



## CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL CONFORME ESPECIFICAÇÕES DA AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

### *PHYSICAL CHEMICAL CHARACTERISTICS OF BIODIESEL ACCORDING TO SPECIFICATIONS OF NATIONAL AGENCY OF PETROLEUM, NATURAL GAS AND BIOFUELS*

<sup>1</sup> Bruna Sanmartin Vargas, <sup>2</sup> Leandro Ademar Lissner, <sup>3</sup> Sérgio Meth

**Resumo:** O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto. Para sua comercialização é realizado um controle de qualidade de acordo com as especificações padrões exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Nessa revisão são apresentadas as características físico-químicas do biodiesel, bem como os limites estipulados pela ANP para cada uma delas.

**Palavras-chaves:** biodiesel, características físico-químicas, ANP

**Abstract:** *The biodiesel is a renewable, biodegradable and environmentally friendly. For its commercialization, it is necessary to realize a quality control according to the specifications required by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). This review presents the physical chemical characteristics of biodiesel, as well as the limits given by ANP for each one of them.*

**Keywords:** *biodiesel, physical chemical characteristics, ANP*

## INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis pode causar problemas ambientais, tais como poluição do ar, emissões de gases de efeito estufa e aquecimento global. Além disso, em 2012, o consumo de petróleo estimado foi de 89 milhões de barris por dia,

<sup>1</sup>Discente do Curso de Engenharia Química – (UNIPAMPA)

<sup>2</sup> Prof Mestre do Curso de Engenharia Química – (UNIPAMPA)

<sup>3</sup> Prof Doutor do Curso de Engenharia Química – (UNIPAMPA)

dos quais, aproximadamente a metade foi usado para produção de gasolina. Nessa taxa de consumo, é previsto que os recursos fósseis irão se esgotar dentro dos próximos 50 anos (JEIHANIPOUR; BASHIRI, 2015).

Assim, recursos renováveis estão agora estabelecidos ao redor do mundo como principal fonte de energia. O rápido crescimento é consequente de diversos fatores, incluindo a melhora no custo competitivo de tecnologias renováveis frente às não renováveis, iniciativas políticas, melhor acesso a financiamento, segurança energética, preocupação ambiental, crescimento da demanda de energia em países desenvolvidos e emergentes, e a necessidade de acesso à energia moderna. Por conseguinte, novos mercados para energia renovável estão surgindo em todas as regiões (REN21, 2016).

Nessa conjuntura, a produção de biocombustíveis surge como uma das alternativas mais viáveis para substituir parcialmente ou totalmente os combustíveis fósseis, atendendo aos requisitos de sustentabilidade em sentido amplo, isto é, ambiental, econômico, social, tecnológico e estratégico (RODRIGUES e ACCARINI, 2007).

No Brasil, a comercialização de biodiesel é regulada pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, que garante que o mesmo esteja dentro das normas de qualidade e seja aceito pelo mercado, e ainda, coloca o biodiesel como parte da matriz energética brasileira (BERWANGER et al., 2015).

## **BIODIESEL**

Biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sendo composto por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de qualquer triglicerídeo e um álcool de baixo peso molecular, como metanol ou etanol (PARENTE, 2003). Pode-se argumentar que, quando se utiliza metanol como álcool, os átomos de carbono do biodiesel são aproximadamente 95% “bio” apenas. Isso porque o metanol é geralmente oriundo de gás natural não renovável, enquanto que o etanol é comumente derivado de fontes renováveis, sendo assim, considerado inteiramente “bio” (KNOTHE, 2009).

A produção comercial mais adotada de biodiesel é a reação de transesterificação que consiste na relação estequiométrica de 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo, na presença de um catalisador, o que resulta em ésteres – biodiesel – e glicerina como coproduto (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). A reação pode ser catalisada por catalisadores homogêneos, utilizando-se ácidos ou bases, ou por catalisadores heterogêneos, utilizando-se ácidos, bases ou enzimas (ATADASHI, 2010).

As principais matérias-primas utilizadas são óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais. Entre as fontes de óleos vegetais estão a soja, girassol, canola, palma, algodão, andiroba, babaçu, amendoim, colza, oliva, milho, entre outras (DEMIRBAS, 2009). Devido às semelhanças com os óleos vegetais fixos, as gorduras animais também podem ser transformadas em biodiesel. Estas gorduras podem ser obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte (TAPANES *et al.*, 2013). Quanto aos óleos residuais, embora seu potencial de oferta seja grande, sua utilização para produção de biodiesel é ainda incipiente (SANTOS; SILVA, 2016).

Esse combustível apresenta diversas vantagens, pois não contribui para o aumento líquido do nível de dióxido de carbono na atmosfera (PATIL; DENG, 2009), não é tóxico e degrada mais rápido que o diesel convencional, sendo degradável tanto na água quanto no solo (DEMIRBAS, 2008), pode ser usado sem modificação de motores, possui menor conteúdo de aromáticos e enxofre, é melhor em termos de ponto de inflamação, viscosidade e densidade (ATADASHI, 2010).

## **CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BODIESEL**

O controle de qualidade do biodiesel é muito importante para a comercialização e aceitação do mercado, pois os contaminantes podem conduzir a problemas operacionais, econômicos e ambientais (BERWANGER *et al.*, 2015).

O principal foco da qualidade do biocombustível está na coerência das suas características físico-químicas com as especificações padrões exigidas para comercialização. No Brasil, o órgão regulador das atividades que integram as

indústrias de petróleo, gás natural e de biocombustíveis é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), criada em 1977 pela lei n° 9.478, e está vinculado ao Ministério de Minas e Energia, sendo responsável pela execução da política nacional do setor (BRASIL, 1997).

Santos (2015) afirma que o biodiesel deve atender às especificações contidas no Regulamento Técnico ANP n° 3/2014. A determinação destas características 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).

A Tabela 1 mostra as características físico-químicas avaliadas e seus respectivos limites.

**Tabela 1** - Especificações físico-químicas do biodiesel para comercialização

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	Límpido sem impurezas
Densidade a 20°C	kg m <sup>-3</sup>	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	200,0
Contaminação Total, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	24
Ponto de Fulgor, min.	°C	100,0
Teor de Éster, min.	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx	% massa	0,020
Enxofre Total, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	10
Sódio + Potássio, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	5
Fósforo, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1
Número de Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Depende da UF
Índice de acidez, máx.	mg KOH g <sup>-1</sup>	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, min.	h	8

Fonte: Regulamento Técnico ANP n° 3/2014 *apud* Santos (2015)

Os motores são projetados para operar com combustíveis em determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Quando a densidade varia, o conteúdo energético da porção injetada e a relação ar-combustível, na câmara de combustão, ficam alteradas (SHREVE, 2002). Em consoante com Gallina *et al.* (2011), valores acima da faixa de regulação podem levar a uma mistura rica de ar/combustível, que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos podem favorecer a formação de mistura pobre, o que leva à perda de potência do motor e ao aumento de consumo de combustível.

Para Knothe (2005), a viscosidade cinemática é umas das propriedades mais importantes do biodiesel e do diesel convencional, e aumenta conforme o tamanho das cadeias dos compostos orgânicos. No biodiesel, essa propriedade é levemente maior do que no diesel derivado do petróleo. A temperatura de especificação para determinar a viscosidade cinemática é de 40°C.

A presença de água e sedimentos em níveis superiores aos prefixados é extremamente prejudicial ao biodiesel, pois acelera a deterioração dos tanques de estocagem e das partes metálicas dos motores, além de prejudicar a combustão. Além dos problemas de corrosão, a água pode hidrolisar os ésteres, favorecendo o crescimento de microorganismos (GERPEN *et al.*, 2004).

Segundo Lôbo (2009), o ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral que é de 38°C, conforme a Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (2015), sendo próximo a 170°C para o biodiesel puro.

O teor de cinzas indica a quantidade de resíduos metálicos no biocombustível. A maior fonte deste resíduo é oriunda dos catalisadores empregados no processo (por exemplo: sódio e potássio). O refino incompleto do óleo vegetal é a principal fonte de fósforo no biodiesel, e o teor elevado deste elemento pode acarretar uma não uniformidade no teor de cinzas (GERPEN *et al.*, 2004). Elevados

teores de cinzas estão relacionados ao desgaste excessivo causado às peças internas dos motores diesel por forças de atrito e cisalhamento entre os metais (PAIVA, 2010).

O enxofre é um composto indesejável no combustível, pois afeta os conversores catalíticos, além de estar associado à emissão de material particulado, danos à saúde e à corrosão de partes do motor atribuídos aos ácidos sulfúricos e sulfônicos formados durante a oxidação do combustível. O biodiesel, porém, possui quantidades muito baixas de enxofre e excelente lubrificidade, podendo ser um aditivo para atuar na correção de lubrificidade do diesel mineral (LÔBO *et al.*, 2009).

A corrosividade ao cobre é um parâmetro estabelecido para determinar a capacidade potencial do combustível causar corrosão em peças metálicas, que podem ser do motor ou do tanque de armazenamento. Essa propriedade está associada à presença de ácidos ou de compostos de enxofre (SCHUARÇA; MARTIM, 2014).

O número de cetano está relacionado com a qualidade da combustão das misturas de óleo diesel, sendo essencial na avaliação e garantia do desempenho energético do mesmo. Representa a inflamabilidade do combustível durante as condições de arranque a frio. Valores baixos de cetano levam a um longo tempo de atraso de ignição, ou seja, o tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão. Consequentemente, mais brusca é a fase de combustão da pré-mistura, conduzindo também a um maior ruído durante a combustão. Por outro lado, os números mais elevados de cetano promovem a rápida autoignição do combustível, e muitas vezes conduzem a uma redução das emissões de óxidos de nitrogênio (RUSCHEL *et al.*, 2014).

O ponto de névoa se caracteriza como a temperatura inicial de cristalização do óleo, ou seja, equivale à temperatura na qual o líquido começa a ficar visualmente turvo. Nas temperaturas abaixo do ponto de névoa, o crescimento cristalino e a aglomeração continuam até que os cristais fiquem grandes o bastante para restringir ou impedir o fluxo livre dos combustíveis nas tubulações e nos filtros. Isto é o ponto de fluidez, o qual se caracteriza como a temperatura na qual o líquido

não mais escoar livremente, ou seja, corresponde ao momento em que o comportamento de escoamento do óleo se altera (TEIXEIRA, 2014). De acordo com Gabriel (2014), o ponto de fluidez do biodiesel é mais elevado devido à maior quantidade de ácidos graxos saturados, logo o funcionamento em baixas temperaturas deve ser levado em consideração.

Conforme Oliveira (2012), o índice de acidez indica a conservação do óleo, determinado através da massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres de 1g de amostra. Um baixo índice de acidez para o óleo minimiza as reações indesejadas como a saponificação dos ácidos graxos livres promovida pelo meio básico do catalisador durante a reação; além de garantir a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão.

A glicerina é um coproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel. A glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel (MARQUES *et al.*, 2011).

Altos níveis de resíduo de carbono podem levar à formação de uma quantidade excessiva de sedimentos na câmara de combustão e causar contaminação do óleo lubrificante por fuligem. As causas do excesso de carbono residual são o elevado nível de glicerina total, ácidos graxos livres, sabões e polímeros (PAIVA, 2010).

O índice de iodo determina a quantidade total de insaturações de um óleo ou de seus derivados, é expresso em g de iodo equivalentes às insaturações presentes em 100g de amostra (ANP). Segundo Garcia (2006), o biodiesel apresenta índice de iodo semelhantes ao dos triglicerídeos precursores do combustível. Esse parâmetro não indica a estabilidade oxidativa do biodiesel, embora forneça a quantidade total

de insaturações, pois não discrimina os compostos que estão contribuindo para esse valor (RAMOS *et al.*, 2003).

A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada ao grau de insaturações dos ésteres monoalquílicos presentes. Assim, quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação térmica e oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de entupimentos do sistema de injeção do combustível no motor. Alta temperatura e exposição do ar são fatores que afetam a estabilidade do biodiesel, bem como a presença de água que pode promover a oxidação. A viscosidade e o índice de peróxido são parâmetros utilizados para o monitoramento da degradação oxidativa do biodiesel (PAIVA, 2010).

Resumindo, enquanto produto, pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; tem número de cetano equivalente ao diesel; possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; possui um nicho de mercado específico, diretamente associado à atividade agrícola; não aumenta a poluição ambiental (KNOTHE, 2005).

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A produção e uso de biodiesel é umas das iniciativas dos governos ao redor do mundo para substituir o diesel convencional e diminuir o impacto ambiental, tendo em vista a escassez eminente dos recursos energéticos não renováveis. Para comercialização adequada, o biodiesel deve possuir características físico-químicas em consoante com os padrões exigidos pela ANP.

Entre as vantagens do biodiesel estão a biodegradabilidade, não toxicidade, baixa quantidade de enxofre e excelente lubrificidade. Além disso, possui número de cetano equivalente ao do diesel convencional, bem como maior viscosidade e ponto de fulgor.



## REFERÊNCIAS

ATADASHI, I.M., AROUA, M.K., ABDUL AZIZ, A., 2010, High quality biodiesel and its diesel engine application: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** **14**. PP. 1999–2008, 2010.

BERWANGER, C. C. *et al.* Controle de qualidade do biodiesel B100 oriundo do processamento de óleo degomado de soja - Nota técnica. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 740-746, 2015.

BRASIL. Lei n. 9,478, de 06 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 06 ago. 1997.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines**. London: Springer, 2008.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**. V. 50, 14–34, 2009.

Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico. **Óleo Diesel**. 2015.

GABRIEL, R. *et al.* Avaliação do ponto de névoa e do ponto de fluidez do biodiesel de ouricuri e das suas misturas com diesel. **Anais: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014.

GALLINA, A. L. *et al.* Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel B100 e de Misturas Biodiesel/Diesel. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 13, n. 2, 2011.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

GERPEN, V. *et al.* **Biodiesel Production Technology**, Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2004.

JEIHANIPOUR, A.; BASHIRI, R. Perspective of Biofuels from Wastes. In: Karimi K. **Lignocellulose-Based Bioproducts**, Biofuel and Biorefinery Technologies, Springer, v. 1, n. 2, p. 37-83, 2015.

KNOTHE, G., STEIDLEY, K.R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and relates compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, 84, pág. 1059 – 1065, 2005.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, nº 36, p. 364-373, 2009.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MARQUES, E.P. *et al.* Metodologia Analítica para Glicerol em Biodiesel: cenário atual. **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v. 18, n. especial, dez. 2011.

OLIVEIRA, D. S. *et al.* Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de Moringa Oleífera Lam. **HOLOS**, Ano 28, v. 1, 2012.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2010.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. 2003.

PATIL, P.D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**. v. 88, p. 1302–1306. 2009.

RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel. Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**. Ed. Nº 31. Jul/dez, 2003.

REN21. 2016. **Renewables 2016 Global Status Report**. Paris: REN21 Secretariat. ISBN 978-3-9818107-0-7.

RODRIGUES, R. A.; ACCARINI, J. H. **Biocombustíveis no Brasil: realidades e perspectivas**. Brasil Ministério das Relações Exteriores, 2007.

RUSCHEL, C. F. C. *et al.* Determinação do Número de Cetano de Blendas de Biodiesel/Diesel Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio e Regressão Multivariada. **Orbital: Electronic Journal of Chemistry**. v. 6, n. 1, p. 39-46, 2014.

SANTOS, B.D. dos. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de cloretos em biodiesel por titulação potenciométrica**. Trabalho de conclusão de curso em Química Industrial, UFRGS. Porto Alegre, 2015.

SANTOS, M. X.; SILVA, J. G. F. da. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. **Rev. Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**. E-ISSN 1517-1256, v. 33, n.1, p. 299-306, jan./abr., 2016.

SCHUARÇA, R.L., MARTIM, E. Caracterização Físico-Química de Biodiesel por Análises Elementares. **Anais: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R., VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal Brazilian Chemists Society**, 9, pág. 199-210, 1998.

SHREVE, R.; N.; BRINK, J. **Indústria dos processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara, 2002.

TAPANES, N. de La C. O. *et al.* Biodiesel no brasil: matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae & Technicae**. v. 1, n. 1, jun. 2013.

TEIXEIRA, L. *et al.* Viscosidade, ponto de névoa e ponto de fluidez do óleo dos grãos de abóbora (*Cucurbita moschata*). **Anais: XLIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2014**.