do seu ciclo útil.

O estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento. Ela é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. Este método é utilizado para a determinação da estabilidade do biodiesel na forma finalizada, sob condições aceleradas de oxidação. O método padrão para a determinação dessa estabilidade utiliza equipamentos automáticos, sendo os mais conhecidos o método Rancimat, o PetroOXY e PDSC. O Rancimat é o método mais utilizado para a determinação da estabilidade do biodiesel na forma finalizada, sob condições aceleradas de oxidação, de acordo com a norma EN 14112. Com base no método PetroOXY o tempo de análise é registrado como o tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio à qual foi submetida no procedimento. A técnica de calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC), demonstra ser eficaz, de alta reprodutibilidade e versatilidade, que pode ser aplicada tanto a óleos de baixa e alta estabilidade oxidativa. Além disso, utiliza pequenas quantidades de amostra e o tempo de análise é relativamente reduzido, o que passará a beneficiar as indústrias petrolíferas (CANDEIA, 2008).

De acordo com a literatura foi observado que à temperatura de 40 °C, o óleo de mamona apresenta viscosidade de 289,57 mm²/s⁻¹ e o óleo de soja, uma viscosidade de 38,40 mm²/s⁻¹. Por outro lado os biodiesel metílicos provenientes do processo de transesterificação desses óleos apresentaram viscosidade bem menores quando comparadas com as viscosidades dos mesmos. Para o biodiesel de mamona foi encontrado uma viscosidade de 17,42 mm²/s⁻¹ e para o biodiesel de soja a viscosidade foi de 5,75 mm²/s⁻¹ (CANDEIA, 2009).

Introdução

No caso do biodiesel de mamona, esta alta viscosidade permitirá sua utilização como mistura ao diesel fóssil ou a outro biodiesel menos viscoso, visando o enquadramento às exigências da especificação da ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis que é de 3,5 a 6,0 mm²/s¹ (BRANDÃO, 2007).

Nesse contexto, se insere o preparo de blendas de amostras de biodiesel de soja e mamona em diferentes proporções, objetivando a melhora de suas propriedades fluidodinâmicas assim como sua estabilidade oxidativa ao armazenamento.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a estabilidade oxidativa dos biodiesel metílico de soja, mamona e suas blendas a partir de seus óleos vegetais armazenados em frascos de vidro translúcido.

2.1. Objetivos Específicos

- Obtenção do biodiesel de soja (M0) e mamona (M100) pela rota metílica;
- Preparação das blendas dos biodiesel de soja/mamona (M10, M20, M30);
- Armazenamento em recipientes de vidro (60 dias);
- Caracterizar os biodiesel de soja, mamona e blendas através da técnica de Cromatografia Gasosa;
- Caracterizar os biodiesel e suas blendas, através de análises físico-químicas: índice de acidez e índice de iodo;
- Determinar as propriedades fluidodinâmicas dos biodiesel e blendas como: ponto de fluidez, ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e viscosidade cinemática;
- Análise oxidativa através do método de Rancimat (Norma EN 14112).

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3. Fundamentação Teórica

3.1. Biodiesel

O biodiesel surgiu mundialmente como uma alternativa promissora aos combustíveis minerais, derivados do petróleo. O caráter renovável torna o produto uma fonte importante de energia a longo prazo.

Os biocombustíveis vêm sendo testados atualmente em várias partes do mundo. Países como Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália já produzem biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento de escala industrial (BIODIESELBR, 2006).

No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. Portanto, mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala foi a Europa (SALES et al, 2006).

A União Européia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. O governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, visando melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado (WOLFF et al, 2008).

As refinarias de petróleo da Europa têm buscado a eliminação do enxofre do óleo diesel. Como a lubricidade do óleo diesel mineral dessulfurado diminui muito, a correção tem sido feita pela adição do biodiesel, já que sua lubricidade é extremamente elevada. Esse combustível tem sido designado, por alguns distribuidores europeus, de “Super Diesel” (SALES et al, 2006).

No mercado internacional, o biodiesel produzido tem sido usado em veículos de passeio, transporte de estrada e off road, frotas cativas, transporte público e geração de eletricidade.

O maior país produtor e consumidor mundial de biodiesel é a Alemanha, responsável por cerca de 42% da produção mundial. Sua produção é feita a partir da

Fundamentação Teórica

colza, produto utilizado principalmente para nitrogenização do solo. A extração do óleo gera farelo protéico, à ração animal. O óleo é distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos, para a rede de abastecimento de combustíveis compostas por cerca de 1.700 postos. Na Europa foi assinada, em maio/2003, uma Diretiva pelo Parlamento Europeu, visando à substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis. A proposta é ter 5,75% em 2010 (BIODIESELBR, 2009).

3.2. Biodiesel no Brasil

O Brasil tem em sua geografia grandes vantagens agronômicas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, que de acordo com a região podem apresentar-se abaixo de 20 °C (Sudeste e Sul) ou ainda superiores a 25 °C (Norte e Nordeste). Associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável (BIODIESELBR, 2009).

O Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes às novas fronteiras, e outros 60 referentes às terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. O Programa Biodiesel visa a utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios (ROCHA, 2007).

Há também a grande diversidade de opções para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona, que além de ser a melhor opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativa às demais regiões do país.

A ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, estima que a atual produção brasileira de biodiesel seja da ordem de 176 milhões de litros anuais.

O atual nível de produção constitui um grande desafio para o cumprimento das metas estabelecidas no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que necessitará de, aproximadamente, 750.000.000 de litros em sua fase inicial. Ou seja, a capacidade produtiva atual supre somente 17% da demanda, considerando a mistura B2. Porém, com a aprovação das usinas cuja solicitação tramita na ANP, a capacidade

Fundamentação Teórica

de produção coincide com a demanda prevista para 2006. Esta capacidade terá que ser triplicada até 2012, com a necessidade de adição de 5% de biodiesel ao petrodiesel (BIODIESELBR, 2009), já com previsão para 2010, Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Produção Nacional de Biodiesel (barris)

Dados	ANO				
	2005	2006	2007	2008	2009
Janeiro	-	6.763	107,611	482,961	567,398
Fevereiro	-	6.562	106,504	484,851	505,236
Março	49	10.849	142,382	400,534	847,760
Abril	82	11,231	118,078	404,749	663,013
Maió	162	16,213	163,565	478,020	651,917
Junho	143	40,823	170,818	646,384	890,672
Julho	45	20,950	168,054	677,956	972,693
Agosto	359	32,088	276,493	688,952	972,571
Setembro	13	42,364	289,416	831,882	
Outubro	213	53,976	337,188	797,658	
Novembro	1,769	100,794	354,750	742,290	
Dezembro	1,794	91,398	308,300	704,793	
Total do Ano	4,630	434,010	2,543,158	7,341,030	6,071,261

Fonte: ANP, conforme Resolução ANP nº17/2004.

Nota: barris.

3.3. Matéria-Prima

A soja é originária da China, sendo um dos produtos mais antigos conhecidos pelo homem. Pertence à família Leguminosae, assim como o feijão, a lentilha e a ervilha, subfamília Papilionaceae, gênero *Glycine L.*, subgênero *Glycine (Moench)* e à espécie *G. max (L.) Merrill*. A palavra soja vem do japonês *shoyu*. (CANDEIA, 2008).

O maior produtor de soja do mundo são os Estados Unidos, seguido do Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai.

No Brasil até o século XIX a soja era plantada na Bahia, em pequena escala, mas, sua disseminação pelo Brasil se deu graças aos imigrantes japoneses. É prevista uma produção de 64 milhões de toneladas e exportação de 28,6 milhões de toneladas

Fundamentação Teórica

(2008/2009). O estoque final está estimado em 19,2 milhões de toneladas. O Brasil responde por 26,5% da produção mundial projetada para a safra 2008/09 (FAEP, 2008).

O óleo de soja é o mais utilizado pela população mundial no preparo de alimentos. Também é extensivamente usado em rações animais. Outros produtos derivados da soja incluem óleos, farinha, sabão, cosméticos, resinas, tintas, solventes e biodiesel (FENASOJA, 2009). A tabela 3.2. mostra a composição dos ácidos graxos do óleo de soja, com destaque para o ácido linoléico.

Tabela 3.2. Composição dos Ácidos Graxos do Óleo de Soja

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

Valores de Referência: RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

A mamona é a semente da mamoneira (*Ricinus communis* L.), uma euforbiácea. A mamoneira é xerófila e heliófila, provavelmente originária da Ásia, explorada comercialmente entre as latitudes 40° N e 40° S. No Brasil, sua introdução se deu durante a colonização portuguesa, por ocasião da vinda dos escravos africanos. A facilidade de propagação e de adaptação em diferentes condições climáticas propiciou à mamona ser encontrada ou cultivada nas mais variadas regiões do mundo. O clima tropical, predominante no Brasil, facilitou o seu alastramento. Assim, hoje podemos encontrar a mamoneira em quase toda extensão territorial, como se fosse uma planta nativa e em cultivos destinados à produção de óleo (Biodieselbr.com, 2009).

Fundamentação Teórica

O principal produto derivado é o óleo de mamona. No Brasil também chamado óleo de rícino, carrapateira, baga palma-criste; em algumas regiões da África, é abelmeluco; na língua inglesa, como castor seed. É conhecido desde o antigo Egito, sendo aplicado em diversos usos na medicina popular, como purgativo, antiadstringente, indutor de parto, entre outros, e mesmo em aplicações atuais e tecnológicas, pois o óleo mantém sua viscosidade em uma ampla faixa de temperaturas.

Tabela 3.3 Composição dos Ácidos Graxos do Óleo de Mamona

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Palmítico	C16:0	01 – 02
Ácido Esteárico	C18:0	0,9 – 02
Ácido Dihidroxiesteárico		01
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	2,9 – 06
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	03 – 05
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	0 - 0,5
Ácido Behênico	C22:0	2,1
Ácido Ricinoleico		88

Valores de Referência: Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

3.4. Processo de Produção do Biodiesel

Os procedimentos relativos à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão (REVISTABIODIESEL, 2009).

Em princípio, é necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez. Isso é possível submetendo a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

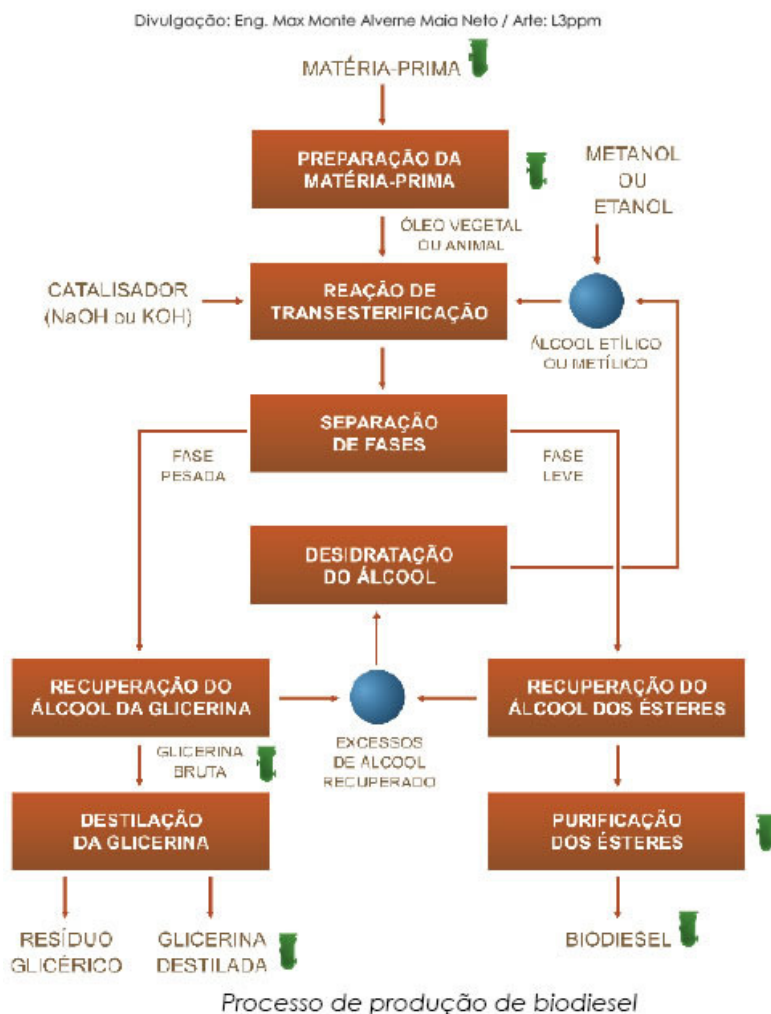


Figura 3.1. Processo de Obtenção do Biodiesel

3.5. Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo e proporções do álcool utilizado, por diferentes catalisadores e suas quantidades, pela temperatura e pelo tempo de reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto por catálise homogênea, em meio ácido ou meio básico, quanto por catálise heterogênea que recupera o catalisador e elimina a possibilidade da formação de sabão. Os alcoóis mais utilizados são o metanol (rota metílica) e o etanol (rota etílica), sendo a utilização de metanol geralmente preferida, principalmente por razões econômicas e relacionadas ao processo de produção (BRANDÃO et al, 2006).

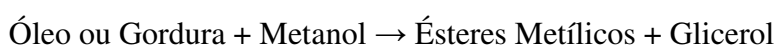
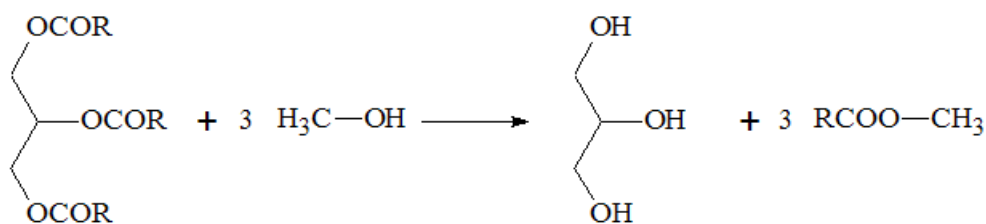
O metanol P.A. é mais barato que o etanol P.A., possui cadeia mais curta e maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre o biodiesel

Fundamentação Teórica

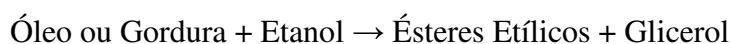
e a glicerina. Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade (CONCEIÇÃO et al., 2005). Entretanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como o óleo, pois, caso contrário, a reação de saponificação (formação de sabão) se tornará abundante e a separação da glicerina será difícil, acarretando numa diminuição do rendimento do produto principal. Portanto, no Brasil a produção de biodiesel pela rota sintética etílica deve ser incentivada, uma vez que o país detém a tecnologia de produção de etanol.

A reação de transesterificação ocorre a separação da glicerina do óleo vegetal. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo a viscosidade.

Na reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel. A reação pode ser representada pela seguinte equação química:



ou



A primeira equação química representa a reação de conversão, quando se utiliza o metanol (álcool metílico) como agente de transesterificação, obtendo-se, portanto, como produtos os ésteres metílicos que constituem o biodiesel e o glicerol (glicerina).

A segunda equação envolve o uso do etanol (álcool etílico), como agente de transesterificação, resultando como produto o biodiesel ora representado por ésteres (REVISTA BIODIESEL, 2009).

3.6. Blendas de Biodiesel e Armazenamento

Fundamentação Teórica

As diferentes estruturas moleculares dos ésteres que compõem o biodiesel, aliado a presença de contaminantes da matéria-prima, do processo produtivo ou formados no período de armazenagem, são fatores que determinam a qualidade do biodiesel. As variações nas moléculas dos ésteres podem ocorrer no tamanho da cadeia carbônica, quantidade e posição de insaturações ou ainda devido a grupamentos ligados à cadeia, a exemplo dos ésteres obtidos da mamona, que apresentam uma hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquiléster derivado do ácido ricinoléico. Podem também ser encontrados como contaminantes no biodiesel, metais oriundos da matéria-prima, a exemplo de fósforo, enxofre, cálcio e magnésio (LÔBO et al, 2009).

O parâmetro de eficiência das etapas do processo produtivo do biodiesel pode ser mensurado na proporção que são encontradas maiores ou menores quantidades residuais de glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool, catalisadores e água, cujas presenças não são desejáveis (DABDOUB et al, 2009). Durante o armazenamento podem ocorrer ainda a formação de peróxidos e ácidos carboxílicos de cadeia curta, além da presença de água, devido a processos de degradação oxidativa e absorção de umidade (PINHEIRO et al, 2009). Neste contexto, torna-se indispensável o monitoramento do biodiesel durante o processo de armazenagem, de modo a corrigir e minimizar os fatores que influenciam e, por conseguinte, determinam a qualidade do biodiesel.

3.7. Análise de Oxidação Acelerada

Fundamentação Teórica

O biodiesel é sensível à luz e está sujeito à degradação por foto-oxidação. Este tipo de oxidação é um mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), (LABUZA, 1971).

Técnicas automáticas apropriadas na resistência relativa à oxidação do biodiesel incluem PetroOXY, equipamentos de calorimetria diferencial convencional (DSC), calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) (DUFAURE et al, 1999) e principalmente Teste em Rancimat[®], sendo este último particularmente abordado neste trabalho.

No Rancimat, a determinação da estabilidade oxidativa é baseada no aumento da condutividade elétrica (HADORN e ZURCHER, 1974.). O biodiesel é prematuramente envelhecido pela decomposição térmica. Os produtos formados pela decomposição são soprados por um fluxo de ar (10 L/h a 110 °C) para dentro de uma célula de medição abastecida por água bi-destilada e deionizada. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade, a avaliação é completamente automática.

No PetroOXY, induz-se na amostra, a oxidação através de fluxo intenso de oxigênio, manipulando desta forma as condições de estabilidade pelo uso de aparelhagem específica, o tempo de análise é registrado como o tempo necessário para que a amostra absorva 10% da pressão de oxigênio, à qual foi submetida no procedimento (GALVÃO, 2007).

A calorimetria diferencial convencional (DSC), monitora a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra (sistema reagente) e a referência (sistema inerte), em função da temperatura, quando ambos os sistemas são submetidos a um programa de temperatura controlado. As mudanças de temperatura na amostra são causadas por rearranjos induzidos por mudanças de fase, reação de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, reação de oxidação ou redução, gelatinização e outras reações químicas (MOTHÉ, 2002).

A calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) é uma técnica termoanalítica que avalia a estabilidade oxidativa usando um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variações de temperaturas e pressões. Esta técnica se diferencia do Rancimat por ser um método rápido e apresentar uma

Fundamentação Teórica

variável a mais – a pressão; possibilitando o trabalho a temperaturas baixas e utilizando pouca quantidade da amostra (CANDEIA, 2008).

Capítulo 4

Parte Experimental

4. Parte Experimental

Nesse capítulo estão relacionados os métodos e equipamentos utilizados nas análises dos biodiesel metílicos de soja, mamona e blendas (M0, M10, M20, M30 e M100). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), no Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) e LACOR/INT Laboratório de Corrosão e Resíduo/Instituto Nacional de Tecnologia - Rio de Janeiro, conforme fluxograma abaixo:

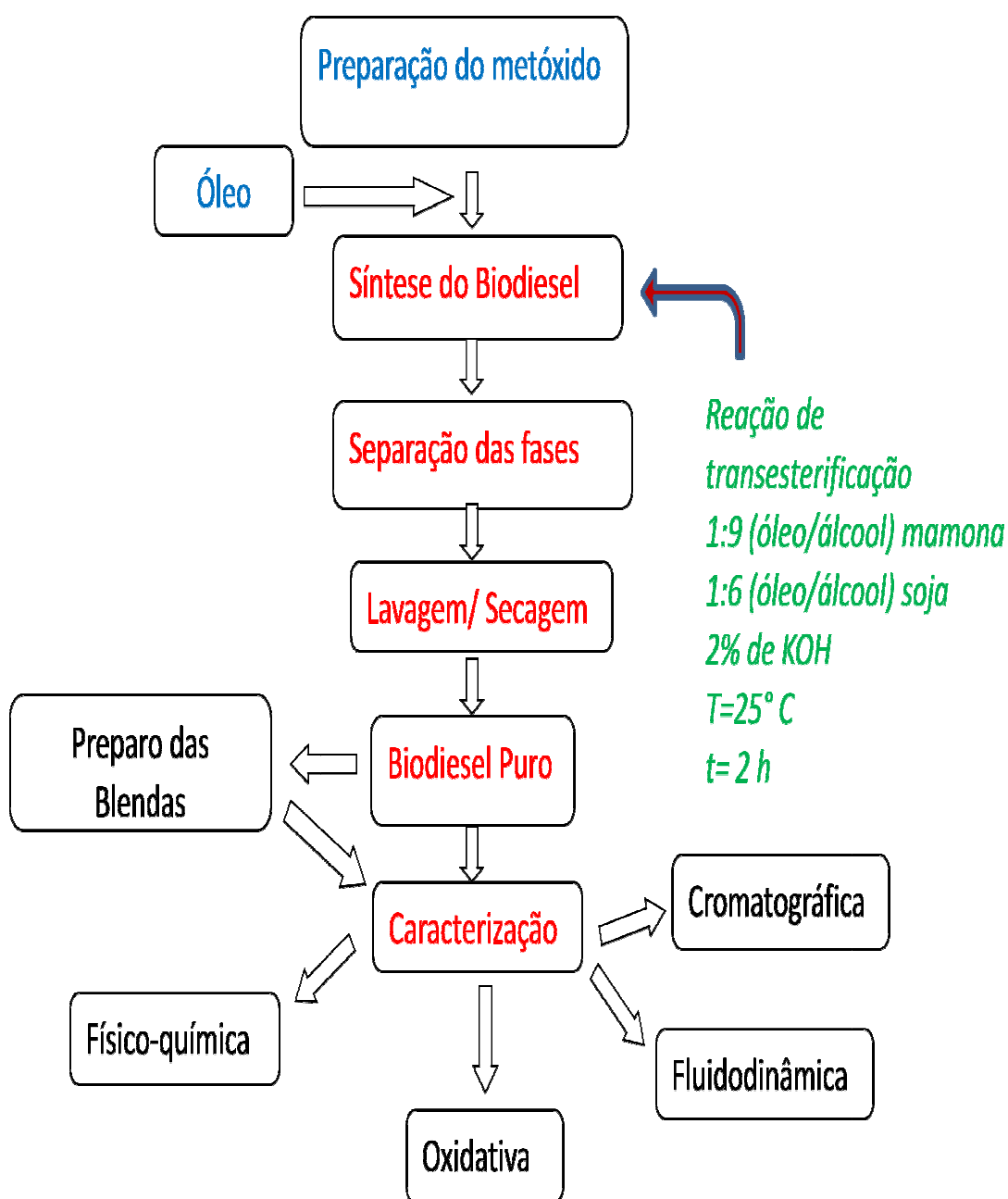


Figura 4.1. Fluxograma das sínteses e caracterização dos biodiesel e blendas

4.1. Produção dos Biodiesel Metílico de Soja e Mamona

Os biodiesel foram preparados em escala industrial. Em um reator de aço inox com capacidade de 200 L. A figura 4.2. mostra o esquema do Reator Isotérmico

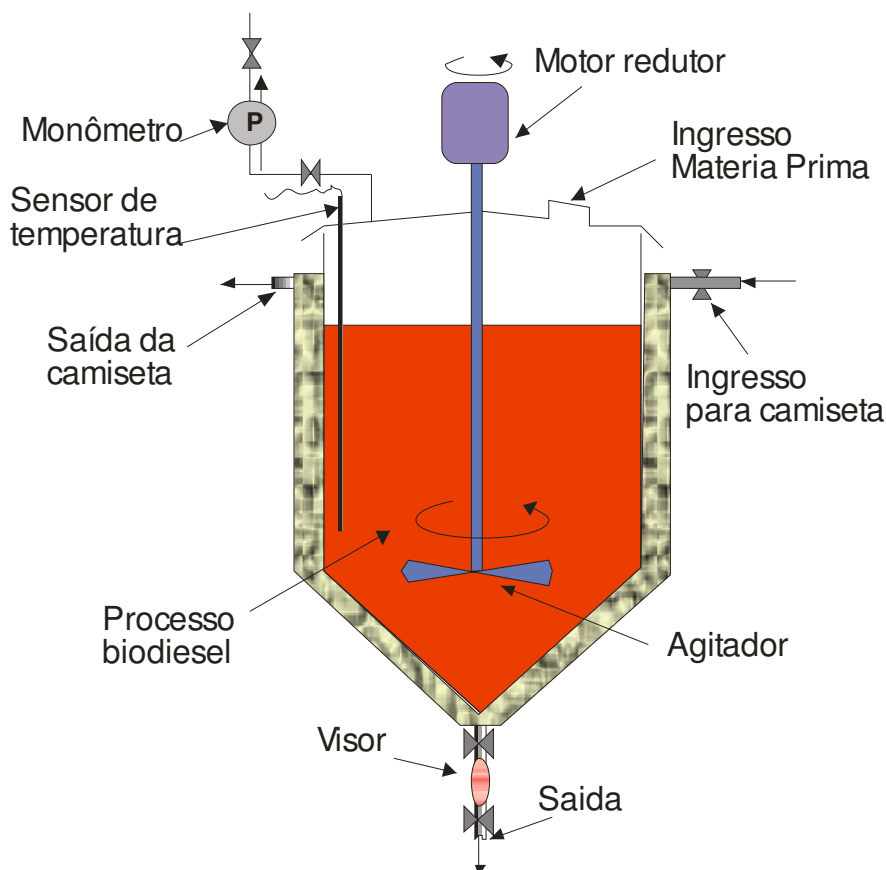


Figura 4.2 - Esquema do Reator Isotérmico

4.1.1. Síntese do biodiesel metílico de soja

O metóxido de potássio foi preparado adicionando-se 1,2 kg de KOH (hidróxido de potássio) em 10 L de metanol anidro, sob agitação constante, até a total dissolução do reagente.

Em um reator de aço inox (Figura 4.3), com capacidade de 200 L, foi introduzido 108,5 kg de óleo de soja. Sob agitação foi introduzido o metóxido e o restante de metanol anidro, completando um volume total de álcool de 14 L, Figura 4.4.



Figura 4.3. Reator Inox de 200 litros



Figura 4.4. Processo de Transesterificação

A reação foi conduzida por duas horas sob agitação e temperatura ambiente. Ao final do período foi adicionado 10 L de água para favorecer a separação das fases éster/glicerina e mantido em repouso por 12 h. Após o repouso as fases foram separadas. A fase éster foi lavada três vezes com 40 L de água, para retirar o excesso de catalisador e álcool, Figuras 4.5 e 4.6.



Figuras 4.5 e 4.6. Processo de lavagem

O biodiesel foi seco à vácuo em temperatura de 100 °C. Figura 4.7. Em seguida foi armazenado em frascos de vidro de 1,0 L. Obtendo-se um rendimento de 92,64%, Figura 4.7.



Figura 4.7 . Processo de secagem do Biodiesel

Parte Experimental

4.1.2. Síntese do biodiesel metílico de mamona:

O metóxido de potássio foi preparado adicionando-se 1,2 kg de KOH (hidróxido de potássio) em 10 L de metanol anidro, sob agitação constante, até a total dissolução do reagente, Figura 4.8.



Figura 4.8. Preparação do Metóxido

Em um reator de aço inox com capacidade de 200 L, foi introduzido 109,9 kg de óleo de mamona. Sob agitação foi introduzido o metóxido e o restante de metanol anidro, completando um volume total de álcool de 15 L, Figura 4.9.



Figura 4.9. Mistura Óleo de Mamona e Metóxido

A reação foi conduzida por duas horas sob agitação e temperatura ambiente. Ao final do período foi adicionado 10 L de água para favorecer a separação das fases éster/glicerina e mantido em repouso por 12 h. Após o repouso as fases foram separadas. A fase éster foi lavada três vezes, totalizando 40 L de água, para retirar o excesso de catalisador e álcool. Obtendo-se um rendimento de 80,21%.

Parte Experimental

4.2. Preparação das Blendas

As blendas de biodiesel de soja/mamona foram preparadas variando de 10, 20 e 30% v/v de biodiesel de mamona ao biodiesel de soja, denominadas de M10, M20 e M30 (em recipientes de vidro translúcidos), respectivamente, com temperatura de aproximadamente 27 ± 2 °C. Os biodiesel obtidos e suas blendas foram monitorados durante 60 dias, com intuito de avaliar a estabilidade ao armazenamento, Figura 4.10.



Figura 4.10. Armazenamento de Biodiesel soja/mamona e blendas

4.3. Técnicas de Caracterização

4.3.1. Análises Físico-Químicas

4.3.1.2. Análise Físico-Química dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas

As análises dos biodiesel e suas blendas foram realizadas de acordo com as normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), indicadas pela resolução nº 07/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Parte Experimental

4.3.1.3. Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez revela o estado de conservação do biodiesel e blends, definido como o nº de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1,0 g da amostra, conforme Norma NBR 14448. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

Pesou-se 2 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter – álcool (2:1) previamente neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Adicionou-se duas gotas de indicador (fenolftaleína), titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea.

Cálculos:

$$IA = \frac{V_x f \times 5,61}{P}$$

Em que:

V = volume de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na titulação;

f = fator da solução de hidróxido de sódio;

P = massa em gramas da amostra

A especificação européia e americana adotaram recentemente o limite de 0,8 mg KOH/g, valor também aceito pela norma brasileira.

4.3.1.4. Índice de Iodo (ID)

O índice de iodo mede o grau de insaturação pela absorção de halogênios nas cadeias graxas, podendo ser expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido), em condições específicas de ensaio. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos (Instituto Adolfo Lutz, 2008).

O índice de iodo foi determinado pelo método de Wijs, onde é adicionada a amostra uma alíquota da solução de Wijs, solução de iodeto de potássio a 15% e em

Parte Experimental

seguida titulada com solução de tiosulfato de sódio a 0,1M, usando como indicador solução de amido a 1%, descrito no American Oil Chemists' Society. Os valores para o índice de iodo são obtidos a partir da equação a seguir:

$$ID = \frac{(VB - VA) \times M \times 12,69}{P}$$

Em que:

M = molaridade da solução de Na₂S₂O₃;

VB = volume usado na titulação do branco;

VA = volume usado na titulação da amostra;

P = massa em g da amostra.

4.4. Cromatografia CG-MS

O teor de ésteres dos biodiesel foram obtidos por cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (CG-MS), equipado com injetor split da marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010, Figura 4.11., com amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi a DB-23 (30 m; 0,25 mm; 0,25 µm). O gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de 96 mL.min⁻¹ e o volume de injeção da amostra foi de 1,0 µL. A programação do forno para a realização das análises de teor de ésteres apresentada na Tabela 4.

Tabela 4.1. Condições de programação da temperatura do forno para análise do teor de éster

Rampa de aquecimento	Temperatura (° C)	Patamar (min)
	130	1
10° C/min. até 200° C	200	1
3° C/min. até 218° C	218	1
20° C/min. até 230° C	230	1



Figura 4.11. Cromatógrafo GCMS

4.5. Propriedades Fluidodinâmicas

À baixa temperatura, o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor. A partir deste comportamento, foram elaborados três ensaios de laboratório: ponto de névoa (PN); ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) e ponto de fluidez (PF), que serão abordados a seguir (LÔBO, 2009).

4.5.1. Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

O PEFF determina o comportamento do combustível em baixas temperaturas e é um importante indicativo de qualidade para o biodiesel. De acordo com o Regulamento Técnico ANP nº 07/2008 (ANEXO 1 – Tabela I), é considerado o limite de 19 °C para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. Na tabela II, do mesmo ANEXO, estão dispostos os valores máximos (°C), de acordo com o local e período do ano (mês).

Parte Experimental

A técnica foi realizada conforme ABNT NBR 14747, em equipamento da marca TANAKA, modelo AFP-102.



Figura 4.12. Equipamento Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

4.5.2. Ponto de fluidez (PF) e Ponto de névoa (PN)

Ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo combustível flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. Ele estabelece as condições de manuseio e estocagem do produto. Especificam-se limites variados para esta característica, dependendo das condições climáticas das regiões, de modo a facilitarem as condições de uso do produto (ANP, 2008).

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem, e ainda, ao álcool (metanol/etanol) utilizado na reação de transesterificação. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado.

A determinação foi realizada conforme norma ASTM D 2500 e ASTM D 97, respectivamente, em um equipamento da marca TANAKA, modelo MPC-102L, Figura 4.13.



Figura 4.13. Equipamento usado para obtenção dos valores de Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez.

4.5.3. Viscosidade Cinemática

A viscosidade define a qualidade de pulverização na injeção do combustível e está entre fatores que afetam a qualidade na combustão. O Brasil passou a adotar o limite de 3,0 a 6,0 mm²/s deste parâmetro (ANP, 2008).

Os viscosímetros capilares de vidro tem sido largamente usados na determinação da viscosidade de vários fluidos. Neles, o peso da coluna do próprio fluido é a força que causa o escoamento no interior do capilar. O parâmetro viscoso determinado a partir da medida do tempo de escoamento é a viscosidade cinemática.

A viscosidade cinemática será determinada utilizando um viscosímetro cinemático manual, marca Julabo, modelo ME 18V, na temperatura de 40 °C, conforme ABNT NBR 10441, Figura 4.14.



Figura 4.14. Viscosímetro Cinemático Manual, marca Julabo, modelo ME 18V

4.6. Rancimat

Para avaliação da estabilidade à oxidação dos biodiesel e blends, usou-se o método padronizado pela norma EN 14112, adotado no Brasil pela ANP. O equipamento utilizado nos ensaios foi o Rancimat, marca Metrohm, modelo 743. No método, 3 g de amostra foram envelhecidas por um fluxo de ar (10 L/h a 110 °C) em célula de medição abastecida por água bidestilada e deionizada. O tempo de indução foi determinado pela medida da condutividade. No Brasil o limite adotado é no mínimo 6 h de ensaio, Figuras 4.15 e 4.16.



Figura 4.15. Rancimat®

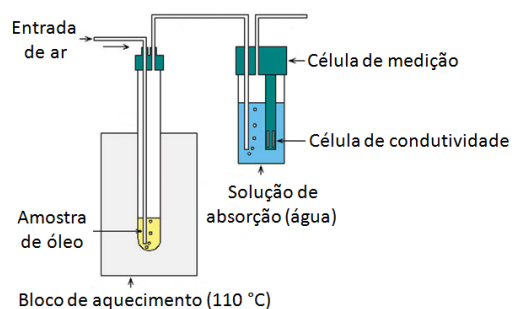


Figura 4.16. Ensaio de estabilidade à oxidação-
RANCIMAT

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da síntese como também da caracterização físico-química dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas, assim como da cromatografia gasosa, do comportamento fluidodinâmico e das análises oxidativas.

5.1. Caracterização Físico-Química

As caracterizações físico-químicas foram realizadas, determinando-se alguns parâmetros, como: índice de acidez, índice de iodo, densidade e viscosidade cinemática, das quais indicaram que as mesmas estão dentro do limite permitido.

5.1.1. Caracterização dos Biodiesel Metílicos de Soja, Mamona e Blendas

5.1.1.1. Índice de Acidez (IA)

De acordo com as características analisadas na Tabela 5.1, observa-se que os biodiesel metílicos de soja e mamona encontram-se de acordo com os parâmetros estabelecidos pela Resolução nº 07/2008 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

Os valores do IA dos biodiesel metílicos e blendas no T0, ficaram dentro do limite permitido pela ANP. Esses valores sugerem que a maior parte dos ácidos graxos presentes nos óleos, participou da reação de transesterificação, produzindo ésteres metílicos.

Tabela 5.1. Índice de Acidez dos Biodiesel Metílicos de Soja (M0), Mamona (M100) e Blendas – T0

Tempo	Biodiesel Metílico e Blendas	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Limite
T0	M0	0,28	0,5
T0	M10	0,28	
T0	M20	0,28	
T0	M30	0,36	
T0	M100	0,42	

Resultados e Discussão

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água favorecendo as reações de hidrólise e proliferação de microorganismo, levando a degradação do biodiesel. As blendas M10 e M20 apresentaram valores de IA análogos, sendo que a blenda M30 apresentou um valor maior. As blendas metílicas M10, M20 e M30 no T0, ficaram dentro do limite permitido pela ANP.

5.1.1.2. Índice de Iodo (ID)

O ID é um índice que se relaciona ao número total de duplas ligações em um éster de ácido graxo.

Observou-se que o ID do biodiesel metílico de soja (M0) é maior que o biodiesel metílico de mamona (M100), confirmado pela composição em ácido graxo monoinsaturado (ricinoléico) presente majoritariamente no biodiesel metílico de mamona.

Tabela 5.2. Índice de Iodo dos Biodiesel de Soja (M0), Mamona (M100) e Blendas

Biodiesel Metílico e Blendas	Índice de Iodo (g I₂/100g)
M0	136,26
M10	134,36
M20	132,46
M30	128,02
M100	93,37

À medida que aumenta o teor percentual do biodiesel metílico de mamona na blenda foi verificado uma diminuição no ID, Tabela 5.2, que pode ser explicado pela característica do biodiesel metílico de mamona, com maior proporção de ésteres de ácido graxo monoinsaturado (C18:1), reduzindo a quantidade de insaturações disponíveis nas blendas, fato este que contribui para o aumento da estabilidade oxidativa, confirmado pelos valores encontrados para os biodiesel M0 e M100.

5.1.1.3. Viscosidade Cinemática

A Viscosidade Cinemática é uma propriedade que expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade. Os dados obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores da literatura recente (Tabela 5.3). Observa-se que o biodiesel metílico de soja (M0), apresenta uma viscosidade (4,92 mm²/s), muito menor que o biodiesel metílico de mamona (6,70 mm²/s). Nota-se que o biodiesel metílico de mamona encontra-se fora das especificações da ANP (3,0 a 6,0 mm²/s).

Tabela 5.3. Viscosidade Cinemática dos Biodiesel Metílicos de Soja (M0), Mamona (M100) e Blendas

Biodiesel Metílico e Blendas	Viscosidade Cinemática (mm²/s)	Literatura	Limite
M0	4,92	5,75*	3,0-6,0
M100	13,98	13,40**	
M10	5,14		
M20	5,36		
M30	5,85		

* - CANDEIA, 2008.

** - LÔBO et al, 2006.

A adição do biodiesel metílico de mamona ao biodiesel metílico de soja no preparo da blenda intenciona corrigir o parâmetro de viscosidade do biocombustível, uma vez o biodiesel metílico de mamona possui um alto parâmetro de viscosidade (13,98 mm²/s), apresentando-se fora do limite da ANP, diferentemente do biodiesel de soja, que possui baixo valor de viscosidade (4,92 mm²/s).

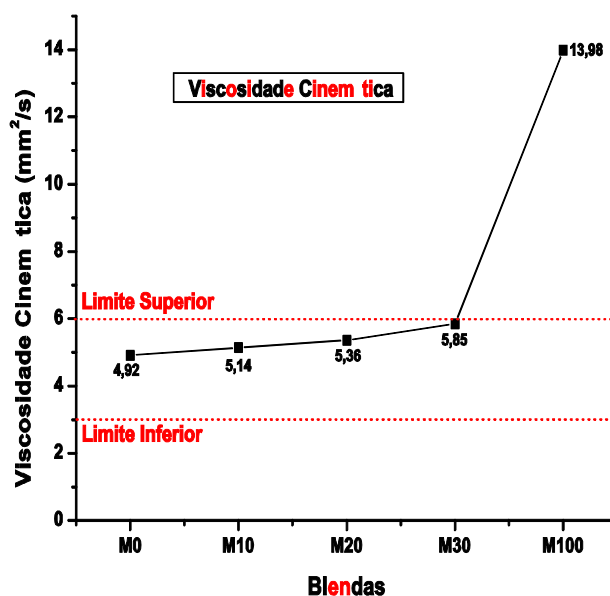


Figura 5.1. Viscosidade Cinemática das Blendas

Os resultados do efeito da adição do biodiesel metílico de mamona (M100) ao biodiesel metílico de soja (M0), podem ser observados na Tabela 5.3. Os valores expressam um acréscimo na viscosidade com a adição do biodiesel metílico de mamona. Este resultado é esperado uma vez que o biodiesel metílico de mamona possui viscosidade mais elevada que o biodiesel metílico de soja, devido principalmente as ligações de hidrogênio existentes entre a hidroxila da cadeia graxa ricinoléica, que é o componente majoritário do biodiesel metílico de mamona (M100). Entretanto, todas as blendas, inclusive o biodiesel de soja, permanecem dentro das especificações estabelecidas pela ANP. A adição do biodiesel metílico de mamona ao biodiesel metílico de soja pode ainda melhorar o padrão de lubricidade. O controle deste parâmetro de qualidade visa garantir um funcionamento adequado nos sistemas de injeção e nas bombas de combustível, como também a redução no desgaste das peças móveis do motor.

5.2. Cromatografia Gasosa

A cromatografia de fase gasosa determinou o percentual de ésteres metílicos dos biodiesel de soja, mamona e suas blendas. A figura 5.2. mostra aumento de ésteres de ácido ricinoléico a medida que se acrescenta biodiesel metílico de mamona ao biodiesel metílico de soja. Para fins de interpretação, os dados cromatográficos referentes à composição dos biodiesel metílicos e de suas blendas, estão apresentados na Tabela5.4

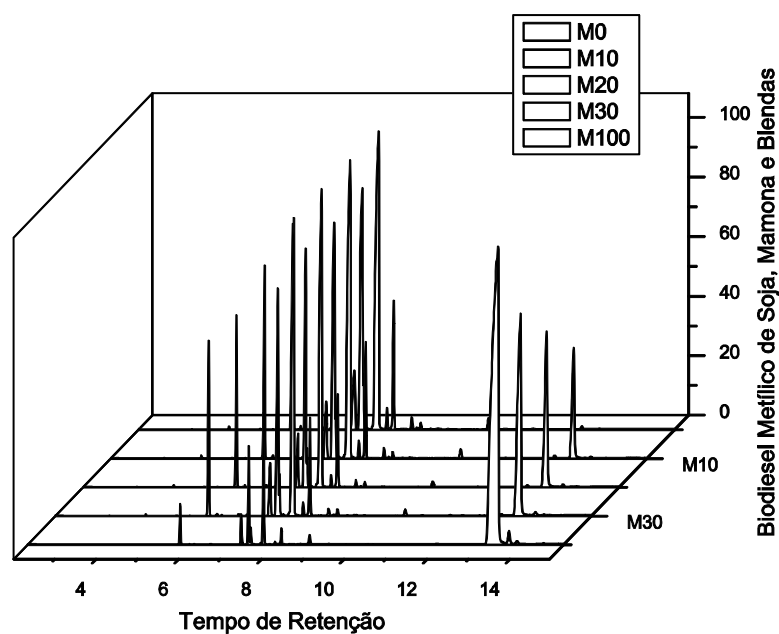


Figura 5.2 Cromatograma dos Biodiesel de Soja, Mamona e Blendas

Resultados e Discussão

Tabela 5.4. Composição dos ésteres metílicos presentes nos Biodiesel de Soja, Mamona e Blendas por Cromatografia gasosa

M0			
Nome	Sistemático	Teor de ésteres %	Tempo de Retenção TR
Ácido Hexadecanóico, metil éster	Palmítico (C16:0)	13,90	5,73
Ácido 9-Hexadecenóico, metil éster	Palmitoléico (C16:1(9))	0,12	5,92
Ácido Heptadecanóico, metil éster	Margárico (C17:0)	0,13	6,44
Ácido Octadecanóico, metil éster	Esteárico (C18:0)	6,12	7,22
Ácido (Z)- 9-Octadecenóico, metil éster	Oléico (C18:1(9))	27,22	7,41
Ácido (Z,Z)-9,12-Octadecadienóico, metil éster	Linoléico (C18:2(9,12))	41,96	7,81
Ácido (Z,Z,Z)- 9,12,15-Octadecatrienóico, metil éster	Linolênico(C18:3(9,12,15))	8,21	8,17
Ácido Eicosanóico, metil éster	Araquídico (C20:0)	0,64	8,61
Ácido 11-Eicosenóico, metil éster	Gadóico (C20:1(11))	0,44	8,82
Ácido Docosanóico, metil éster	Behênico (C22:0)	0,77	10,46
Ácido Tetracosanóico, metil éster	Lignocérico (C24:0)	0,23	12,72
Saturados		21,90	
Insaturados		77,95	
Outros		0,14	

M10			
Nome	Sistemático	%	TR
Ácido Hexadecanóico, metil éster	Palmítico (C16:0)	12,47	5,73
Ácido 9-Hexadecenóico, metil éster	Palmitoléico (C16:1(9))	0,10	5,92
Ácido Heptadecanóico, metil éster	Margárico (C17:0)	0,11	6,44
Ácido Octadecanóico, metil éster	Esteárico (C18:0)	5,23	7,21
Ácido (Z)- 9-Octadecenóico, metil éster	Oléico (C18:1(9))	24,08	7,40
Ácido (Z,Z)-9,12-Octadecadienóico, metil éster	Linoléico (C18:2(9,12))	38,10	7,79
Ácido (Z,Z,Z)- 9,12,15-Octadecatrienóico, etil éster -	Linolênico(C18:3(9,12,15))	7,07	8,17
Ácido Eicosanóico, metil éster	Araquídico (C20:0)	0,53	8,61
Ácido 11-Eicosenóico, metil éster	Gadóico (C20:1(11))	0,41	8,82
Ácido Docosanóico, metil éster	Behênico (C22:0)	0,63	10,46
Ricinoleato de Metila		12,25	13,19
Saturados		31,65	
Insaturados		68,35	

M20			
Nome	Sistemático	%	TR
Ácido Hexadecanóico, metil éster	Palmítico (C16:0)	10,61	5,72
Ácido 9-Hexadecenóico, metil éster	Palmitoléico (C16:1(9))	0,07	5,92
Ácido Heptadecanóico, metil éster	Margárico (C17:0)	0,09	6,44

Resultados e Discussão

Ácido Octadecanóico, metil éster	Esteárico (C18:0)	4,24	7,19
Ácido (Z)- 9-Octadecenóico, metil éster	Oléico (C18:1(9))	21,27	7,38
Ácido (Z,Z)-9,12-Octadecadienóico, metil éster	Linoléico (C18:2(9,12))	34,73	7,77
Ácido (Z,Z,Z)- 9,12,15-Octadecatrienóico, etil éster -	Linolênico(C18:3(9,12,15))	6,10	8,16
Ácido Eicosanóico, metil éster	Araquídico (C20:0)	0,41	8,60
Ácido 11-Eicosenóico, metil éster	Gadóico (C20:1(11))	0,36	8,82
Ácido Docosanóico, metil éster	Behênico (C22:0)	0,45	10,46
Ricinoleato de Metila		21,62	13,21
Saturados		37,48	
Insaturados		62,52	

M30			
Nome	Sistemático	%	TR
Ácido Hexadecanóico, metil éster	Palmítico (C16:0)	9,62	5,72
Ácido 9-Hexadecenóico, metil éster	Palmitoléico (C16:1(9))	0,07	5,92
Ácido Heptadecanóico, metil éster	Margárico (C17:0)	0,08	6,44
Ácido Octadecanóico, metil éster	Esteárico (C18:0)	4,04	7,20
Ácido (Z)- 9-Octadecenóico, metil éster	Oléico (C18:1(9))	19,34	7,39
Ácido (Z,Z)-9,12-Octadecadienóico, metil éster	Linoléico (C18:2(9,12))	30,55	7,77
Ácido (Z,Z,Z)- 9,12,15-Octadecatrienóico, etil éster -	Linolênico(C18:3(9,12,15))	5,43	8,16
Ácido Eicosanóico, metil éster	Araquídico (C20:0)	0,39	8,61
Ácido 11-Eicosenóico, metil éster	Gadóico (C20:1(11))	0,41	8,82
Ácido Docosanóico, metil éster	Behênico (C22:0)	0,44	10,47
Ricinoleato de Metila		30,20	13,25
Saturados		45,52	
Insaturados		54,48	

M100			
Nome	Sistemático	%	TR
Ácido Hexadecanóico, metil éster	Palmítico (C16:0)	1,73	5,70
Ácido Heptadecanóico, metil éster	Margárico (C17:0)	0,02	6,43
Ácido Octadecanóico, metil éster	Esteárico (C18:0)	1,32	7,17
Ácido (Z)- 9-Octadecenóico, metil éster	Oléico (C18:1(9))	5,25	7,35
Ácido (Z,Z)-9,12-Octadecadienóico, metil éster	Linoléico (C18:2(9,12))	6,33	7,71
Ácido (Z,Z,Z)- 9,12,15-Octadecatrienóico, metil éster	Linolênico(C18:3(9,12,15))	0,72	8,14
Ácido Eicosanóico, metil éster	Araquídico (C20:0)	0,05	8,60
Ácido 11-Eicosenóico, metil éster	Gadóico (C20:1(11))	0,60	8,82
Ricinoleato de Metila		84,29	13,38
Saturados		87,86	
Insaturados		12,14	

Resultados e Discussão

Observou-se que os biodiesel apresentam composições em ésteres de ácidos graxos bem aproximadas aos dos seus óleos de origem, confirmando o elevado teor de ácidos graxos bi-insaturados para os biodiesel metílico de soja e de monoinsaturados para o biodiesel metílico de mamona. O aumento de M100 ao M0 não reduz as insaturações, contudo reduz a presença de poliinsaturados.

5.3. Propriedades Fluidodinâmicas

O biodiesel é susceptível a problemas de ignição na partida e de desempenho quando o veículo e o sistema de combustível são sujeitos a baixas temperaturas.

A tendência de um combustível em solidificar ou congelar em baixas temperaturas pode ser quantificada por vários parâmetros experimentais, por exemplo: Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF), Ponto de Névoa (PN) e Ponto de Fluidez (PF), Tabela 5.5.

Para esses parâmetros, observou-se que tanto os biodiesel metílicos (M0 e M100) como suas blendas (M10, M20 e M30), encontram-se dentro dos padrões especificados pela ANP, Resolução nº 7, de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008. (Limite: 19 °C).

Tabela 5.5. PEFF, PN e PF dos Biodiesel Metílicos de Soja e Mamona e Blendas (M10, M20 e M30)

Amostras	PARÂMETROS		
	PEFF (°C) Limite (-19 °C)	PN (°C)	PF (°C)
M0	-4,0	-1,0	-2,0
M10	-5,0	-2,0	-2,0
M20	-5,0	-2,0	-2,0
M30	-6,0	-3,0	-5,0
M100	4,0	-16	-32

A presença do biodiesel metílico de mamona nas misturas tem uma maior influência nas propriedades a baixa temperatura, observou-se que a adição do M100 ao M0 levou a uma redução tanto para o PF (-2,0 a -3,0), quanto para o PN (-2,0 a -5,0).

Os valores de PN decrescem no decorrer das blendas, enquanto que o PF manteve-se aproximadamente constante, nas blendas M10 e M20. A blenda M30

Resultados e Discussão

apresentou o valor maior (-5,0) para o ponto de fluidez que as demais, devido possivelmente o biodiesel metílico de mamona apresentar interação de pontes de hidrogênio com participação da hidroxila do ácido ricinoléico. Em relação às normas da ANP, não há até o momento um limite estabelecido para esses parâmetros.

Todas as amostras ficaram no limite estabelecido pela ANP, sendo que o M100 apresentou PE maior que as demais, mas dentro do limite estabelecido pela ANP. Apesar do PN apresentar valores abaixo do observado para o PEFF, o valor encontrado para o PEFF pode ser explicado pelo valor elevado da viscosidade do biodiesel de mamona, que em baixas temperaturas possui alta resistência ao escoamento dando uma falsa impressão que o biodiesel entupiu o filtro do equipamento. Geralmente o PN é maior do que o PEFF.

5.4. Estabilidade Oxidativa

A ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, utiliza a Norma Européia (EN 14112). Esta norma trata do Teste de Estabilidade Oxidativa Acelerada, método Rancimat. Vários estudos demonstram que o período de indução determinado por esse método se correlaciona bem com a evolução de parâmetros de qualidade resultantes da degradação do biodiesel como índice de acidez e viscosidade cinemática (PRANKL, 2003).

A baixa estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja lhe confere um tempo de indução muito menor que o biodiesel metílico de mamona. A presença de ácido linoléico (C18:2), lhe confere menor estabilidade oxidativa. Os dados do parâmetro estabilidade oxidativa para os biodiesel metílicos de soja e mamona estão dispostos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Estabilidade Oxidativa dos Biodiesel Metílicos de Soja (M0) e Mamona (M100) – T0

Tempo	Estabilidade Oxidação 110 °C Limite (6,0 h)	
	M0	M100
T0 (10.06.09)	0,69	6,70

Resultados e Discussão

O biodiesel metílico (M0) e suas blendas (M10, M20 e M30) no T0, não atingiram o período de indução superior a 6 horas (Norma EN 14112), Tabela 5.7. Deste modo não se encontram em conformidade com as normas da ANP. O biodiesel metílico (M100) ultrapassou o período de indução, ressaltando que este biodiesel por apresentar uma maior tensão superficial, o que favorece uma blindagem que dificulta a penetração do oxigênio, provavelmente retardando o processo oxidativo, apresentando para o biodiesel metílico de mamona, o maior valor de tempo de indução.

Tabelas 5.7. Estabilidade Oxidativa de Blendas (M10, M20 e M30) - T0

Tempo	Estabilidade Oxidação 110 °C Limite (6,0 h)		
	M10	M20	M30
T0 (10.06.09)	0,85	0,82	0,93

5.5. Armazenamento

Os biodiesel metílico de soja (M0), mamona (M100) e suas respectivas blendas (M10, M20 e M30), foram armazenados em recipientes de vidro translúcido fechados no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) no Rio de Janeiro - RJ, por um período de 60 dias. A cada 30 dias coletou-se amostras dos biodiesel metílicos e de suas blendas para as análises de estabilidade oxidativa (Rancimat). Os ensaios foram realizados em triplicata.

5.5.1. Parâmetro Físico-Químico dos Biodiesel Metílicos: Soja e Mamona ao Armazenamento

Elevados valores do parâmetro de acidez influenciam as reações de hidrólise do biodiesel e sua oxidação, podendo catalisar reações intermoleculares dos triacilglicerídeos, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Além disso, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

5.5.1.2. Índice de Acidez (IA) ao Armazenamento

Observa-se um aumento considerável no índice de acidez, passados 60 dias do armazenamento, cujos valores mostraram um aumento significativo para o biodiesel metílico de mamona e mais que o dobro do registrado no período inicial (T0) para o biodiesel metílico de soja, ambos apresentando-se fora do padrão estabelecido pela ANP. Conforme mostra a Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Índice de Acidez dos Biodiesel Metílicos de Soja (M0), Mamona (M100) e Blendas – T30 e T60

Tempo	Biodiesel Metílico	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Limite
T30	M0	0,28	0,50
T30	M10	0,39	
T30	M20	0,36	
T30	M30	0,57	
T30	M100	0,42	
T60	M0	0,57	
T60	M10	0,56	
T60	M20	0,56	
T60	M30	0,57	
T60	M100	0,56	

As blendas M10 e M20 mostraram que houve aumento no IA aos primeiros 30 dias e dobrando o valor em 60 dias, apresentando-se fora da norma da ANP. Esse aumento no IA, deve-se provavelmente a degradação oxidativa, comportamento esse que já foi relatado na literatura para outros ésteres de ácidos graxos (LEUNG, 2005).

Os valores do IA de todas as blendas ficaram dentro do limite permitido pela ANP, durante 30 dias. Após 60 dias observou-se que nenhuma das blendas apresentou valores de IA dentro dos valores da norma da ANP. Um índice de acidez elevado influencia na hidrólise do biodiesel e na sua oxidação, e pode catalisar reações intermoleculares dos triacilglicerídeos, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão.

O acréscimo do IA de M10 e M20 após 30 dias de armazenamento, sugere que são mais susceptíveis ao processo de degradação que a blenda M30, que apresentou apenas aumento no IA aos primeiros 30 dias, permanecendo com o mesmo índice após os 60 dias não estando nos padrões estabelecidos pela ANP.

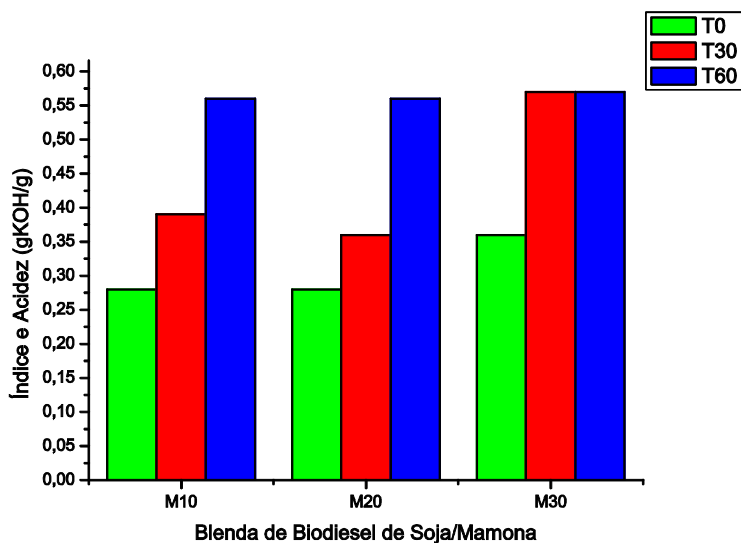


Figura 5.3. Índice de Acidez de Blendas (M10, M20 e M30)

5.6. Estabilidade Oxidativa ao Armazenamento

Os resultados dispostos na Figura 5.4, demonstram que o biodiesel de mamona sai da produção com um valor de PI de 6,70, dentro do limite de especificação e após 60 dias de armazenado observa-se um decréscimo acentuado para as amostras, apresentando um PI de 2,19 horas. Sendo assim, se os biodiesel não forem armazenados em condições ideais, após 60 dias, não atenderão a regulamentação da ANP.

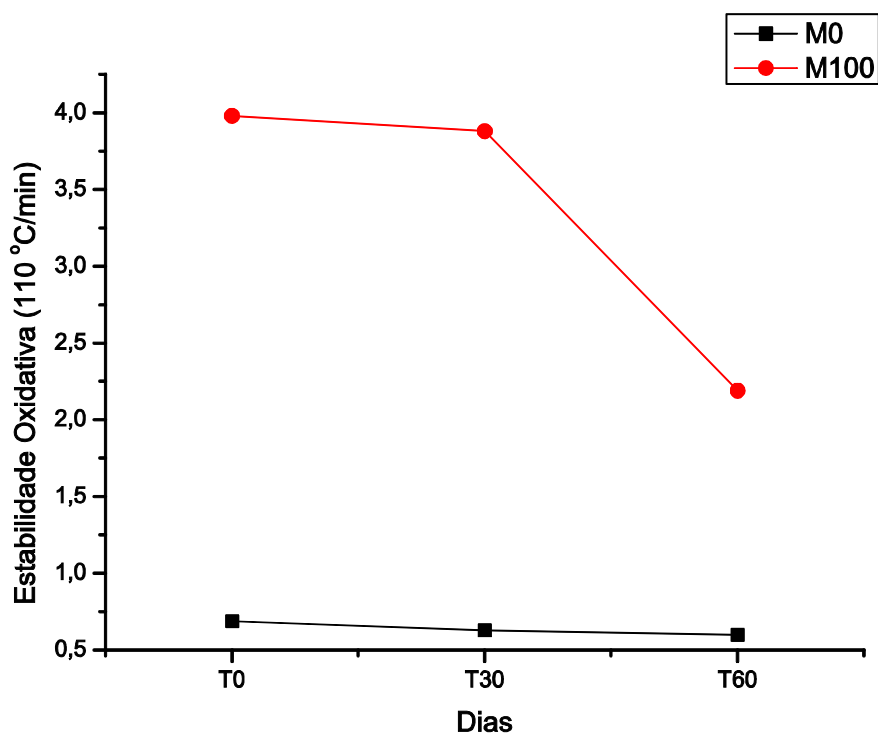


Figura 5.4. Estabilidade Oxidativa dos Biodiesel de Metílico de Soja (M0) e Biodiesel Metílico de Mamona (M100)

Em todas as amostras foram observadas uma diminuição no período de indução (PI). Embora as amostras M0, M10, M20 e M30 em T0, Figura 5.5, não tenham atingido o período de indução superior a 6 horas (Norma EN 14112), observa-se um provável ganho na estabilidade do biodiesel de soja, à medida que aumenta o percentual de biodiesel de mamona nas blendas, mas não suficiente para atender às especificações vigentes.

Tabela 5.9. Estabilidade Oxidativa dos Biodiesel Metílicos de Soja e Mamona (M0 e M100)

Tempo	Estabilidade Oxidação 110 °C Limite (6,0 h)	
	M0	M100
T30 (08.07.09)	0,63	3,88
T60 (05.08.09)	0,60	2,19

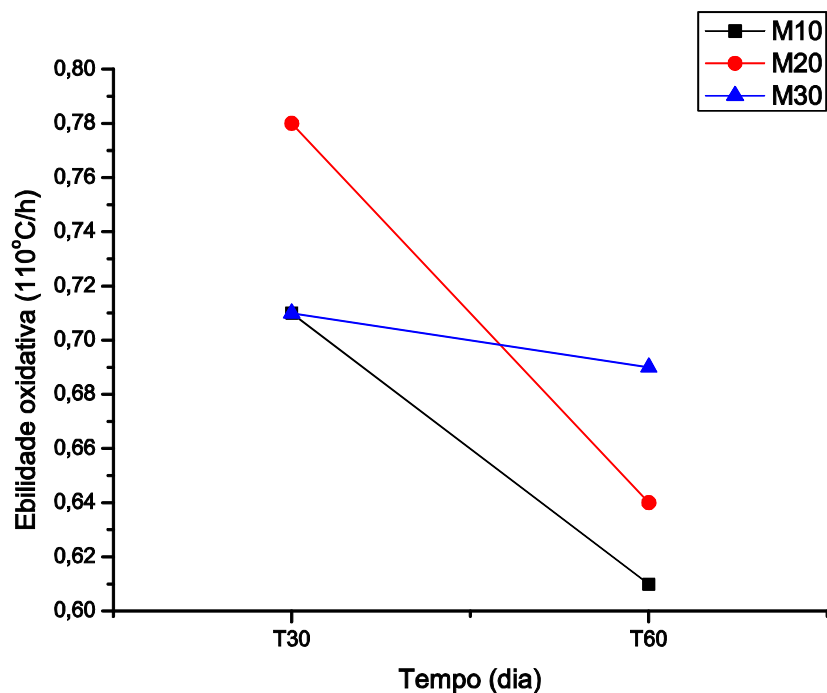


Figura 5.5. Estabilidade Oxidativa de Blendas (M10, M20 e M30)

A exposição à luz (fotooxidação) provavelmente é um fator que colabora para diminuição do tempo de indução, quando comparados os tempos de armazenamento.

Tabelas 5.10. Estabilidade Oxidativa de Blendas (M10, M20 e M30)

Tempo	Estabilidade Oxidação 110 °C Limite (6,0 h)		
	M10	M20	M30
T30 (08.07.09)	0,71	0,78	0,68
T60 (05.08.09)	0,61	0,64	3,08

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

- ✓ Os biodiesel metílicos de soja, mamona e suas blendas apresentaram os parâmetros físico-químicos dentro dos limites estabelecidos, com exceção da estabilidade oxidativa (M0, M10, M20 e M30), do índice de acidez após 30 dias (M30), após 60 dias (M0, M10, M20, M30 e M100) e da viscosidade cinemática (M100) que apresentaram valores fora dos limites estabelecido pela norma vigente;
- ✓ A cromatografia gasosa identificou eficientemente a composição do teor de ésteres de ácidos graxos mostrando aproximado ao registrado na literatura, confirmando a presença majoritária de ácidos graxos monoinsaturados para o biodiesel de mamona e de ácido linoléico para o biodiesel de soja. Essa composição foi seguida por suas blendas;
- ✓ Observou-se que à medida que foi aumentado o teor de biodiesel metílico de mamona nas blendas, ocorreu uma redução do ponto de fluidez assim como para o ponto de névoa;
- ✓ Ponto de entupimento apresentou uma boa correlação entre o PN e PF;
- ✓ As blendas mostraram um ganho de estabilidade oxidativa a partir da adição do biodiesel metílico de mamona ao de soja, sendo M30 a mais estável, porém não estão de acordo com os parâmetros exigidos pela ANP;
- ✓ Após 60 dias de armazenamento em frascos de vidro translúcidos, os biodiesel metílicos de soja, mamona e blendas não mais atenderão à regulamentação da ANP.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

- Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.RDC N°482, de **23/09/1999**.
- American Oil Chemists' Society – AOCS
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- ANTOLIN, G.; TINAUT, F. V.; BRICENO, Y.; CASTANO, V.; PÉREZ, C.; RAMIREZ, A. I. *Bioresource Technology* 2002, 82 (2), 111 e FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. *J. Biosci. Bioeng.* 2001, 92 (5), 405.
- BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; MCDONALD, J. F.; Termoquímica da Reação de Auto-Oxidação do Biodiesel de Óleo de Soja: Um Estudo Teórico. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32: 1183.
- BIODIESELBR: [HTTP://www.biodieselbr.com.br](http://www.biodieselbr.com.br). Acessado em novembro **2009**.
- BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; LOUZEIRO, H. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. *Otimização do processo de Produção de Biodiesel Metílico e Etílico de Babaçu*, **2006**.
- BRANDÃO, K. S. R. *Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de óleo de mamona (Ricinus Communis L.) aplicando um delineamento Composto Central Rotacional* Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Maranhão. São Luiz, **2007**.
- CANDEIA, R. A. *Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, **2008**.
- CANDEIA, R. A., SILVA, M. C. D., CARVALHO FILHO, J. R., BRASILINO, M. G. A., BICUDO, T. C., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends. *Fuel (Guildford)* 88: 738-743, **2009**.
- CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G.; *Energy & Fuel*, 2185(19), **2005**.

Referências Bibliográficas

- DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, JOÃO L.; RAMPIN, MÁRCIA A.; *Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria*; Química Nova vol.32 no.3 São Paulo; **2009**
- DOUGLAS, H. Lightfoot. *Future world energy constraints and the direction for solutions*, McGillUniversity Centre for Climate and Global Change Research, September 12, **2004**.
- DUFAURE, C.; THAMRIN, U.; MOULOUNGUI, Z.; *Thermochim. Acta*, **1999**, 388, 77)
- Federação da Agricultura do Estado do Paraná – FAEP. Boletim eletrônico **2008**.
- FENASOJA: [HTTP://www.fenasoja.com.br](http://www.fenasoja.com.br). Acessado em novembro **2009**.
- GALVÃO, L. P. F. de C; *Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona*. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, Dissertação de Mestrado, **2007**.
- GOLDEMBERG, J. *A modernização do uso da biomassa e conseqüente inserção do biodiesel na matriz energética brasileira*. 1º Congresso Internacional de Biodiesel, Centro Nacional de Convenções, Ribeirão Preto – SP, 14 a 16 de abril de **2003**.
- HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T.L.; MCCORMICK, R.L.Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock a high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. *Energy Fuels* **2001**, 15 (5), 1207.;
- HADORN, H., ZURCHER, K.; Zurbestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten, *Deustsche Ledensmittel Rundschau*, v. 70, n. 2, p. 57-65, **1974**.
- Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008 p. 1020.
- LABUZA, T. F.; Kinetics of lipid oxidation in foods. *Crit. Rev. Foods Tech.* **1971**, 2, 355
- LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; Guo, Y. *Bioresour. Technol.* **2005**, 97, 250.

Referências Bibliográficas

- LÔBO, I. P.; XAVIER, G. S.; de ALMEIDA NETO, J. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; PARENTE JÚNIOR, E. de S.; de OLIVEIRA, A. M.; C., CRUZ, R. S.; *Produção de biodiesel a partir do óleo de mamona em planta piloto*; **2006**.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da; *Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos*; Química Nova vol.32 n^o, **2009**.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de materiais*. Editora i@ditora, São Paulo, 2002.
- PARENTE, E. J .S. *Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado*, 1^a Ed., Editora Tecbio, Fortaleza, **2003**.
- PRANKL, H. Stability of Biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating systems. Presentation of the Biostab Project Results. Austria: BLT Wieselbur, **2003**.
- REVISTABIODIESEL: [HTTP://www.revistadobiodiesel](http://www.revistadobiodiesel), Acessado em novembro **2009**.
- ROCHA, M. A. M.; Plano Estratégico de Desenvolvimento da Agricultura Capixaba, Novo Pedagog, **2007**.
- SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B.; FILHO, A. F. G. F.; de ALMEIDA, J. S.; *A importância do biodiesel para o meio ambiente*; I Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica Natal-RN, **2006**.
- VASCONCELLOS, G. F. *Biomassa-A eterna energia do futuro*. Ed. SENAC, São Paulo, série Ponto Futuro: 9, **2002**.
- WOLFF, A. de S.; BAGGIO, B. S.; ANTUNES, F. S.; *Produção Enzimática de Biodiesel*; Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Centro Tecnológico – CTC, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos – EQA, EQA5316 – Engenharia Bioquímica, **2008**.

Anexos

**AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E
BIOCOMBUSTÍVEIS**

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

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 3%, em volume, a partir de 1º de julho de 2008.

(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;

Anexos

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

Anexos

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

Anexos

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 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:

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 e ésteres totais 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

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	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

Anexos

D4052	
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	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of

Anexos

3987	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

Anexos

Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	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 (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN

Anexos

					14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

(1) LII – 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.

Anexos

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

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

(7) 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.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) 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.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

**AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E
BIOCOMBUSTÍVEIS**

RESOLUÇÃO ANP Nº 15, DE 17.7.2006 – DOU 19.7.2006

Estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto.

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições legais, tendo em vista as disposições 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 188, de 11 de julho de 2006, torna público o seguinte ato:

Art. 1º Ficam estabelecidas as especificações de óleo diesel utilizado no transporte rodoviário, comercializado pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 2/2006, parte integrante desta Resolução.

Parágrafo único. Óleos diesel produzidos no País através de métodos ou processos distintos do refino de petróleo ou processamento de gás natural, ou a partir de matéria prima que não o petróleo, para serem comercializados necessitarão de autorização da ANP, que poderá acrescentar outros itens e limites nas especificações referidas no caput de modo a garantir a qualidade adequada do produto.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução os óleos diesel rodoviários classificam-se em:

I – Óleo Diesel Metropolitano – único tipo cuja comercialização é permitida nos municípios listados no Anexo I desta Resolução.

II – Óleo Diesel Interior – para comercialização nos demais municípios do País.

Art. 3º O óleo diesel rodoviário comercializado no País deverá conter biodiesel (B100) em percentual determinado pela legislação vigente e será denominado mistura óleo diesel/biodiesel BX, onde X será o teor em volume de biodiesel no óleo diesel, devendo atender à especificação do tipo de óleo diesel base da mistura (Metropolitano ou Interior) consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 2/2006, parte integrante desta Resolução.

(Nota)

Parágrafo único. O Biodiesel – B100 – utilizado na mistura óleo diesel/biodiesel deverá atender à especificação contida na Resolução ANP nº 42/2004 ou legislação que venha a substituí-la e, obrigatoriamente, conter marcador específico para sua quantificação e identificação, conforme estabelecido na Resolução ANP nº 37/2005.

Art. 4º O Óleo Diesel Interior deverá conter corante vermelho conforme especificado na Tabela III do Regulamento Técnico, que será adicionado pelo produtor ou importador

Art. 5º As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e Importadores de óleo diesel deverão manter, sob sua guarda e à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenada em embalagem de cor âmbar de 1

Anexos

(um) litro de capacidade, identificada, lacrada e acompanhada de Certificado da Qualidade.

Parágrafo único. O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto comercializado deverá ter numeração seqüencial anual e ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

Art. 6º A documentação fiscal referente às operações de comercialização de óleo diesel realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e Importadores deverá indicar o número do Certificado da Qualidade correspondente ao produto e ser acompanhada de cópia legível do mesmo, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico integrante desta Resolução. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número de inscrição no órgão de classe do químico responsável pelas análises laboratoriais efetuadas.

Art. 7º O Distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura de óleo diesel/biodiesel e outros combustíveis automotivos autorizados pela ANP deverá certificar a qualidade do óleo diesel ou da mistura óleo diesel/biodiesel - BX, a ser entregue ao Revendedor Varejista, TRR ou consumidor final, por meio da realização de análises laboratoriais em amostra representativa do produto, abrangendo as seguintes características: aspecto, cor visual, massa específica e ponto de fulgor, e emitir o respectivo Boletim de Conformidade.

(Nota)

§ 1º O Boletim de Conformidade, com numeração seqüencial anual, devidamente firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetuadas, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no órgão de classe, deverá ficar sob a guarda do Distribuidor, por um período de 2 (dois) meses, à disposição da ANP.

§ 2º Os resultados da análise das características constantes do Boletim de Conformidade deverão estar enquadrados nos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico, devendo ainda serem atendidas as demais características da Tabela de Especificações.

§ 3º Uma cópia do Boletim de Conformidade deverá acompanhar a documentação fiscal de comercialização do produto no seu fornecimento ao Posto Revendedor, TRR ou consumidor final e no caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar registrados, na cópia, nome e número da inscrição no órgão de classe do químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas.

§ 4º O número do Boletim de Conformidade deverá constar obrigatoriamente na documentação fiscal.

Art. 8º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter as Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e Distribuidores a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução e seu Regulamento Técnico.

Art. 9º Fica proibida a adição de corante ao Óleo Diesel Metropolitano.

Art. 10. Fica proibida a adição ao óleo diesel rodoviário de qualquer óleo vegetal que não se enquadre na definição de Biodiesel.

Anexos

Art. 11. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita os infratores às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

Art. 12. Para ajuste ao que dispõe esta Resolução ficam concedidos os prazos de 30 (trinta) dias para produtores e distribuidores e 60 dias para revendedores.

Art. 13. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001 e demais disposições em contrário.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 2/2006

1. OBJETIVO

Este Regulamento Técnico aplica-se ao óleo diesel e a mistura óleo diesel/biodiesel - BX, para uso rodoviário, comercializados em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

(Nota)

2. NORMAS APLICÁVEIS

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM.

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados a seguir 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 do mesmo, obtida segundo método NBR 14883 – Petróleo de produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

Anexos

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

2.1. APARÊNCIA

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14483	Produtos de Petróleo – Determinação da cor – Método do colorímetro ASTM
ASTM D 1500	ASTM Color of Petroleum Products

2.2. COMPOSIÇÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14533	Produtos de Petróleo – Determinação do enxofre por espectrometria de fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)
ABNT NBR 14875	Produtos de Petróleo – Determinação do enxofre pelo método da alta temperatura
ASTM D 1552	Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)
ASTM D 2622	Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry
ASTM D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence

2.3. VOLATILIDADE

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 7148	Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
ABNT NBR 14598	Produtos de Petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky Martens

Anexos

ABNT NBR 7974	Produtos de Petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado TAG
ABNT NBR 9619	Produtos de Petróleo – Determinação da faixa de destilação
ABNT NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
ASTM D 56	Flash Point by Tag Closed Tester
ASTM D 86	Distillation of Petroleum Products
ASTM D 93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 3828	Flash Point by Small Scale Closed Tester
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

2.4. FLUIDEZ

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
ABNT NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
ASTM D 445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels.

2.5. COMBUSTÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 9842	Produtos de Petróleo – Determinação do Teor de Cinzas
ABNT NBR 14318	Produtos de Petróleo – Determinação do Resíduo de Carbono Ramsbottom
ABNT NBR 14759	Combustíveis Destilados – Índice de Cetano calculado pela

Anexos

	equação de quatro variáveis
ASTM D 482	Ash from Petroleum Products
ASTM D 524	Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 613	Cetane Number Diesel
ASTM D 4737	Calculated Cetane Index by Four Variable Equation

2.6. CORROSÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14359	Produtos de Petróleo – Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre
ASTM D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test

2.7. CONTAMINANTES

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14647	Produtos de Petróleo – Determinação da Água e Sedimentos em Petróleo e Óleos Combustíveis pelo Método de Centrifugação.
ASTM D 1796	Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)

2.8. LUBRICIDADE

MÉTODO	TÍTULO
ATM D 6079	Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR)

3. TABELA I – ESPECIFICAÇÃO

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO		ABNT	ASTM
		Metropolitano	Interior		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor		-	Vermelho	Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0 (3)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Teor de Biodiesel,	% vol.	(4)	(4)	Espectrometria de Infra-vermelho	
Enxofre Total, máx.	Mg/kg	500	1.800	NBR1487 5 - NBR1453 3 -	D 1552 D 2622 D 4294 D 5453
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
10% vol., recuperados		Anotar			
50% vol., recuperados, máx.		245,0 a 310,0			
85% vol., recuperados, máx.		360,0	370,0		
90% vol., recuperados		Anotar			
Massa específica a 20°C	kg/m3	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298 D 4052
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0		NBR 7974	D 56

Anexos

			NBR 14598 -	D 93 D 3828
FLUIDEZ				
Viscosidade a 40°C, máx.	(mm ² /s) cSt	2,0 a 5,0	NBR 10441	D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	(5)	NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO				
Número de Cetano, mín. (6)	-	42	-	D 613
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25	NBR 14318	D 524
Cinzas, máx.	% massa	0,010	NBR 9842	D 482
CORROSÃO				
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES				
Água e Sedimentos, máx.	% volume	0,05	NBR 14647	D 1796
LUBRICIDADE				
Lubricidade, máx. (7)	mícron	460	-	D 6079

(Nota)

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo distinto de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima que não o petróleo.

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro de 1L.

(3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias Primas Petroquímicas e Importadores.

(4) Adição obrigatória de biodiesel em percentual determinado pela legislação vigente.

Anexos

(Nota)

(5) Limites conforme Tabela II.

(6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D 4737), cuja especificação fica estabelecida no valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

(7) Até 01.04.2007, data em que deverão estar sanadas as atuais limitações laboratoriais dos Produtores, apenas os óleos diesel que apresentarem teores de enxofre inferiores a 250mg/kg necessitarão ter suas lubricidades determinadas, e informadas à ANP, sem, contudo, comprometer a comercialização dos produtos.

TABELA II – PONTO DE ENTUIMENTO DE FITRO A FRIO

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	J A N	F E V	M A R	A B R	M A I	J U N	J U L	A G O	S E T	O T	N O V	D E Z
SP – MG – MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF – MT – ES – RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR – SC – RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

TABELA III – ESPECIFICAÇÃO DO CORANTE PARA O ÓLEO DIESEL INTERIOR

Característica	Especificação	Método
Aspecto	Líquido	Visual
Color Index	Solvente Red	-
Cor	Vermelho intenso	Visual
Massa Específica a 20°C, kg/m ³	990 a 1020	Picnômetro
Absorvância, 520 a 540nm	0,600 – 0,650	(*)

Anexos

(*) A Absorbância deve ser determinada em uma solução volumétrica de 20mg/L do corante em tolueno P.A., medida em célula de caminho ótico de 1cm, na faixa especificada para o comprimento de onda.

ANEXO I

Municípios nos quais somente poderá ser comercializado o Óleo Diesel Metropolitano

RIO DE JANEIRO	
BELFORD ROXO	NILÓPOLIS
DUQUE DE CAXIAS	NITERÓI
GUAPIMIRIM	NOVA IGUAÇU
ITABORAÍ	PARACAMBI
ITAGUAÍ	QUEIMADOS
JAPERI	RIO DE JANEIRO
MAGÉ	SÃO GONÇALO
MANGARATIBA	SÃO JOÃO DE MERITI
MARICÁ	SEROPÉDICA
MESQUITA	TANGUÁ

SÃO PAULO	
ARUJÁ	MAIRIPORÃ
BARUERI	MAUÁ
BIRITIBAMIRIM	MOGI DAS CRUZES
CAIEIRAS	OSASCO
CAJAMAR	PIRAPORA DO BOM JESUS
CARAPICUÍBA	POÁ
COTIA	RIBEIRÃO PIRES

Anexos

DIADEMA	RIO GRANDE DA SERRA
EMBU	SALESÓPOLIS
EMBUGUACU	SANTA ISABEL
FERRAZ DE VASCONCELOS	SANTANA DE PARNAÍBA
FRANCISCO MORATO	SANTO ANDRÉ
FRANCO DA ROCHA	SÃO BERNARDO DO CAMPO
GUARAREMA	SÃO CAETANO DO SUL
GUARULHOS	SÃO LOURENÇO DA SERRA
ITAPECERICA DA SERRA	SÃO PAULO
ITAPEVI	SUZANO
ITAQUAQUECETUBA	TABOÃO DA SERRA
JANDIRA	VARGEM GRANDE PAULISTA
JUQUITIBA	

CAMPINAS	
AMERICANA	MONTE MOR
ARTUR NOGUEIRA	NOVA ODESSA
CAMPINAS	PAULÍNIA
COSMÓPOLIS	PEDREIRA
ENGENHEIRO COELHO	SANTA BÁRBARA D'OESTE
HOLAMBRA	SANTO ANTONIO DE POSSE
HORTOLÂNDIA	SUMARÉ
INDAIATUBA	VALINHOS
ITATIBA	VINHEDO
JAGUARIÚNA	

BAIXADA SANTISTA	
BERTIOGA	PERUÍBE
CUBATÃO	PRAIA GRANDE
GUARUJÁ	SANTOS
ITANHAÉM	SÃO VICENTE
MONGAGUÁ	

SÃO JOSÉ DOS CAMPOS	
CAÇAPAVA	SANTA BRANCA
IGARATÁ	SÃO JOSÉ DOS CAMPOS
JACAREÍ	TAUBATÉ
PINDAMONHANGABA	TREMEMBÉ

BELO HORIZONTE	
BALDIM	MATEUS LEME
BELO HORIZONTE	MATOZINHOS
BETIM	NOVA LIMA
BRUMADINHO	NOVA UNIÃO
CAETÉ	PEDRO LEOPOLDO
CAPIM BRANCO	RAPOSOS
CONFINS	RIBEIRÃO DAS NEVES
CONTAGEM	RIO ACIMA
ESMERALDAS	RIO MANSO
FLORESTAL	SABARÁ
IBIRITÉ	SANTA LUZIA
IGARAPÉ	SÃO JOAQUIM DE BICAS
JABOTICATUBAS	SÃO JOSÉ DA LAPA
JUATUBA	SARZEDO

Anexos

LAGOA SANTA	TAQUARAÇU DE MINAS
MÁRIO CAMPOS	VESPASIANO

VALE DO AÇO	
CORONEL FABRICIANO	SANTANA DO PARAÍSO
IPATINGA	TIMÓTEO

BELÉM	
ANANINDEUA	MARITUBA
BELÉM	SANTA BÁRBARA DO PARÁ
BENEVIDES	

FORTALEZA	
AQUIRAZ	HORIZONTE
CAUCAIA	ITAITINGA
CHOROZINHO	MARACANAÚ
EUZÉBIO	MARANGUAPE
FORTALEZA	PACAJUS
GUAIÚBA	PACATUBA

RECIFE	
ABREU E LIMA	ITAPISSUMA
ARAÇOIABA	JABOATÃO DOS GUARARAPES
CABO DE SANTO AGOSTINHO	MORENO
CAMARAGIBE	OLINDA
IGARASSU	PAULISTA
IPOJUCA	RECIFE

Anexos

ITAMARACÁ	SÃO LOURENÇO DA MATA
-----------	----------------------

ARACAJU	
ARACAJÚ	NOSSA SENHORA DO SOCORRO
BARRA DOS COQUEIROS	SÃO CRISTOVÃO

SALVADOR	
CAMAÇARI	MADRE DE DEUS
CANDEIAS	SALVADOR
DIAS D'ÁVILA	SÃO FRANCISCO DO CONDE
ITAPARICA	SIMÕES FILHO
LAURO DE FREITAS	VERA CRUZ

CURITIBA	
ADRIANÓPOLIS	DOUTOR ULYSSES
AGUDOS DO SUL	FAZENDA RIO GRANDE
ALMIRANTE TAMANDARÉ	ITAPERUÇU
ARAUCÁRIA	MANDIRITUBA
BALSA NOVA	PINHAIS
BOCAIÚVA DO SUL	PIRAQUARA
CAMPINA GRANDE DO SUL	QUATRO BARRAS
CAMPO LARGO	QUITANDINHA
CAMPO MAGRO	RIO BRANCO DO SUL
CERRO AZUL	SÃO JOSÉ DOS PINHAIS
COLOMBO	TIJUCAS DO SUL
CONTENDA	TUNAS DO PARANÁ
CURITIBA	

PORTO ALEGRE	
ALVORADA	MONTENEGRO
ARARICÁ	NOVA HARTZ
ARROIO DOS RATOS	NOVA SANTA RITA
CACHOEIRINHA	NOVO HAMBURGO
CAMPO BOM	PAROBÉ
CANOAS	PORTÃO
CAPELA DE SANTANA	PORTO ALEGRE
CHARQUEADAS	SANTO ANTÔNIO DA PATRULHA
DOIS IRMÃOS	SÃO JERÔNIMO
ELDORADO DO SUL	SÃO LEOPOLDO
ESTÂNCIA VELHA	SAPIRANGA
ESTEIO	SAPUCAIA DO SUL
GLORINHA	TAQUARA
GRAVATAÍ	TRIUNFO
GUAÍBA	VIAMÃO
IVOTI	

VITÓRIA	
CARIACICA	VILA VELHA
SERRA	VITÓRIA
VIANA	