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

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº *139*, de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº *9.478*, de 06 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

V - Batelada - quantidade segregada de produto que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

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

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

Art. 4º. Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-

testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4 C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

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

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

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

I - codificação ANP do produtor de biodiesel;

II - trimestre e ano de referência dos dados certificados;

III - codificação ANP da matéria-prima;

III - quadro de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	RESULTADO

onde:

Característica - item da especificação do produto

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

Art. 5º. Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº 17, de 01 de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

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

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

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

Art. 8º. A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de

medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

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

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

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

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

ANEXO A

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

1. Objetivo

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

2. Normas Aplicáveis

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

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

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual ou ASTM D 4057 - Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils - Sampling) .

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

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da

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

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	**TÍTULO**
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester

ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D 130	Detecção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aquecimento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography

2.3. Métodos ISO/EN

MÉTODO	**TÍTULO**
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo - Líquidos opacos e transparentes - Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 12937	Produtos de Petróleo - Determinação de água - Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN ISO 12662	Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação de contaminação em destilados médios Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates
ISO/CD 3679	Produtos de Petróleo - Determinação de ponto de fulgor - Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products - Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo - Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Petroleum Products - Determination of carbon residue - Micro Method
ISO 3987	Produtos de Petróleo - Óleos Lubrificantes e Aditivos - Determinação de

	Cinzas Sulfatadas Petroleum Products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo - Determinação de Enxofre - Espectrometria de Fluorescência de Raio X Petroleum Products - Determination of sulfur content - Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN ISO 3679	Determinação do ponto de fulgor - Método do vaso fechado equilíbrio rápido Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)
EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma

	Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo - Corrosividade ao Cobre - Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel - Determinação de Qualidade de Ignição - Método Cetano Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo - (Método de Referência) Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Metanol Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20ºC	kg/m3	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	- , -
Viscosidade Cinemática a 40 ℃,	mm2/s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	℃	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	℃	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453 -	- EN ISO 14596

Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	- - -	6584 (8) (9) - -	- EN 14105 (8) (9) EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6) .	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	- -	6584 (8) (9) -	- EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-

			-	-	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

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

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

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

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

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

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

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

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

ANEXO B

Metodologias para análise de biodiesel de mamona

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

Novembro /2004 I - Introdução

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

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

Capítulo 1:

DETERMINAÇÃO DE GLICERINA LIVRE EM BIODIESEL POR

CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA 1. OBJETIVO

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

2. DEFINIÇÕES

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

3. RESUMO DO MÉTODO

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

4. APARELHAGEM

4.1. Cromatógrafo a gás.

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

4.2. Computador

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

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

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Etanol, pureza maior que 99%.

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

5.3. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático.

5.4. Frasco com capacidade de 10mL com tampa.

5.5. Microseringa com capacidade de 5.0 µL ou 10.0 µL.

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

5.7. Glicerina, pureza maior que 99%.

5.8. Hidrogênio, pureza 99,999%.

5.9. Nitrogênio, pureza 99,999%.

5.10. Ar sintético, pureza 99,999%.

5.11. Hélio, pureza 99,999%.

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da aparelhagem.

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

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

6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

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

b) Rampa 1: Programação = 10°C/min.

Temperatura final = 210°C. Tempo final = 52min.

c) Gás de arraste: hélio.

d) Temperatura do detector: 300 °C.

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

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

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

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

i) Volume a ser injetado: 1.0 µL.

j) Estabelecer o tempo de análise em 66 min.

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

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

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

6.2. Preparo da Curva de Calibração.

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

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

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

6.2.4. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

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

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

Onde:

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

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

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

n = número correspondente à solução preparada

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

6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

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

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

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

6.4. Execução do ensaio.

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

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

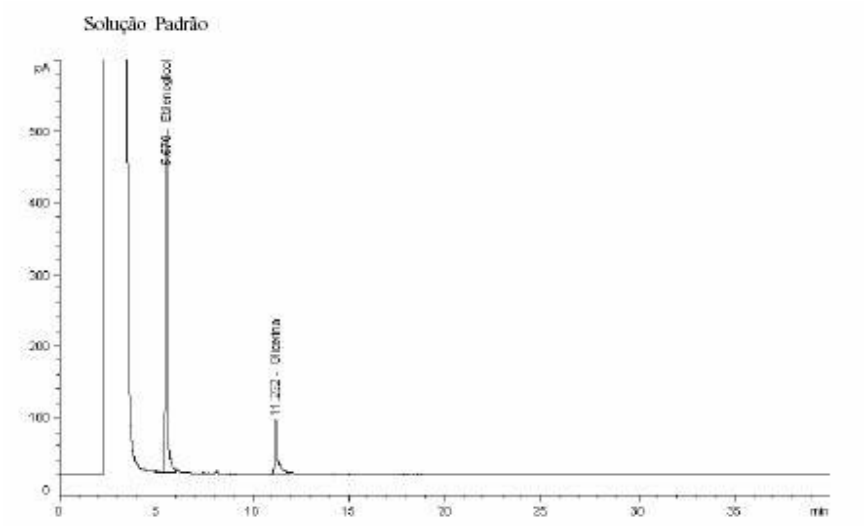
7. CÁLCULOS E RESULTADOS

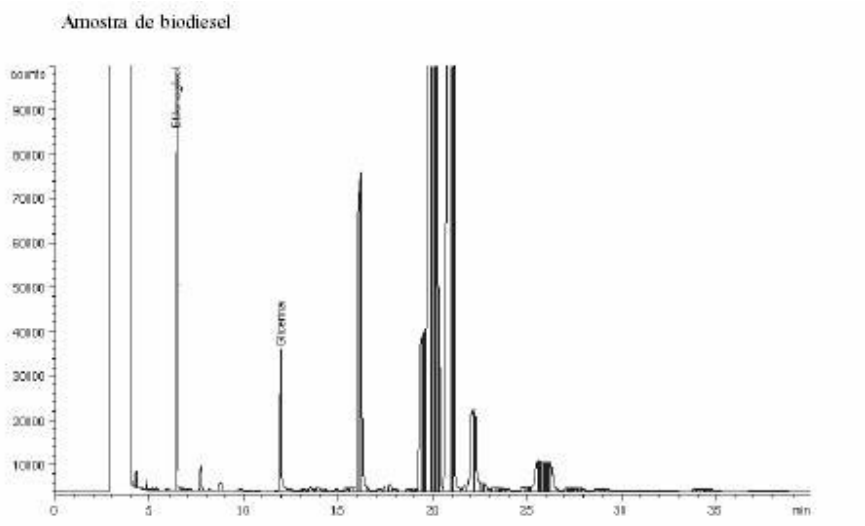
7.1 Obter as áreas dos picos das substâncias de interesse através da integração correta dos mesmos.

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

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

ANEXO





Capítulo 2:

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

1. OBJETIVO

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

2. DEFINIÇÕES

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

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

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

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

3. RESUMO DO MÉTODO

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

4. APARELHAGEM

4.1. Cromatógrafo a gás.

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

4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos.

4.3. Coluna.

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

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Clorofórmio P.A..

5.2. Piridina P.A..

5.3. Frasco com capacidade de 2mL para amostrador automático. 5.4. Frasco de solvente e descarte para amostrador automático. 5.5. Frasco âmbar de 20mL, com tampa.

5.6. Micro-seringa com capacidade de 5.0µL ou 10µL.

5.7. Pipetas Pasteur.

5.8. Tricaprina (1,2,3 - tridecanolilglicerol), pureza maior que 99%.

5.9. Monooleína (1-mono[cis-9-octadecenoil]-rac-glicerol), pureza maior que 99%.

5.10. Dioleína (1,3-di[cis-octadecenoil]-glicerol), pureza maior que 99%.

5.11. Éster behênico (docosanoato de metila), pureza maior que 99%. 5.12. Hidrogênio, pureza de 99,999%.

5.13. Nitrogênio, pureza de 99,999%. 5.14. Ar sintético, pureza de 99,999%. 5.15. Hélio, pureza de 99,999%. 6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparação da aparelhagem.

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

6.1.2. Estabelecer uma pressão de 26.5 psi de hélio na coluna (vazão de cerca de 3mL/min). 6.1.3. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo: a) Temperatura inicial: 50°C durante 1 min. b) Rampa 1: Programação = 15°C/min.

Temperatura final = 180°C. Tempo final = 0 min. Rampa 2: Programação = 7°C/min. Temperatura final = 230 °C. Tempo final = 0 min.

Rampa 3: Programação = 20°C/min. Temperatura final = 380 °C. Tempo final = 10 min. c) Gás de arraste: hélio. e) Temperatura do detector: 380 °C. f) Temperatura do injetor: desligado. g) Vazão de nitrogênio auxiliar para o detector ("make-up"): 30mL/min (Nota 1). h) Vazão de hidrogênio para o detector: 35 mL/min (Nota 1). i) Vazão de ar sintético para o detector: 350 mL/min (Nota 1). j) Volume a ser injetado: 1.0 µL. k) Estabelecer o tempo total de análise em 35 min.

Nota 1: Devem ser usados os valores de vazão recomendados pelo fabricante. 6.2. Cálculo dos fatores de resposta relativos ao padrão interno.

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

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

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

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

fabssubstância = concentraçãosubstância / áreasubstância

onde:

fabssubstância = fator de resposta absoluto de cada substância

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

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

frelsubstância = fabssubstância / fasbtricaprina

onde:

frelsubstância = fator de resposta de cada substância em relação ao tricaprina

substância = monooleína, dioleína, e éster .

Nota 2: O fator relativo será utilizado para corrigir o percentual final de cada substância. 6.3. Preparo da amostra contendo padrão interno.

6.3.1. Em frasco âmbar de 20mL , previamente tarado, pesar cerca de 0,1g da amostra . 6.3.2. Adicionar, com o auxílio de uma espátula, massa de padrão interno tricaprina de modo a resultar em uma concentração final de 5%mm (cerca de 0,0050g).

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

6.4. Execução do ensaio.

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

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

6.4.3. Injetar 1.0 µL da solução da amostra + padrão interno, pelo menos duas vezes. 6.4.4. Identificar os componentes de interesse, utilizando o cromatograma do Anexo I (Nota 3).

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

7. CÁLCULOS E RESULTADOS

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

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

$$\%_{\text{Substância}} = \frac{\%_{\text{Tricaprina}} \times A_{\text{substância}} \times \text{frel}_{\text{Substância}}}{A_{\text{Tricaprina}} \times \text{frel}_{\text{Tricaprina}}}$$

Onde:

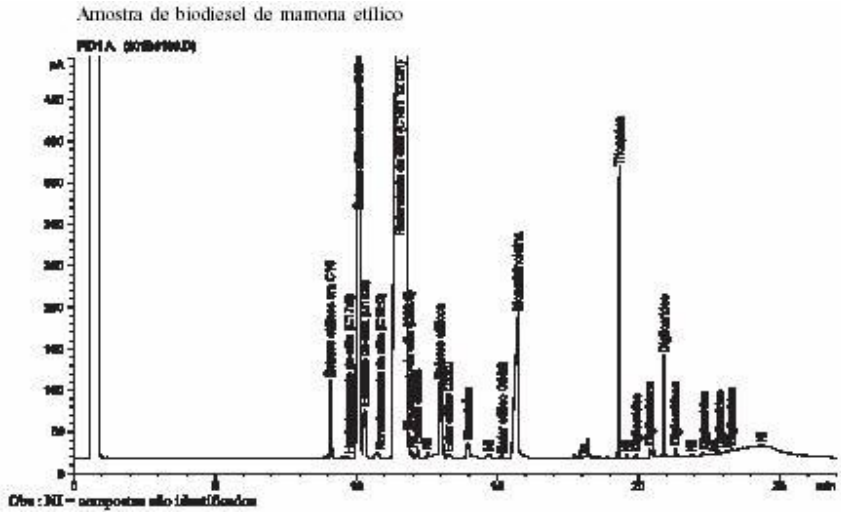
% Substância = concentração da substância de interesse, em % massa.

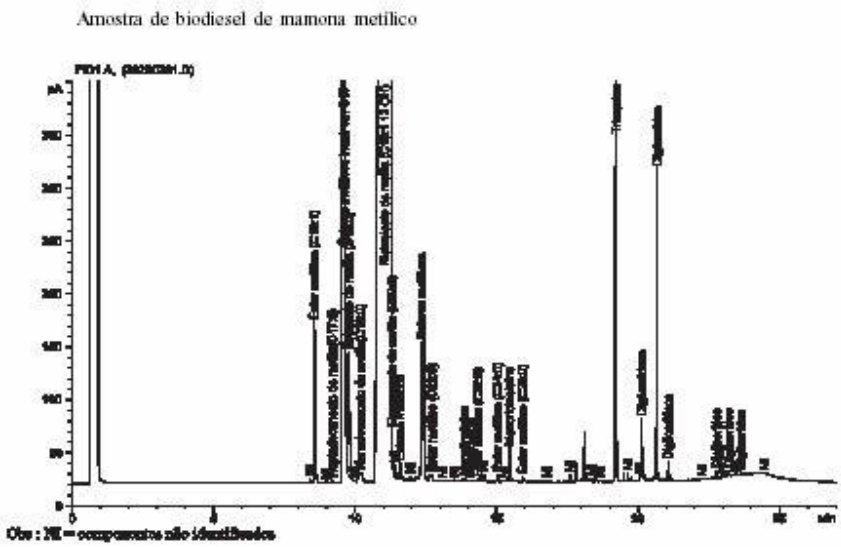
% Tricaprina = concentração da Tricaprina, em % massa.

Asubstância = área da substância. frelSubstância = fator relativo da substância.

ATricaprina = área da Tricaprina (Padrão Interno). frelTricaprina = 1,0

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





Capítulo 3:

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METANOL E/OU ETANOL EM BIODIESEL POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

1. OBJETIVO

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

2. DEFINIÇÕES

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

3. RESUMO DO MÉTODO

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

4. APARELHAGEM 4.1 Cromatógrafo a gás.

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

4.2. Computador.

Instrumento eletrônico para obtenção das áreas dos picos. 4.3. Coluna.

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

4.4. Amostrador automático.

4.5. Balança analítica.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Metanol, pureza maior que 99%.

5.2. Etanol, pureza maior que 99%.

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

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

5.5. Hidrogênio, pureza 99,999%.

5.6. Ar sintético, pureza 99,999%.

5.7. Nitrogênio, pureza 99,999%.

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

5.9. Pipetas Pasteur.

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

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo da Aparelhagem.

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

6.1.2. Ajustar as seguintes condições de operação no cromatógrafo:

a) Temperatura no injetor: 175℃.

b) Temperatura no detector: 260℃.

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

d) Rampa 1:

Programação: 20ºC/min.

Temperatura final: 260ºC.

Tempo final: 50min.

e) Gás de arraste: hidrogênio.

f) Pressão na entrada da coluna: 12Psi.

g) Vazão de split: 50mL/min.

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

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

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

6.1.3. Testar vazamentos.

6.1.4. Volume a ser injetado: 1,0µL.

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

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

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

6.2. Preparo da Curva de Calibração.

6.2.1. Preparar soluções com os padrões de interesse contendo diferentes concentrações (% em

massa) utilizando o n-butanol como solvente. As soluções preparadas devem estar numa faixa de concentrações que normalmente são encontradas nas amostras.

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

6.2.3. Injetar cada solução pelo menos três vezes.

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

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

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

Onde:

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

Am - área obtida do componente m.

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

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

6.3. Preparo da Amostra.

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

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

6.4. Execução do ensaio.

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

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

6.4.3. Repetir a injeção pelo menos três vezes, para avaliar a repetitividade das injeções. 6.4.4. Identificar no cromatograma da amostra os componentes a serem quantificados, metanol e/ou etanol, a partir da identificação dos mesmos nos cromatogramas das soluções padrões.

7. CÁLCULOS E RESULTADOS

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

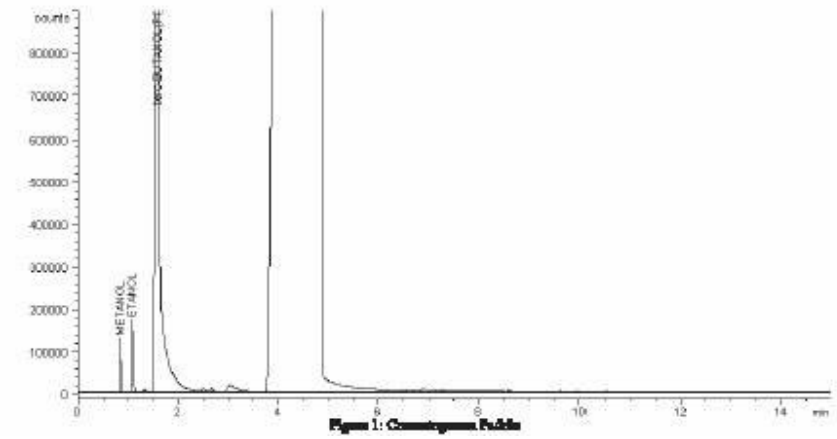
7.2. Calcular a relação das áreas referentes ao componente de interesse de acordo com a expressão descrita no item 6.2.5.

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

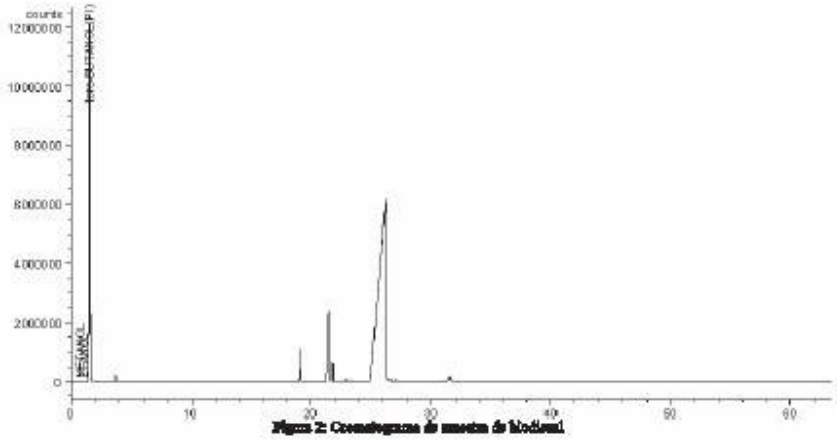
7.4. É feita uma média entre os valores obtidos para as três injeções da amostra. 7.5. O resultado é dado em percentagem (%) mássica do álcool correspondente.

ANEXO

EXEMPLO DE CROMATOGRAMA
- Mistura Padrão



- Amostra + Padrão interno (terc-Butanol)



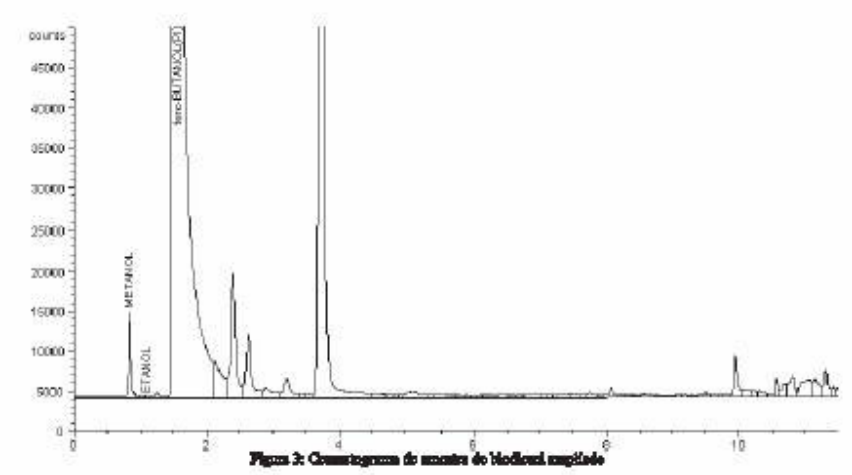


Figura 3: Cromatograma de amostra de biodiesel empilado

Capítulo 4:

DETERMINAÇÃO DE GLICERINA TOTAL E DO TEOR DE TRIGLICERÍDEOS EM BIODIESEL DE MAMONA 1. OBJETIVO

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

2. DEFINIÇÕES

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

3. RESUMO DO MÉTODO

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

4. APARELHAGEM

4.1. Balão volumétrico de 1 litro com tampa de vidro

4.2. Pipetas volumétricas calibradas de 10, 25, 50 e 100ml

4.3. Erlenmeyers de 400ml, com vidros de relógio para tampas

4.4. Buretas de 50 e 100 mL, ambas com divisões de 0,1 mL

4.5. Cilindros graduados de 100ml e 1000ml

4.6. Erlenmeyers de 400ml

4.7. Balão de fundo redondo

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Ácido periódico

5.2. Tiossulfato de sódio

5.3. Iodeto de potássio

5.4. Ácido acético glacial

5.5. Amido solúvel

5.6. Clorofórmio

5.7. Dicromato de potássio

5.8. Ácido clorídrico, peso específico 1,19

5.9. Hidróxido de potássio

6. PROCEDIMENTO

6.1. Preparo de soluções

6.1.1 Solução de ácido periódico

6.1.2. Soluções de tiossulfato de sódio

6.1.2.1 Para preparar a solução 0,05N, dissolver 12,4 gramas de tiossulfato de sódio em água destilada e diluir para 1000ml em balão volumétrico e padronizar conforme o procedimento descrito abaixo: -pipetar 25ml da solução padrão de dicromato de potássio em um bécher de 400ml e juntar a seguir 5ml de ácido clorídrico e 10ml da solução de iodeto de potássio; misturar bem, aguardar 5 minutos e então adicionar 100ml de água destilada.

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

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

Cálculo da normalidade do tiossulfato de sódio:

N= 2,5 / V, sendo V é a média dos volumes em ml de solução de tiossulfato consumida. 6.1.2.2 Para preparar a solução 0,01 N, tomar 100 ml e diluir até 500 mL em balão volumétrico.

6.1.3. Solução de iodeto de potássio

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

6.1.4. Solução de indicador de amido - Fazer uma pasta homogênea com 10 gramas de amido solúvel em água destilada fria. - Adicionar 1 litro de água destilada fervente, misturar rapidamente e deixar esfriar. Nota: A solução deve ser mantida a 4-10°C em geladeira; a solução deve ser substituída por uma nova solução sempre que se observar dificuldade na viragem nítida do indi c a d o r.

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

6.1.5. Solução de dicromato de potássio

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

6.1.6. Solução alcoólica de potassa

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

6.2. Execução do ensaio.

6.2.1. Pesar cerca de 10g de amostra em balão de fundo redondo (massa de amostra = P). 6.2.2. Adicionar 100ml de solução alcoólica de potassa e refluxar suavemente durante 30 minutos, em manta de aquecimento.

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

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

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

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

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

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

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

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

6.2.10. Em cada um dos 2 erlenmeyers com ácido periódico restantes, adicionar 50ml de água deionizada, para 2 testes em branco.

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

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

6.2.13. Juntar 2ml de solução de amido e continuar a titulação até que a cor azul desapareça. Anotar o volume final de acordo com: A = volume médio final consumido na titulação de amostra B = volume médio final consumido na titulação em branco e verificar as relações abaixo, explicadas nos itens 6.2.14 e 6.2.15.

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

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

6.2.15. Caso a diferença (B-A) de consumo de solução de tiossulfato entre a titulação da amostra e titulação do branco seja: 6.2.15.1 Inferior a 4ml e superior a 2 ml, refazer a análise utilizando 100ml de solução aquosa decantada (substituindo assim o volume descrito no item 6.2.9) e titular com bureta de 50 ml utilizando a solução de tiossulfato de sódio 0,05 N; 6.2.15.2 Inferior a 2 ml, refazer a análise utilizando 100ml de solução aquosa decantada (substituindo assim o volume descrito no item 6.2.9) e titulando com bureta de 100 ml utilizando uma solução de tiossulfato de sódio 0,01N; 7. CÁLCULOS

7.1. Percentual em massa de glicerina total (% gt=% em massa de glicerina total) Dados necessários: B = volume médio da titulação do branco (ml) A = volume médio da titulação da amostra (ml) N = normalidade exata da solução de tiossulfato usada para a última titulação P = massa inicial de amostra (g)

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

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

7.2. Percentual de triglicerídeos (%t = % em massa de triglicerídeos) Dados necessários: - Obtidos de ensaio cromatográfico, vide capítulos 1 e 2 %gl = % em massa de glicerina livre %m = % em massa de monoglicerídeos %d = % em massa de diglicerídeos - Obtido do item 7.1: %gt = % em massa de glicerina total -Dados médios para biodiesel de mamona: PMm = peso molecular

médio dos monoglicerídeos = 370 PMd = peso molecular médio dos diglicerídeos = 648 PMt = peso molecular médio dos triglicerídeos = 927,8

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

8. Variabilidade

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