

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA  
LICENCIATURA EM QUÍMICA

THAIS DE BRITO NOGUEIRA

**PURIFICAÇÃO ALTERNATIVA DE BIODIESEL OBTIDO A PARTIR  
DE ÓLEO RESIDUAL DE ASSADORES DE FRANGO COMERCIAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2021

THAIS DE BRITO NOGUEIRA

**PURIFICAÇÃO ALTERNATIVA DE BIODIESEL OBTIDO A PARTIR  
DE ÓLEO RESIDUAL DE ASSADORES DE FRANGO COMERCIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado ao curso superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciada em Química

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Antonio Canesin

APUCARANA

2021



Ministério da Educação  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Câmpus Apucarana  
COLIQ – Coordenação do Curso Superior de  
Licenciatura em Química



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### PURIFICAÇÃO ALTERNATIVA DE BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE ASSADORES DE FRANGO COMERCIAIS

por

THAIS DE BRITO NOGUEIRA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos três dias do mês de maio do ano de 2021, às dezenove horas, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química, linha de pesquisa métodos de obtenção e purificação de biodiesel, do Curso Superior de Licenciatura em Química da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela banca examinadora composta pelos professores/servidores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Edmilson Antonio Canesin – ORIENTADOR

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angélica Cristina Rivelini Silva – EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Alessandra Machado Baron – EXAMINADORA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter me sustentado até aqui e pelas oportunidades a mim concedidas. Aos meus pais que não mediram esforços para me proporcionar uma boa educação, por me incentivarem a buscar o conhecimento e por todas as vezes que me ajudaram.

Agradeço a minha irmã por toda ajuda, ao meu esposo por nunca me deixar desistir e sempre me apoiar.

Agradeço aos amigos e colegas que fiz durante esses anos, todos foram essenciais durante a graduação. Em especial a minha amiga Thandara que sempre me ajudou e me incentivou a continuar. Aos professores que passaram por minha jornada e que muito contribuíram para minha formação acadêmica.

Minha eterna gratidão ao meu orientador professor Dr. Edmilson Antonio Canesin que aceitou esse desafio de me orientar. Com toda sua dedicação e paciência foi fundamental para a realização deste trabalho.

NOGUEIRA, Thais de Brito. **Purificação alternativa de biodiesel obtido a partir de óleo residual de assadores de frango comerciais.** 2021. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso, Licenciatura em Química- Coordenação do Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2021.

## RESUMO

Os processos alternativos de purificação para o biodiesel, vem sendo bastante estudados pois, os métodos tradicionais empregados requerem água para sucessivas etapas de lavagens e centrifugação, gerando assim um grande volume de efluentes. A purificação com materiais recuperáveis, como as resinas de troca iônica têm se mostrado eficiente no contexto da redução do consumo de água e conseqüente diminuição dos efluentes gerados. O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de um biodiesel metílico, através de transesterificação básica, utilizando como matéria prima óleo residual de assadores de frango e posterior purificação, utilizando um processo alternativo, seguido de análises dos produtos obtidos. O biodiesel foi obtido por meio da transesterificação alcalina de óleo residual de assadores de frango e uma mistura de metanol e 1,5% de KOH (razão molar 1:6). A purificação foi realizada utilizando processos de eluição através de colunas com sulfato de sódio, para eliminação de umidade, resinas de troca iônica para eliminação dos excessos de catalisadores e carvão ativado para eliminação de ácidos graxos livres. Após as etapas da purificação foram realizadas análises físico-químicas, para avaliar a eficiência dos métodos de purificação empregados: a cromatografia em fase gasosa para verificar a concentrações dos ésteres metílicos presentes nas amostras, volumetria de neutralização para avaliação do índice de acidez, ponto de fulgor para detecção de resíduos de metanol e espectrometria de absorção atômica para verificar a existência de resíduos do catalisador. Os resultados obtidos mostraram que os métodos utilizados foram eficientes, deixando as amostras testadas de acordo com os parâmetros exigidos pela ANP, como a acidez abaixo de  $0,50\text{mg KOH g}^{-1}$ , ponto de fulgor na faixa de  $179\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ausência de catalisador e concentração total de ésteres metílicos na faixa de  $927\text{ mg g}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Cromatografia gasosa, absorção atômica, biodiesel, óleo residual.

NOGUEIRA, Thais de Brito. **Alternative purification of biodiesel obtained from residual oil from commercial chicken roasters**. 2021. 41f. Course Conclusion Paper (Chemistry Degree), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2021.

## ABSTRACT

The alternative process of purification for biodiesel has been extensively studied because the traditional methods employed require water for successive washing and centrifugation steps thus generating a large volume of effluents. The purification with recoverable materials, like ion exchange resins has been shown to be efficient in the context of the reduction of water consumption and the consequent decrease in the effluents generated. The present work has the goal getting methyl biodiesel, through basic transesterification using as raw material residual oil from chicken roasters and subsequent purification, using an alternative process, followed by analysis of the products obtained. The biodiesel was obtained through the alkaline transesterification of residual oil from chicken roasters and a mixture of methanol and 1,5% of KOH (molar ratio 1:6). The purification was carried out using elution processes through columns with sodium sulfate, to eliminate moisture, ion exchange resins to eliminate excess catalysts and activated carbon to eliminate free fatty acids. After this steps of purification, physical-chemical analyzes were carried out to assess the efficiency of the purification methods employed: gas chromatography to check the concentrations of methyl esters present in the samples, volumetry neutralization for assessing the acidity index, flash point for detection of methanol residues and atomic absorption spectrometry to verify the existence of catalyst residues. The results obtained showed that the methods used were efficient leaving the samples tested according to the parameters required by the ANP, like the acidity below  $0,50\text{mg KOH g}^{-1}$ , flash point in the range  $179\text{ }^{\circ}\text{C}$ , absence of catalyst and total concentration of methyl esters in the range of  $927\text{ mg g}^{-1}$ .

**Key words:** Gas chromatography, atomic absorption, biodiesel, residual oil.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do Biodiesel .....	12
Tabela 2 - Volumes de amostras obtidas no processo de transesterificação e massas de sulfato de sódio utilizadas para retirada da umidade. ....	17
Tabela 3 - Quantidade de resina e tipos de resina utilizadas para teste da retirada do excesso de catalisador nas amostras de biodiesel. ....	17
Tabela 4 - Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleo residual de frangos (média de 5 replicatas, considerando as amostras 1 a 5). .	22
Tabela 5 - Valores determinados da acidez em $\text{mg KOH g}^{-1}$ de amostra e ponto de fulgor em $^{\circ}\text{C}$ . ....	23
Tabela 6 - Valores de concentração de $\text{K}^{+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) após tratamento com resina. ....	24
Tabela 7 - Concentração de $\text{K}^{+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) após tratamento com carvão da amostra 3. ....	25

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	8
2 OBJETIVOS .....	9
2.1 OBJETIVO GERAL .....	9
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	9
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
3.1 BIODIESEL .....	10
3.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL.....	12
3.3 CATALISADORES .....	13
3.4 PURIFICAÇÃO .....	14
3.5 PROCESSOS DE CONTROLE DE QUALIDADE .....	15
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
4.1 OBTENÇÃO DO BIODIESEL.....	16
4.2 PURIFICAÇÃO .....	16
4.3 AVALIAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO .....	19
4.3.1 Ponto de Fulgor.....	19
4.3.2 Teor de Metanol Residual .....	19
4.3.3 Índice de Acidez .....	20
4.3.4 Cromatografia em Fase Gasosa .....	20
4.3.5 Resíduo do Catalisador.....	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
6 CONCLUSÃO.....	26
REFERÊNCIAS.....	27



## 1 INTRODUÇÃO

Muitos são os fatores que contribuem para o aumento da demanda de energia e convergem para uma questão: problemas de ordem ambiental, entre eles a geração de resíduos. A preocupação com o ambiente, quanto à crescente emissão de gases causadores de efeito estufa e chuva ácida, aliados ao aumento de preços e a certeza da diminuição constante das fontes de petróleo, impulsionou a busca por combustíveis renováveis e alternativos que possam diminuir o consumo dos derivados de petróleo (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O biodiesel é um combustível biodegradável e vem sem mostrando uma solução para a diminuição do uso de combustíveis fósseis, ele pode ser produzido a partir de óleos vegetais e gorduras de origem animal e o principal método de obtenção é por meio do processo de transesterificação, onde um álcool de cadeia curta reage com triacilglicerol na presença de um catalisador (SILVA FILHO, 2010).

Os catalisadores empregados na síntese do biodiesel podem ser ácidos, básicos e enzimáticos. A mais eficiente é a catálise básica, a enzimática apesar de ser uma boa alternativa ainda é muito cara para a indústria.

Outro ponto a ser considerado no processo de obtenção do biodiesel é a necessidade de lavagens para a remoção de resíduos contaminantes que podem afetar a qualidade do produto (PICCIN et al., 2015).

Para isso a indústria utiliza um processo de lavagem aquosa no qual se utiliza quantidade considerável de água gerando uma grande quantidade de efluentes, uma opção para purificação é o uso de resinas de troca iônica, que tem se mostrado eficiente, como uma alternativa ao processo tradicionalmente empregado na indústria (CAVALLARI, 2012; COSTA, 2010; PECCIN et al., 2015).

Processo que também atende as especificações do biodiesel determinadas pela ANP encontram-se no regulamento técnico N° 3/2014, neste documento é possível ter acesso as características que o óleo obtido precisa ter, para que ele seja considerado biodiesel. Estas especificações são determinadas por normas técnicas que regem os ensaios padrões que devem ser realizados (ANP, resolução n°45, 2014; LÔBO et al., 2009).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar método alternativo de purificação de biodiesel, propondo uma solução à utilização de água, diminuindo assim a geração de resíduos produzidos pela indústria.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Sintetizar biodiesel metílico a partir de óleos residuais de assadores de frango, utilizando uma catálise alcalina.

Purificar o biodiesel obtido utilizando: processos de retenção da umidade, resinas de troca iônica para retenção do excesso de catalisador e carvão ativo para remoção de excesso de ácidos graxos livres.

Verificar a qualidade e o rendimento do biodiesel obtido após a síntese, através da cromatografia gasosa.

Verificar a eficiência da remoção do excesso de catalisador após o tratamento com resinas de troca iônica através da espectrometria de absorção atômica.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 BIODIESEL

Grande parte da energia consumida no mundo provém de combustíveis de origem fóssil, como: petróleo, carvão e gás natural. Tais fontes de combustíveis podem vir a se esgotar, pelo uso ao longo dos anos, portanto, são fontes limitadas de energia. Levando em consideração este aspecto surgiu a preocupação de buscar fontes de energias alternativas, que possam substituir os combustíveis de origem fóssil e reduzir a emissão de poluentes (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>) lançados na atmosfera (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

O biodiesel foi apresentado ao público durante a Exposição Mundial de Paris em 1900, quando Rudolf Diesel testou óleo de amendoim como combustível para motores. Com isso, as alternativas se expandiram em relação ao uso de óleos e gorduras na produção de combustíveis, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial, onde a escassez de petróleo foi sentida devido a restrições impostas pelo conflito (ALVARENGA; SOARES, 2010).

Constatou-se, porém, que a utilização dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas de suas propriedades físico-químicas como a alta viscosidade e sua baixa volatilidade podendo gerar avarias aos motores e uma combustão incompleta. Visando alterar as propriedades dos óleos vegetais para reduzir os danos aos motores, diferentes alternativas têm sido consideradas, sendo a conversão em biodiesel através da esterificação e da transesterificação opções de grande viabilidade devido sua simplicidade (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; JÚNIOR, 2008).

No Brasil o governo criou programas e iniciativas que tinham como intuito diminuir a utilização de combustíveis fósseis como a gasolina. Os programas foram criados devido à alta no valor do petróleo e também pelas questões ambientais que foram surgindo. A busca por um combustível que tivesse um menor impacto na natureza foi retomada e as pesquisas com combustíveis alternativos foram ganhando espaço e nos anos seguintes foram se intensificando (PINHO; SUAREZ; 2017).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis obtido

de diferentes matérias-primas como espécies vegetais (soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso) e gordura animal (sebo bovino, gorduras de frango e de suínos) (ANP, 2018a).

No Brasil as principais fontes para produção de biodiesel são os óleos de soja e algodão, a gordura animal (inclui gordura bovina, de frango e de porco) e outros materiais graxos (inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de canola, óleo de fritura usado, entre outros). O óleo de soja é a principal fonte seguida pela gordura animal, conforme dados do anuário estatístico de 2018 da ANP (ANP, 2018b).

As adições de biodiesel ao diesel fóssil no Brasil começaram em 2004, em caráter experimental, depois nos anos de 2005 e 2007 passou a ser de 2%. A adição começou a ser obrigatória após a publicação do artigo 2º da Lei nº 11.097/2005. Após a publicação deste artigo as adições passaram a ser aumentadas gradativamente e a Lei nº 13.263/2016 determinou que o aumento fosse de 8% até março de 2017, de 9% até março de 2018 e de 10% até março de 2019 (ANP, 2018b).

O biodiesel tem suas características determinadas no regulamento técnico da ANP Nº 3/2014, em que estabelece as especificações do biodiesel nacional ou importado. A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN) (ANP, resolução nº45, 2014). As principais especificações são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Ponto de Fulgor, min. <sup>1</sup>	°C	100,0
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de iodo	g/100g	Anotar
TAG (Triacilglicerol)	% massa	0,20
MAG (Monoacilglicerol)	% massa	0,7
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx. <sup>2</sup>	% massa	0,25

Fonte: Adaptado ANP (2014)

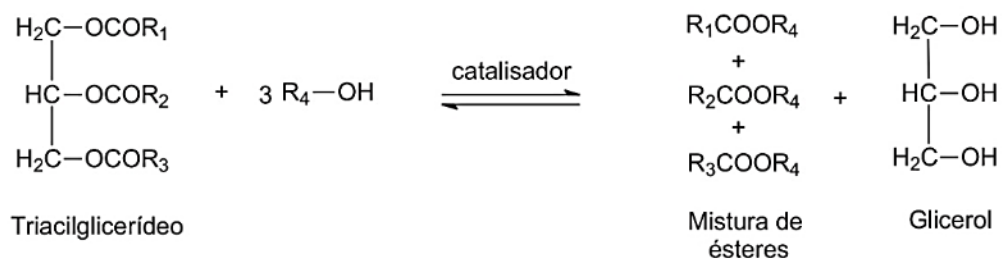
(1) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

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

### 3.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel pode ser obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Que consiste na reação de um triacilglicerol proveniente de óleo ou gordura de origem vegetal ou animal, com álcool de cadeia pequena (metanol ou etanol) na presença de catalisador, formando uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol como um subproduto da reação (SILVA FILHO, 2010) (Figura 1).

Figura 1 – Reação de transesterificação de um triacilglicerol



Fonte: Geris et al. (2007)

### 3.3 CATALISADORES

Os catalisadores empregados na produção do biodiesel podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos.

Na catálise ácida os ácidos mais utilizados são ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido clorídrico (HCl) e ácidos sulfônicos orgânicos, estes catalisadores requerem altas temperaturas (maior que  $100^\circ C$ ) e um tempo considerável para que possa ocorrer a obtenção (3 a 50 horas). A reação é lenta, mas apresenta um alto rendimento em ésteres alquílicos. A razão molar álcool/óleo vegetal é maior quando comparada à catálise básica, a vantagem que a catálise ácida apresenta é de não ser fortemente afetada pela presença de ácidos graxos livres no óleo (GAMBA, 2009).

O processo de catálise básica é mais eficiente quando comparado ao ácido, é mais rápido (30 minutos a 8 horas), utiliza uma menor razão molar álcool/óleo, é realizado em temperaturas mais baixas ( $25$  a  $120^\circ C$ ) e é menos corrosivo, estes benefícios fazem com que a catalise básica seja a mais empregada na indústria. As bases mais utilizadas no processo de obtenção do biodiesel são hidróxido de sódio (NaOH), metóxido de sódio (MeONa), hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de potássio (MeOK) (GAMBA, 2009).

As catálises enzimáticas ocorrem a baixas temperaturas e pressão, não há corrosão dos equipamentos, permite uma separação mais fácil do glicerol, pode ser realizada em meio aquoso e diminui os gastos com energia, é uma ótima alternativa para produção de biodiesel, mas o alto preço das enzimas ainda é inviável para que a indústria utilize a catálise enzimática (GAMBA, 2009).

A presença de água na catálise básica pode favorecer a reação de saponificação, os sabões formados são eliminados somente através de etapas de lavagens, já na catálise ácida os resíduos do catalisador devem ser eliminados, pois podem causar corrosão nas partes metálicas do motor. A purificação nestes dois tipos de catálise demanda uma grande quantidade de água, gerando volumes significativos de resíduo aquoso, sendo um problema para o meio ambiente, já na catalise enzimática as lavagens são reduzidas (GAMBA, 2009).

### 3.4 PURIFICAÇÃO

Os resíduos restantes podem diminuir a qualidade do biodiesel, por isso faz-se necessário a purificação, no quadro são listados os efeitos que os contaminantes podem causar na qualidade do biodiesel (Quadro 1) (PICCIN et al., 2015).

Quadro 1 - Efeitos causados por resíduos contaminantes do biodiesel.

CONTAMINANTE	EFEITOS
Água	Reduz o calor de combustão; aumenta a corrosividade a metais, causa hidrólise do biodiesel com formação de ácidos graxos livres;
Catalisador/Sabão	Causa entupimento dos bicos injetores; problemas de corrosão nos motores; entupimento de filtros.
Glicerídeos	Cristalização; causa turbidez no biodiesel; maior viscosidade; formação de depósitos em pistões, válvulas e bocais de injeção. causa entupimento dos bicos injetores; problemas de corrosão nos motores; entupimento de filtros.
Glicerol	Irà formar duas fases no biodiesel com a decantação; emissão mais elevada de aldeídos e acroleína (substância tóxica);
Metanol	Causa degradação de peças de borracha e juntas; abaixa o ponto de fulgor, aumenta a corrosão de peças de alumínio e zinco.

Fonte: Atadashi et al. (2011) p. 69 apud Piccin et al. (2015)

A lavagem aquosa é o processo tradicionalmente empregado na indústria, ela tem como desvantagem a geração de uma grande quantidade de efluentes residuais e aumenta o custo e o tempo de processo. A purificação é realizada para que possa ser removido o glicerol e metanol residual.

Uma alternativa à purificação aquosa é a purificação “a seco”, utilizando adsorventes que são capazes de remover as impurezas do biodiesel, os adsorventes possuem sítios de adsorção básica e ácida. Alguns adsorventes que se destacam são óxidos, carbonatos, bicarbonatos, silicatos (silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, silicato de sódio), carbono ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, argilas e alguns adsorventes orgânicos como casca de arroz por apresentar cerca de 60% de sílica (CAVALLARI, 2012; COSTA, 2010; PECCIN et al., 2015).

As resinas de troca iônica também são utilizadas na purificação de biodiesel, são eficientes na remoção de ácidos graxos livres, sais, resíduos do catalisador, impurezas que conferem cor e odor, entre outras impurezas minerais presentes. A purificação por resinas de troca iônica envolve a passagem do material (biodiesel) através de sucessivos leitos de resinas aniônicas ou catiônicas, ou de uma mistura desses leitos (CAVALLARI, 2012; LOPES et al., 2014).

### 3.5 PROCESSOS DE CONTROLE DE QUALIDADE

Os processos de controle de qualidade do biodiesel são determinados pela ANP, estes processos visam analisar o produto obtido com intuito de verificar se os resultados obtidos se enquadram nos valores especificados pela ANP.

Os ensaios realizados para as análises de biodiesel são determinados por normas da ABNT, ASTM, ISO e CEN como mencionado na página onze deste trabalho.

Análises realizadas por estes órgãos se encontram no regulamento técnico da ANP N° 3/2014. Com base no regulamento é possível verificar qual análise deve ser realizada para cada aspecto físico-químico do produto.

Para analisar o ponto de fulgor recomenda-se utilização de aparelho de vaso fechado Pensky-Marten. Na análise de índice de acidez utiliza-se o método de titulação potenciométrica, para metanol residual, teor de éster e ácidos graxos, recomenda-se a utilização da cromatografia gasosa e de espectrometria de massas para ácidos graxos (LÔBO et al.,2009; ANP, resolução n°45, 2014).

Quadro 2 - Métodos utilizados para análise de qualidade do biodiesel

CARACTERÍSTICA	MÉTODO		
	ABNT	ASTM D	EM/ISO
Ponto de Fulgor	14598	93	3679
Índice de Acidez	1448	664	14104
Metanol	15343	-	14110
Teor de éster	15764	-	14103
Ácidos Graxos	15342 e 15344	6584	14150

Fonte: Adaptado ANP (2014)



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

A obtenção foi realizada pelo processo de transesterificação alcalina utilizando-se de óleo residual de assadores de frango e uma mistura de metanol e 1,5% de KOH. O óleo foi aquecido a  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ , sob agitação magnética e a mistura de metanol e KOH foi adicionada lentamente ao meio reacional, um balão de fundo chato, de capacidade de 250 mL e junta esmerilhada 24/40, após a adição foi mantido sob agitação por 20 minutos sob refluxo e após esse período, desligou-se todo o sistema, aguardando cerca de 10 min para resfriar e após transferiu-se toda a mistura para um funil de separação. Preparou-se cinco amostras no mesmo procedimento, utilizando uma razão molar de 6:1 metanol/óleo.

### 4.2 PURIFICAÇÃO

Após a transesterificação e a transferência para o funil de separação, as misturas foram deixadas em repouso por 10 a 20 min para decantação completa no funil de separação do tipo pera de 500,0 mL. A fase de glicerina com excesso de metanol foi separada e a fase de ésteres foi submetida aos processos de purificação.

Em uma 1ª etapa da purificação utilizou-se uma coluna preparada com uma ponteira plástica de micropipeta (5 mL de capacidade) para que o biodiesel fosse eluído inicialmente através de sulfato de sódio anidro para a retirada de umidade (CANESIN, 2014), conforme dados apresentados na Tabela 2 para as cinco amostras sintetizadas.

Tabela 2 - Volumes de amostras obtidas no processo de transesterificação e massas de sulfato de sódio utilizadas para retirada da umidade.

Amostra de Biodiesel	Volume de amostra (mL)	Massa de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)
1	95,0	4,50
2	104	5,10
3	98,0	4,40
4	93,0	4,20
5	93,0	4,30
Médias	96,6	4,50

Fonte: Autoria própria

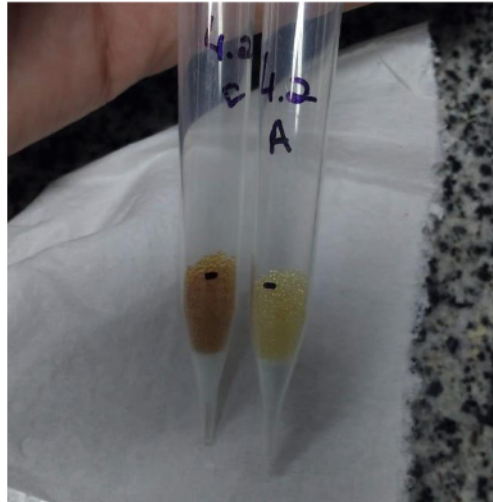
Na 2ª etapa: utilizando-se do mesmo tipo de coluna (Figura 2), as amostras foram fracionadas e eluídas através de três tipos de resinas de troca iônica para retirada do excesso de catalisador. Foram utilizadas as resinas: catiônicas IRA120 (catiônica fortemente ácida, e possui como grupo funcional principal o ácido sulfônico), aniônica IRA 410 (aniônica fortemente básica, apresenta aminas quaternárias), e uma resina de natureza mista de marca desconhecida, obtida através da reciclagem de resina de purificadores de água (ARAÚJO, 2013).

Tabela 3 - Quantidade de resina e tipos de resina utilizadas para teste da retirada do excesso de catalisador nas amostras de biodiesel.

AMOSTRA	QUANTIDADE DE RESINA NA COLUNA (g)	TIPO DE RESINA
1.2	0,4162	Resina Aniônica
2.2	0,2756	Resina Aniônica
1.3	0,3990	Resina Catiônica
2.3	0,4013	Resina Catiônica
3.3	0,3550	Resina Mista
4.3	0,4296	Resina Mista
3.2	0,3098 / 0,4218	Resina Aniônica e Catiônica
4.2	0,3697 / 0,5031	Resina Aniônica e Catiônica

Fonte: Autoria própria

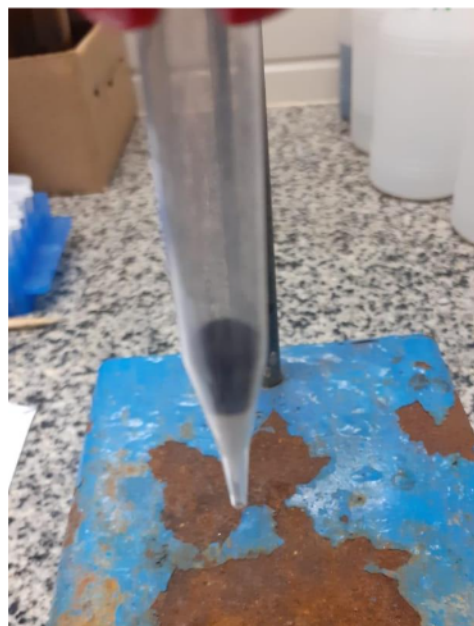
Figura 2 – Colunas com resina de troca iônica



Fonte: Autoria própria

Na 3ª etapa testou-se a eficiência de um carvão ativo para retirada dos ácidos graxos livres e excesso do catalisador e consequentemente diminuição da acidez natural do biodiesel. As amostras foram eluidas no mesmo tipo de coluna, agora com cerca de 0,2042 g de carvão ativado (Figura 3). Escolheu-se aleatoriamente a amostra de número 3 para esse procedimento, a qual foi eluida integralmente (98 mL) por 0,2042 g de carvão ativado, recolhendo-se em torno de 1,0 mL de amostra eluida a cada 5,0 mL que passavam pela coluna, para realização de análises de acidez e de excesso do catalisador.

Figura 3 – Coluna com carvão ativado



Fonte: Autoria própria

### 4.3 AVALIAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO

Para comercialização, o biodiesel de qualquer origem, precisa estar em conformidade com uma série de características físico-químicas estabelecidas pela ANP, de forma a garantir um melhor funcionamento e durabilidade dos motores diesel, dispensando qualquer procedimento de adaptação.

Para avaliar a eficiência dos processos de purificação aplicados neste trabalho foram analisados os seguintes parâmetros: ponto de fulgor, metanol residual, presença de catalisador e acidez, além da quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

#### 4.3.1 Ponto de Fulgor

Para a obtenção dos pontos de fulgor utilizou-se um aparelho de ponto de fulgor vaso aberto do tipo Cleveland, marca QUIMIS modelo Q292 que atende a norma ASTM D92 para todos os derivados de petróleo com ponto de fulgor acima de 79°C.

O óleo foi colocado em um recipiente aberto e aquecido a uma temperatura controlada, um termômetro fixado em contato com a amostra para observação da temperatura e uma chama constante pela superfície até que o vapor gerado pelo aquecimento consiga propagar uma chama.

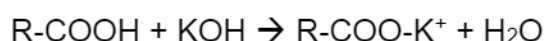
#### 4.3.2 Teor de Metanol Residual

A presença do metanol residual pode ser detectada em função dos valores de ponto de fulgor. Quando os resultados se apresentam acima da temperatura mínima exigida pela ANP, pode-se utilizar um cromatógrafo gasoso (CG) acoplado ao espectro de massa, com coluna capilar de sílica fundida modelo RTx-WAX (Restek, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), sob as seguintes condições cromatográficas: temperatura

de injeção igual a 230°C; temperatura da coluna de 80°C por 1 minuto, com rampa de aquecimento de 25°C por minuto até 190°C, 4°C por minuto até 225°C, 2°C por minuto até 240 °C, e 25°C por minuto até atingir 280°C, mantido por 1 minuto, temperatura do detector a 200°C, com tempo total da corrida de 11 min. Injeta-se um volume de 2,0 µL no modo Split, com razão de divisão da amostra de 1/50, vazão do gás de arraste (hélio) de 15,1 (mL min<sup>-1</sup>) e pressão da coluna de 18 kPa, com a temperatura de ionização e do detector em 200°C e temperatura de interface de 280°C.

#### 4.3.3 Índice de Acidez

As amostras de óleo bruto e do biodiesel obtido foram tituladas em triplicata usando-se 0,2 g ± 0,1 mg em erlenmeyer de 125 mL, onde foram adicionado 6,0 mL de uma mistura 1:1 (v/v) de etanol e éter etílico para solubilização do óleo e gotas de fenolftaleína (0,1% em etanol) como indicador. Os ácidos graxos livres (AGL) foram titulados com solução aquosa de KOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>, devidamente padronizada com solução de biftalato de potássio (AOCS, 1998). A neutralização dos AGL ocorreu segundo a reação:



#### 4.3.4 Cromatografia em Fase Gasosa

Para avaliação das concentrações dos ésteres metílicos presentes nas amostras de biodiesel estudadas, utilizou-se uma massa média das amostras de biodiesel de 0,0300 g aferidas em balança analítica em tubos ependorf, às quais foi adicionado 250 µL de padrão C23:0 (Sigma-Aldrich) com concentração de 1,0 mg mL<sup>-1</sup> e 750 µL de heptano. Após agitação foi injetado 1 µL no cromatógrafo, utilizando as seguintes condições: coluna cromatográfica de sílica fundida RESTEK-RT2560 (100 m, 0,25 mm e 0,20 µm i.d., 100% biscianopropilpolisiloxano não ligado) a vazão do gás He foi determinada automaticamente pelo aparelho a partir das condições de

injeção e propriedades da coluna, sendo a pressão da linha de 110 kPa, fluxo de He de 17,1 mL min<sup>-1</sup> e a pressão da coluna de 0,28 kPa com fluxo linear de 11,1 mL min<sup>-1</sup>, a razão de divisão da amostra (*split*) foi de 1/50, as temperaturas do injetor e detector foram 240°C. A temperatura da coluna foi de 190°C por 2 min, sendo então elevada para 200°C a uma taxa de 1°C min<sup>-1</sup>, permanecendo nesta temperatura por 2 min, novamente sendo então elevada para 230°C a uma taxa de 1°C min<sup>-1</sup>, permanecendo nesta temperatura por mais 2 min. O tempo total de análise foi de 46 min. A temperatura de interface do CG para o MS foi mantida em 240°C e o detector de massas foi programado no modo SCAN com varredura de massas razão m/z de 35 a 500 com início de varredura após 18 min para otimização do detector (corte do solvente). As áreas dos picos foram determinadas pelo software Post Run. A identificação dos ácidos graxos foi baseada na comparação dos tempos de retenção, dos ésteres metílicos de amostras conhecidas de óleo de soja e óleo de frango e as quantificações foram efetuadas em relação ao padrão interno, tricosanato de metila (23:0).

#### 4.3.5 Resíduo do Catalisador

Para a verificação de resíduos do catalisador utilizado (KOH) as amostras foram diluídas em álcool etílico, aproximadamente 0,25 g de óleo de cada amostra foi pesada e preparada em balão de 25 mL. Estas foram analisadas em um espectrofotômetro de absorção atômica (Thermo Scientific ICE 3500) que utiliza o software SOOLAR que otimiza automaticamente as condições ideais da mistura ar/acetileno ou acetileno/óxido nitroso. Para a construção da curva de calibração, foram preparadas soluções pela diluição de padrões a 1000 ppm de potássio (K) nas concentrações analíticas 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 ppm em etanol, com chama ar/acetileno com fluxo de 1,2 L h<sup>-1</sup> para o combustível.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente realizou-se uma análise cromatográfica para verificação dos processos de transesterificação. Lembrando que a matéria prima utilizada neste trabalho é óleo residual de assadores de frangos, que possuem um perfil de ácidos graxos um pouco diferente dos óleos de soja tradicionais (Tabela 4). No óleo de soja tradicional há menor quantidade do C16:0 (abaixo de 140 mg g<sup>-1</sup>) e do C18:1 (média de 260 mg g<sup>-1</sup>) e uma maior quantidade do C18:2(n-6) (acima de 400 mg g<sup>-1</sup>), ou seja, o biodiesel de óleo de frango tem maiores porcentagens de ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia curta e menor porcentagem de ésteres metílicos de ácidos graxos poli-insaturados.

Tabela 4 - Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos (mg g<sup>-1</sup>) obtidos em óleo residual de frangos (média de 5 replicatas, considerando as amostras 1 a 5).

EMAG	Médias Obtidas das Amostras Sintetizadas
C14:0	7,87 ± 0,31
C16:0	201 ± 6
C16:1(n-9)	4,07 ± 0,05
C16:1(n-7)	51,0 ± 1,3
C18:0	45,1 ± 1,4
C18:1(n-9 + n-7)	379 ± 6
C18:2 <i>trans</i>	2,22 ± 0,22
C18:2(n-6)	214 ± 5
C18:3(n-3)	17,2 ± 0,3
C18:3 <i>trans</i>	2,06 ± 0,11
C20:0	2,26 ± 0,069
C22:0	1,74±0,116
Total	927 ± 20
ΣEMAGS	258 ± 8
ΣEMAGM	434 ± 8
ΣEMAGP	231 ± 5
ΣEMAG <i>trans</i>	4,28 ± 0,02

EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. ΣEMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados; ΣEMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados; ΣEMAGP=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poli-insaturados; ΣEMAG*trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*.

Os resultados obtidos das análises de acidez e do ponto de fulgor das amostras são apresentados na Tabela 5. Na primeira linha de resultados tem-se os valores de acidez do óleo residual bruto e a partir da segunda os valores de acidez das amostras sintetizadas, após o processo de eluição através da coluna de sulfato de sódio.

Nota-se que apesar da matéria prima utilizada ser de origem residual, a acidez é relativamente baixa, o que não interferiu no rendimento do processo catalítico e, o biodiesel obtido atende a norma da ANP, que limita em  $0,50 \text{ mg KOH g}^{-1}$  o índice de acidez. O mesmo pode-se dizer dos valores de ponto de fulgor, pois todos os valores determinados estão acima do mínimo exigido pela ANP ( $130^\circ\text{C}$ ). Estes valores indicam que não há metanol residual no biodiesel obtido, eliminando assim a necessidade de análise desse metanol por método cromatográfico.

Tabela 5 - Valores determinados da acidez em  $\text{mg KOH g}^{-1}$  de amostra e ponto de fulgor em  $^\circ\text{C}$ .

Amostras	Valores médios de Acidez ( $\text{mg KOH g}^{-1}$ )	Valores médios do Ponto de Fulgor ( $^\circ\text{C}$ ).
Óleo Residual Bruto	$2,55 \pm 0,25$	Não realizado
Amostra 1 de Biodiesel	$0,36 \pm 0,05$	$185^\circ\text{C}$
Amostra 2 de Biodiesel	$0,33 \pm 0,05$	Não realizado
Amostra 3 de Biodiesel	$0,40 \pm 0,05$	Não realizado
Amostra 4 de Biodiesel	$0,38 \pm 0,05$	$178^\circ\text{C}$
Amostra 5 de Biodiesel	$0,45 \pm 0,05$	$175^\circ\text{C}$

Entre os resultados mais importantes estão os dados obtidos no processo de purificação do biodiesel utilizando as resinas de troca iônica e o carvão ativado, nos quais o foco principal foi a retirada de possível excesso de catalisador, que normalmente se associa a ácidos graxos livres. Os resultados obtidos após o tratamento com as resinas são apresentados na Tabela 6, onde observa-se que as resinas catiônicas e mistas conseguiram remover parte do potássio residual do catalisador das amostras e as resinas aniônicas praticamente não tiveram nenhum efeito de remoção de potássio. A resina aniônica tem caráter fortemente básico, as aminas quaternárias presentes nela se associam aos íons  $\text{OH}^-$  liberados pelo catalisador, que podem interferir na acidez do produto final ou na formação de água.



Peccin, apresenta em seu trabalho uma revisão bibliográfica sobre purificação de biodiesel, onde cita outros autores que utilizaram resinas de troca iônica para purificação de biodiesel, podemos notar que o uso de resinas se mostrou eficiente na remoção de contaminantes, porém não é citado a eficiência da remoção do potássio.

Tabela 6 - Valores de concentração de  $K^+$  ( $mg L^{-1}$ ) após tratamento com resina.

Amostras	Concentração de $K^+$ ( $mg L^{-1}$ )	Resina
Amostra 1 de Biodiesel	0,352	-
Amostra 1.2	0,302	Aniônica
Amostra 1.3	0,226	Catiônica
Amostra 2 de Biodiesel	1,722	-
Amostra 2.2	1,645	Aniônica
Amostra 2.3	0,498	Catiônica
Amostra 3 de Biodiesel	0,824	-
Amostra 3.2	0,365	Aniônica/Catiônica
Amostra 3.3	0,236	Mista
Amostra 4 de Biodiesel	1,110	-
Amostra 4.2	0,432	Aniônica/Catiônica
Amostra 4.3	0,185	Mista

Já a utilização do carvão ativo mostrou-se bastante eficiente na remoção do potássio, lembrando que foi utilizada para esse procedimento a amostra de biodiesel 3. Observa-se na Tabela 7, que a massa de carvão utilizada foi eficiente removendo todo o potássio presente na amostra 3 até em 55% do volume eluído (Lembrando que a Amostra 3 de biodiesel tinha um volume total de 98 mL). A partir desse volume o carvão ativo não foi capaz de remover o potássio presente na amostra, acredita-se que uma maior quantidade de massa (em g) de carvão tornaria possível a retirada todo o potássio presente na amostra, a partir da passagem de 55% do volume da amostra pelo carvão, o mesmo saturou e não foi capaz de retirar totalmente o potássio.

Tabela 7 - Concentração de K<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>) após tratamento com carvão da amostra 3.

Amostra	Concentração de K <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Volume eluido (mL)
Biodiesel 3	0,824	0
3A	0	6,0
3B	0	12
3C	0	18
3D	0	24
3E	0	36
3F	0	42
3G	0	48
3H	0	54
3I	0,635	60
3J	0,815	66
3K	0,818	72

## 6 CONCLUSÃO

A cromatografia gasosa apresentou as concentrações dos ésteres metílicos presentes nas amostras, nesta análise foi possível observar que os ésteres metílicos presentes correspondem ao que seria esperado encontrarmos no óleo residual de assadores de frango. O índice de acidez se manteve dentro do padrão estabelecido pela ANP, assim como o ponto de fulgor o que demonstra que o processo de síntese e a decantação inicial para separação dos ésteres metílicos do excesso de metanol foram eficientes.

A espectrofotometria de absorção atômica constatou que as resinas catiônicas e mistas se mostram eficientes na remoção de potássio residual proveniente do catalisador e o carvão ativo utilizado, apresentou-se também bastante eficiente, uma vez que removeu todo o potássio presente na amostra em 55% do volume de biodiesel filtrado, o que pode ser resolvido, com aumento de massa de carvão ativo no processo de purificação ou até mesmo instalação de colunas de polimento em série.

Os métodos de purificação alternativa empregados no presente trabalho se mostraram eficientes frente as análises cromatográficas e físico-químicas empregadas na avaliação da qualidade do biodiesel obtido.

Outro ponto que pode se destacar é em relação aos resíduos gerados, as resinas utilizadas podem ser recuperadas para posterior reutilização e o hidróxido de sódio pode ser submetido ao processo de secagem para ser reutilizado e o carvão ativado pode ser utilizado como combustível, assim é possível diminuir a quantidade de resíduos gerados no processo de purificação do biodiesel, eliminando assim a necessidade de utilização de água.

## REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 2 set. 2018a.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>>. Acesso em: 23 set. 2018b.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014**. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução no. 7 de 19 de março de 2008**; Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

ALVARENGA, B. M.; SOARES, M. A. Potencialidade de produção de biodiesel por óleos e gorduras residuais na cidade de Itabira-MG. **Revista Ceres**, v. 57, n. 6, p. 721-729, 2010.

AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5 ed. Champaign: American Oil Chemists' Society, 1998

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6751 - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels**, 2008.

CANESIN, E. A.; et al. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electronic Journal of Biothecnology**, v. 17, p. 39-45, 2014.

CAVALLARI, P. I. **Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca**. 2012. 46f. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

COSTA, A. E. **Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos**. 2010. 163f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

FERNANDO, S. et al. Effecty of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. **Energy**, v. 32, p. 844-851, 2007.

FERRARI, R. A.; et al. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**, v.28, n.1, p.19-23, 2005.

GAMBA, M. **Produção de Biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. 2009. 68f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Animal and vegetable fats and oils** – Preparation of methyl esters of fatty acids. International Organization for Standardization, 1978.

MELO JÚNIOR, C. A. R. de. **Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas**. 2008. 86f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2008.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOPES, A. P.; et al. Purificação de glicerina residual obtida na produção de biodiesel obtida a partir de óleos residuais. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 6, p. 1564-1582, 2014.

MONTEIRO, M. R.; et al. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p. 593-605, 2008.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel- Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. **Revista Virtual de Química**, v.9, n.1, p. 39-51, 2017.

PICCIN, J. S. et al. Purificação de biodiesel por adsorventes: uma revisão. **Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, v.25, n.2, p 68-75, 2015.

SANLI, H.; CANACKI, M. Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils. **Energy Fuels**, v. 22, p. 2713-2719, 2008.

SILVA FILHO, J, B. **Produção de Biodiesel de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de baixo custo**. 2010. 73f. Dissertação de Mestrado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

## ANEXO 1 - REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2014

### 1. Objetivo

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

### 2. Normas Aplicáveis

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

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

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa obtida segundo os métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual,

ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ISO 5555 - Animal and vegetable fats and oils - Sampling.

As características constantes da Tabela I de Especificação do Biodiesel deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio, com exceção ao método proposto pela norma EN 12662, para o qual deve ser utilizada a versão de 1998 ou 2008: (Redação dada pela Resolução ANP nº 51/2015)

#### 2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica

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



## 2.2. Métodos ASTM

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

## 2.3. Métodos EN/ISO

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
EN 116	Determination of cold filter plugging point
EN ISO 2160	Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube method
EN 12662	Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method
EN 14103	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono, di - and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content

EN 14107	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN 15751	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) and blends with diesel fuel. Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method
EN 16294	Petroleum Products And Fat And Oil Derivatives - Determination of Phosphorus Content In Fatty Acid Methyl Esters (Fame) - Optical Emission Spectral Analysis With Inductively Coupled Plasma (ICP OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X - ray fluorescence spectrometry

Tabela I - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LÍMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO

Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-	
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 1406 5	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185	
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	1044 1	445	EN ISO 3104	
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937	
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	1599 5	-	EN 12662 (5)	
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	1599 5		EN1266 2 (5)	(Redação dada pela Resolução AN P nº 51/2015)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	1459 8	93	EN ISO 3679	
Teor de éster, mín	% massa	96,5	1576 4	-	EN 14103 (5)	
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987	
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	1586 7	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884	
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	1555 4 1555 5 1555 3 1555 6	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)	

Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	1555 3 1555 6	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	1555 3	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	1435 9	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	1474 7	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	1444 8 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	1577 1 1590 8 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	1534 4 1590 8 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	1534 2 (5) 1534 4 1590 8 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	1534 2 (5) 1534	6584 (5)	EN 14105 (5)

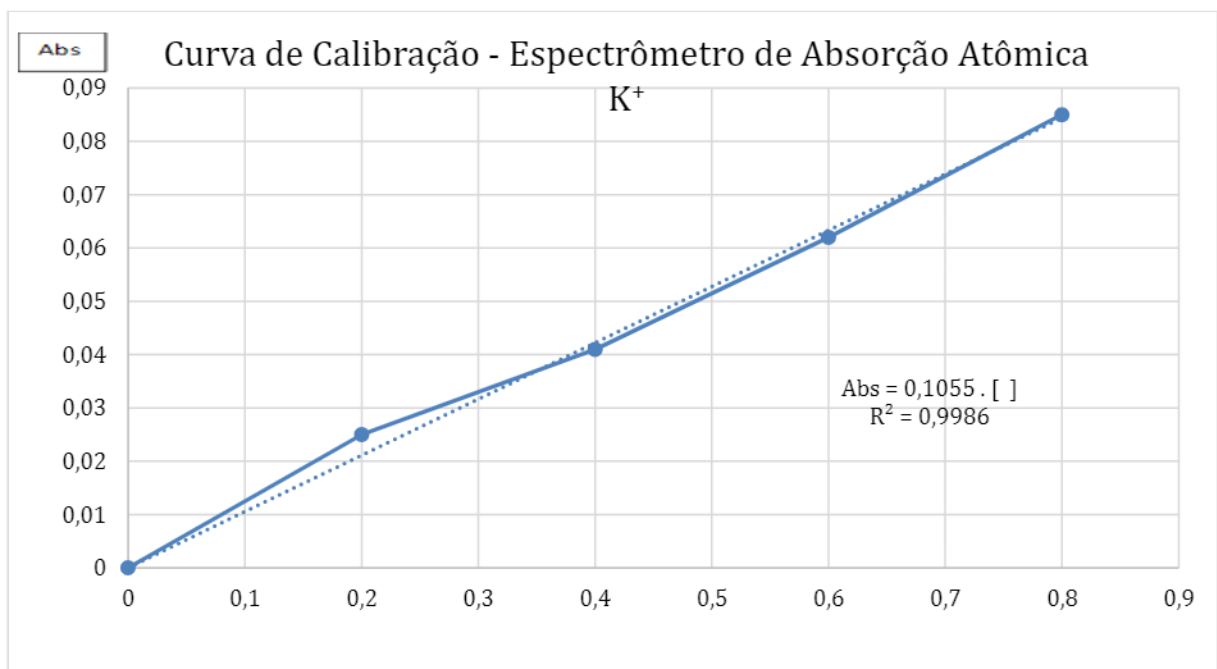
			4 1590 8 (5)			
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	1534 2 (5) 1534 4 1590 8 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)	
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	1534 3	-	EN 14110 (5)	
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)	
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)	
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	12	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)	(Redação dada pela Resolução AN P nº 798/2019)

Nota:

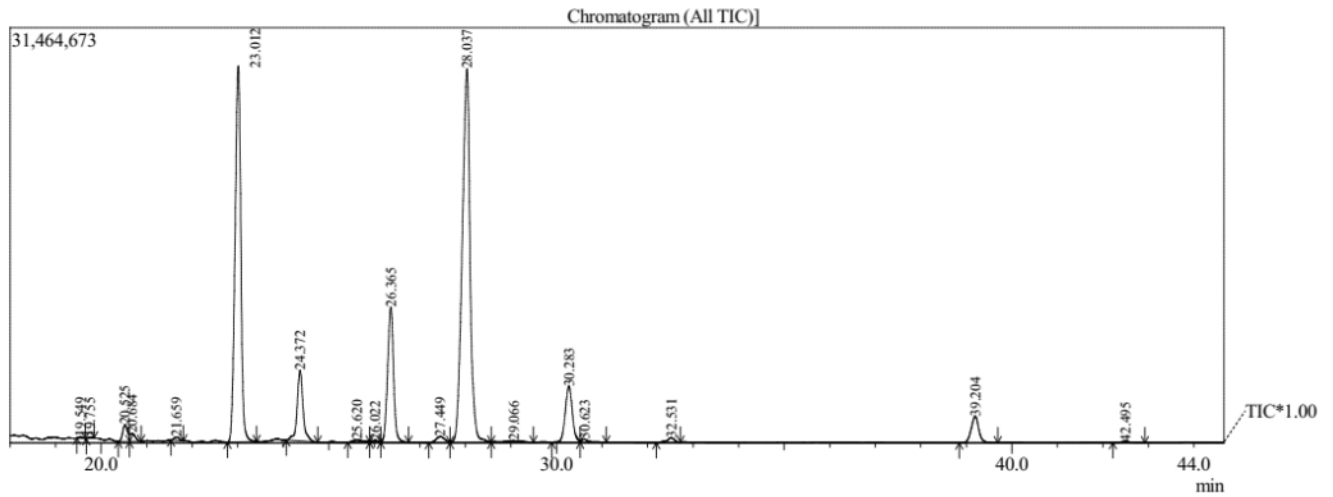
- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.
- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar

- número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) ~~A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.~~ (Revogado pela Resolução ANP nº 798/2019)
- (13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008) (Redação acrescida pela Resolução ANP nº 51/2015)

## ANEXO 2 – Curva de Calibração do Espectrômetro de absorção atômica



### ANEXO 3 – Cromatograma obtido do espectrômetro de massa



Cromatograma obtido de óleo residual de frangos, empregando transesterificação metílica com catalisador básico. (20.525) C14:0; (23.012) C16:0; (24.372) C16:1(n-7); (26.022) C16:1(n-9); (26.365) C18:0; (28.037) C18:1(n-9); (27.449) C18:2(trans); (28.037) 18:2(n-6); (30.623) C18:3trans; (30.283) C18:3(n-3); (32.531) C20:0; (24.495) C22:0; (39.204) C23:0 (padrão interno).