

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Determinação de parâmetros de qualidade para ésteres etílicos através de análises elementares

AUTORES:

Raphaela Camargo Garcia

Emerson Martim

INSTITUIÇÃO:

Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE PARA ÉSTERES ETÍLICOS ATRAVÉS DE ANÁLISES ELEMENTARES

Abstract

At increasing levels, society suffers from the prospect of shortages of petroleum-based fuels and the constant search for a renewable and less polluting energy source. Given this scenario, biodiesel gets highlighted by its energy and sustainable qualities, using renewable and inexpensive raw materials. For commercialization, it is necessary that the produced biodiesel is within standards and specifications established by the ANP. The production unit of biodiesel at PUC-PR, which is located at Gralha Azul Farm, is able to operate continuously with production of 100 L / day of biodiesel via ethylic route, eliminating the use of petroleum products. The raw material used is the waste cooking oil, obtained from the restaurants and coffeehouses of Curitiba. This production unit goes through optimizations in the process, and requires that the quality of their effluent product is constantly attested. Through analytical methods that eliminate the need for highly toxic and polluting chemicals, as well as the need for purchasing specific equipment at very expensive costs, it is possible to obtain very accurate and reliable results. This work aims at applying simplified analytical methods to determine specific parameters that proves the good quality of the biodiesel produced at Gralha Azul Farm. The adapted methods were applied to determine acid number, iodine value, cetane number, unsaturation level, flashpoint, density and kinematic viscosity. The results shows that the analyzed biodiesel meets the ANP specifications in several analyzes, and that the methods used, being cheaper, quicker and less harmful to the environment, are capable of confidence in determining the quality of the biodiesel produce. All methodologies were proven to be replicable in the field, saving time and money on optimization and contributing to the sustainability of the process.

Introdução

Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte energética mundial. No entanto, com a volatilidade nos preços, a perspectiva de desabastecimento por causa do fim das reservas, o aumento da poluição causada pelos combustíveis fósseis, e por rígidas legislações ambientais, a necessidade da busca pela sustentabilidade dos recursos naturais se tornou assunto de suma importância para a consolidação da bioenergia.

Diante desse cenário, o biodiesel surge como uma boa alternativa energética. Além de ser totalmente compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as suas propriedades, sendo seu substituto natural, o biodiesel ainda apresenta várias vantagens adicionais em comparação com o petrodiesel. Sendo derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, o biodiesel ajuda na redução da atual dependência sobre os derivados do petróleo para a produção de energia, preservando as suas últimas reservas. Além de biodegradável, o biodiesel também gera redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão, e apresenta um alto ponto de fulgor, o que lhe confere manuseio e armazenamento bem mais seguros em relação ao petrodiesel (KNOTHE et al., 2006).

O Brasil ainda apresenta mais uma vantagem em relação aos outros países no que se relaciona com biocombustíveis: a produção de etanol. A produção de biodiesel utilizando etanol na reação de transesterificação sinaliza para uma maior independência energética do país. O Brasil não produz metanol, muito usado na preparação de biodiesel, e principalmente produzido a partir de petróleo apesar de haver outras rotas sintéticas possíveis (ARICETTI, 2010).

Alguns dos problemas relacionados ao biodiesel são devido a seu alto custo de produção. Entretanto, isso pode ser minimizado e parcialmente compensado através de melhoria do processo, do emprego de matérias-primas de baixo valor agregado, o que acaba por impulsionar o investimento e a pesquisa por tecnologias para a utilização de óleos de descarte, como por exemplo, óleo de fritura.

A enorme quantidade de óleo de fritura produzido no mundo hoje gera um enorme problema na disposição final. Este resíduo dificulta a operação das plantas de tratamento de água, visto que é um contaminante para o tratamento secundário e terciário. Em muitos casos, é incorporado à ração animal, causando sérios problemas à saúde pública (FELIZARDO et al., 2006). O uso do óleo de fritura para a produção de bioenergia é, portanto, considerado bastante promissor.

O biodiesel foi oficialmente introduzido na matriz energética brasileira a partir da lei 11097, publicada em 13 de janeiro de 2005. A partir dessa lei, fica sob responsabilidade da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição da qualidade do biodiesel produzido e comercializado em território nacional. Além do controle de qualidade, também é responsabilidade da ANP a regulamentação, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura petrodiesel-biodiesel (ANP, 2005).

Os objetivos deste trabalho são a determinação do índice de acidez, índice de iodo, número de cetano, grau de insaturação e ponto de fulgor, através de análises rápidas e simplificadas.

Metodologia

O biodiesel utilizado nas análises, produzido a partir de óleo residual de fritura, é efluente da unidade piloto de produção de biodiesel situada na Fazenda Gralha Azul da PUC-PR e é produzido via rota etílica, eliminando o uso de derivados petroquímicos.

O índice de acidez é um parâmetro utilizado no controle de qualidade de biodiesel, sendo uma das principais características que conferem qualidade aos óleos vegetais. Vários fatores podem influenciar a acidez de um óleo vegetal, mas o principal é o tratamento dado ainda às sementes durante a colheita e armazenamento. Assim, a acidez está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos vegetais (PEREIRA, 2007).

No método adotado pela AOCS, a amostra a ser analisada deve ser dissolvida numa mistura de tolueno e álcool isopropílico. Tolueno também é o solvente usado para a fabricação da cola de sapateiro, droga psicoativa e de efeito semelhante à cocaína no organismo humano. Afim de reduzir a toxicidade das substâncias químicas utilizadas para essa análise, Aricetti (2010) propõe um método titulométrico com indicador visual, seguindo os mesmos princípios do método da AOCS, com reagentes consideravelmente menos perigosos.

Para a determinação do índice de acidez através do método titulométrico com indicador visual, inicialmente o solvente de titulação foi preparado através de uma solução álcool etílico-água destilada na proporção 1:1 em volume. Em seguida, pesaram-se cerca de 20,0 g de biodiesel em um frasco de titulação e 75 mL de etanol 50% em volume e cinco gotas de fenolftaleína foram também adicionados. Titulou-se com a solução padronizada de NaOH 0,02M até apresentar coloração rosa. Este mesmo procedimento foi realizado para o branco, a fim de descontar a sua acidez daquelas obtidas para a amostra de biodiesel. O índice de acidez (IA) fora expresso em mgNaOH/g de amostra e calculado segundo a equação 1.

$$IA = \frac{(A - B).C.56,1}{M} \quad (1)$$

Onde A é o volume em mL de titulante usado para titular uma amostra, B é o volume em mL de titulante para a titulação em branco, C é a concentração em mol/L da solução titulante e M é a massa da amostra em gramas.

O método de Wijs para a determinação do índice de iodo no biodiesel e em óleos e gorduras é amplamente utilizado, sendo oficialmente adotado pela AOCS. Esse método requer uso de solventes tóxicos, bem como o reagente de Wijs, que é composto de tricloreto de iodo em ácido acético glacial. Essa solução, além do alto custo, é muito tóxica e de difícil aquisição por ser controlada pela Polícia Federal (ARICETTI, 2010).

No método de Wijs, a amostra de biodiesel é dissolvida em tetracloreto de carbono, um dos mais tóxicos entre os solventes comumente usados e é, inclusive, cancerígeno. Por essa razão, o tetracloreto de carbono é por muitas vezes substituído pelo clorofórmio, mas esta substância também é altamente tóxica e possivelmente cancerígena (MORITA, 2007).

Entretanto, o método de Friedmann foi desenvolvido em 1924 para a determinação do índice de iodo de óleos e gorduras. Esse método utiliza solventes de baixa toxicidade, como o álcool etílico que é diluído com água, além de ser de consideravelmente mais rápida execução, pois não é necessário manter a solução em repouso por 30 minutos, como indicado no método de Wijs. De acordo com Aricetti (2010), é possível obter resultados confiáveis em relação ao método oficial adotado na análise de óleos e gorduras e de biodiesel através do método de Friedmann.

Para a determinação do índice de iodo através do método de Friedmann pesou-se em um erlenmeyer de 500 mL entre 0,1 e 0,15 g do biodiesel a ser analisado. A amostra foi dissolvida em 15 mL de álcool etílico P.A. e agitada fortemente com agitador magnético durante 2 minutos. Após a solubilização da amostra, adicionou-se ao erlenmeyer 20 mL de solução etanólica de iodo 0,1M e o frasco foi novamente posto à agitação magnética moderada por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se 200 mL de água destilada e gelada e tampou-se o frasco de titulação com uma rolha de borracha. A solução teve agitação magnética reduzida para lenta, onde permaneceu durante mais 5 minutos.

Em seguida, a solução foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1M até adquirir cor levemente amarela, quando foram adicionados 3 mL de solução de amido 1% recém preparada, observando o aparecimento da cor azul característica. A solução continuou a ser titulada até o desaparecimento da cor azul, quando a solução contendo biodiesel apresentou coloração branca com aparência leitosa, caracterizando o ponto final da titulação. Todas as titulações de amostras foram seguidas de titulações em branco. Calculou-se o índice de iodo (II) pelo método modificado de Friedmann, representado pela equação 2.

$$II = \frac{(B - A) \cdot C \cdot 12,69}{M} \quad (2)$$

Onde B é o volume em mL de tiosulfato de sódio gasto na titulação da prova em branco, A é o volume em mL de tiosulfato de sódio gasta na titulação da amostra, C é a concentração em mol/L da solução do mesmo, e M é a massa da amostra de biodiesel, em gramas.

Durante o processo de análise do biodiesel para o controle de qualidade, uma outra informação importante a se obter é o número de cetano. Uma das técnicas mais amplamente reconhecidas para a determinação do NC é através de um motor de determinação do índice de cetano (CFR), seguindo a norma ASTM D-613. Essa técnica é de custo muito elevado por causa dos equipamentos CFR e da necessidade de padrões químicos e técnicos altamente qualificados, contribuindo, assim, para pesquisas de desenvolvimento de correlações para avaliação do número de cetano por meio de outros dados experimentais mais facilmente determináveis (SOUZA, 2008).

A possibilidade de correlacionar diversas propriedades do biodiesel com a finalidade de reduzir o número de análises necessárias para caracterizá-lo, ocorre para reduzir também a quantidade de uso desnecessário de reagentes químicos, dinheiro e tempo hábil. Uma proposta de correlação entre número de cetano e o índice de iodo é demonstrada por Aricetti (2010).

Através das equações 3 e 4, geradas a partir da correlação com o índice de iodo (II), é possível a determinação do número de cetano (NC). O coeficiente de correlação de determinação da equação 3 é $r^2 = 0,9000$ e da equação 4, $r^2 = 0,9685$.

$$NC = 63,627 - 0,0806.II \quad (3)$$

$$NC = 78,8560 - 0,4197.II + 0,0016.II^2 \quad (4)$$

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquil ésteres presentes, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. A concentração de alquil ésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria-prima

utilizada na produção de biodiesel. Quanto maior o número de insaturações, mais suscetível está a molécula a degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível no motor (LÔBO et al., 2009)

Sendo índice de iodo uma estimativa da quantidade de insaturação presente no biodiesel, quanto maior o grau de insaturação, maior é também o índice de iodo. A partir dessa afirmação, Aricetti (2010) correlacionou índice de iodo com grau de insaturação.

Através da equação 5, gerada a partir da correlação com índice de iodo (II), com coeficiente de determinação $r^2 = 0,9989$, é possível determinar o grau de insaturação (GI).

$$GI = -7,1729 + 1,0677.II \quad (5)$$

O ponto de fulgor representa a menor temperatura na qual o combustível se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de se inflamar momentaneamente quando sobre ela incide uma centelha. Segundo Farah (2013), no ponto de fulgor, a quantidade de vapor formada não é suficiente para sustentar a combustão da amostra. Isso só ocorre quando se atinge o ponto de combustão, o qual representa a menor temperatura em que a amostra se vaporiza em quantidade tal que proporciona sua combustão contínua, por um período de 5 segundos, no mínimo. O ponto de fulgor está relacionado ao limite inferior de explosividade, que representa a quantidade mínima de combustível em mistura com o ar capaz de formar uma mistura que se inflama quando sobre ela incide uma centelha.

Por ser caracterizado como a temperatura em que ocorre o primeiro flash da amostra observado pela súbita combustão não sustentada, o ponto de fulgor é utilizado como característica de segurança no transporte e manuseio do combustível.

A determinação do ponto de fulgor pode ser realizada por dois métodos: o de vaso aberto, pelo aparelho de Cleveland, ou o de vaso fechado, pelo aparelho de Pensky-Martens. Os dois aparelhos apresentam elevado custo de aquisição. No aparelho de Cleveland, o ensaio consiste basicamente em depositar o fluido num recipiente onde o mesmo passará por um processo de aquecimento lento e contínuo. Um bico de gás fica a uma altura próxima do nível do fluido, servindo como criador de chama. No momento do ponto de fulgor, os vapores de combustível misturados com o ar se inflamam por um breve momento.

Com base no aparelho de Cleveland, foi criado um método modificado para a determinação do ponto de fulgor. Um cadinho com uma quantidade de biodiesel suficiente para que a ponta de um termômetro de mercúrio, centralizado e apoiado acima do cadinho por um suporte com braçadeira, seja completamente submersa no líquido. O cadinho foi então repousado sobre uma tela de amianto, que foi aquecida por um bico de Bunsen. O aumento da temperatura do biodiesel foi mapeado com o auxílio do termômetro, enquanto uma chama era passada a cada 1 °C de elevação da temperatura do combustível (GARCIA, 2014).

A densidade ou massa específica é definida como a razão entre a massa e o volume de um corpo, ou seja, mede a quantidade de o grau de concentração de massa em determinado volume. A densidade de um combustível deve ser conhecida porque afeta diretamente a performance do motor e a emissão de gases, pois um combustível de alta densidade pode gerar fumaça negra e grande liberação de material particulado (CAVALCANTE, 2010).

Cavalcante (2010) também afirma que dados de densidade em função da temperatura são úteis para a construção de modelos termodinâmicos que possam prever diversas propriedades termodinâmicas, inclusive a própria densidade ou até mesmo o equilíbrio álcool+biodiesel+glicerol, necessário para o projeto e otimização de reatores de transesterificação e de separadores para purificação do combustível. A temperatura de referência para a leitura da densidade do biodiesel é 20°C.

Para a determinação da densidade, uma amostra de biodiesel foi colocada em um Becker de 250 mL e submetida a aquecimento lento e constante em um agitador magnético. O controle da

temperatura foi feito utilizando um termômetro de mercúrio acoplado a um suporte com braçadeira e centralizado dentro do Becker com a ponta submersa até a metade do nível do combustível. A cada 5 °C, a leitura da densidade foi feita com o auxílio de um densímetro digital Anton Paar, de modelo DMA 35-N.

A viscosidade é a medida da fricção interna ou resistência de um óleo ao fluxo. Quando a temperatura do combustível aumenta, a viscosidade diminui e por isso, flui mais facilmente. A viscosidade é a propriedade mais importante para o biodiesel, pois afeta a operação de injeção do combustível, particularmente a baixas temperaturas quando um aumento na viscosidade afeta de modo desfavorável a fluidez do combustível (SILVEIRA, 2012).

No método de análise da viscosidade cinemática foi utilizado um viscosímetro de Brookfield, de modelo RV 86444. Um Becker contendo cerca de 300 mL de biodiesel foi aquecido com o auxílio de um agitador magnético e sua temperatura controlada por um termômetro de mercúrio até a leitura e 40 °C. O Becker foi então posicionado embaixo do viscosímetro equipado com o spindle número 1, de maior raio, e rotacionando 20 vezes por minuto. A viscosidade foi calculada de acordo com a leitura no visor e multiplicada pelo fator de correção referente ao spindle e à quantidade de rotações correspondentes.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nas análises do biodiesel estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Resultados das análises do biodiesel

Parâmetros	Resultados	ANP	Unidade
Índice de Acidez	0,70	< 0,5	mg NaOH/g
Índice de Iodo	59,9	anotar	g I ₂ /100g
Número de Cetano	56,73	anotar	-
Grau de Insaturação	49,33	anotar	-
Ponto de Fulgor	139	> 100	°C
Densidade	0,8846	0,850 a 0,900	g/cm ³
Viscosidade Cinemática	4,58	3,0 a 6,0	mm ² /s

O valor encontrado em laboratório para a determinação do índice de acidez foi 0,70 mg de NaOH/g de biodiesel, a partir da equação 1. A legislação brasileira permite valor máximo de 0,50 mg de NaOH/g para índice de acidez no biodiesel. No entanto, a norma de padronização americana de biodiesel ASTM D6751 permite valores máximos de 0,80 mg de NaOH/g. Com essas duas informações, o índice de acidez determinado experimentalmente pode, portanto, ter difícil interpretação. O valor limite na legislação pode levar em consideração a predominância do biodiesel produzido via rota metílica em detrimento do biodiesel produzido via rota etílica. A dificuldade na determinação visual do ponto de viragem no final da titulação também pode ter influenciado o valor final calculado. A cor rosa característica fornecida pelo indicador é de difícil observação por ser misturada com a cor amarelada do biodiesel. Uma titulação potenciométrica pode solucionar esse problema e deve ser testada em uma nova análise.

A determinação do índice de iodo através do método modificado de Friedmann se mostrou bastante simples, barata e de rápida execução. Em comparação com o método de Wijs, bastante utilizado para esse tipo de análise, existe uma acentuada diminuição do nível de toxicidade e poluição dos reagentes utilizados. Também não envolve o uso de equipamentos caros e não existe a necessidade da espera por 30 minutos para o repouso da solução ao abrigo da luz, como ocorre durante o método de Wijs. O valor encontrado a partir da equação 2 foi de 59,9g I₂/100g de amostra de biodiesel. Apesar de não existir no Brasil um limite máximo ou mínimo para a concentração de iodo encontrado no biodiesel, a legislação europeia prevê que deve existir, no máximo, 120g I₂/100g de amostra.

Através da determinação do índice de iodo, foi possível realizar uma correlação linear e determinar também o número de cetano. As equações são relações de primeiro e segundo grau entre o número de cetano e o índice de iodo. Ambas as equações mostram que uma porcentagem quase total das variáveis dependentes podem ser explicadas pelos regressores presentes no modelo, tornando possível o parâmetro número de cetano ser estimado a partir do índice de iodo. As duas equações demonstradas por Aricetti (2010), quando à elas substituído o índice de iodo encontrado experimentalmente em laboratório, fornecem números de cetano 59,36 e 56,73, respectivamente para as equações 3 e 4. Não existe, no Brasil, a indicação de um valor máximo ou mínimo para o número de cetano encontrado no biodiesel. No entanto, a norma europeia EN 14214 determina 51 como valor mínimo adimensional para o número de cetano. Nesse caso, a amostra de biodiesel também se encontra dentro das especificações necessárias para o seu consumo.

O grau de insaturação é um outro parâmetro importante que é possível ser determinado através de uma correlação linear, de forma imediata e sem análises extras. Aricetti (2010) propõe outra equação, que quando à ela é substituído o índice de iodo previamente determinado, fornece grau de insaturação 49,33 para a equação 5. O grau de insaturação não tem seu valor estipulado por legislações. O valor deve ser apenas anotado e utilizado para comparações futuras em análises com outros lotes de amostra de biodiesel. Valores discrepantes podem indicar algum tipo de alteração no processo de produção.

A adaptação do método para a determinação do ponto de fulgor baseado no aparelho de Cleveland se mostrou de rápida execução e de fácil observação do ponto de fulgor. Não utiliza reagentes químicos e nem equipamentos de alto custo de aquisição. É necessário prestar bastante atenção aos primeiros sinais de uma combustão não sustentada e relacionar o ponto de fulgor à temperatura exata desse momento. As temperaturas encontradas nas três análises foram 132 °C, 135 °C e 139 °C. A legislação brasileira determina o ponto de fulgor como tendo temperatura mínima de 100 °C, enquanto a legislação europeia determina mínima de 120 °C. As temperaturas encontradas experimentalmente para o ponto de fulgor podem ser consideradas ideais para as duas legislações, qualificando o biodiesel analisado como dentro do padrão.

A densidade deve ser medida aos 20 °C, e à essa temperatura foi determinado o valor de 0,8846 g/cm³. A especificação para o biodiesel pela ANP esclarece que para 20 °C, a densidade deve estar entre 0,850 a 0,900 g/cm³. O valor encontrado, mesmo que ainda aproximado, está dentro o limite previsto pela legislação brasileira e apto para o consumo.

A viscosidade cinemática é determinada aos 40 °C e a medição foi realizada com o auxílio de um viscosímetro de Brookfield. À temperatura correta, o valor de viscosidade encontrado foi 4,0 cP. Como o cálculo da viscosidade cinemática é realizado pela razão entre viscosidade dinâmica e a densidade, o valor calculado foi 4,58 mm²/s. A ANP determina que as amostras de biodiesel analisadas possuam valores de viscosidade cinemática aos 40 °C entre 3,0 e 6,0 mm²/s. O valor encontrado experimentalmente em laboratório está dentro dessa faixa limite e também qualifica o biodiesel como próprio para o comércio e consumo.

Conclusões

Os testes sugeridos neste trabalho e testados experimentalmente em ambiente laboratorial se mostraram confiáveis e confirmaram a qualidade do biodiesel produzido na Fazenda Gralha Azul da PUCPR. É possível se obter, praticamente online ao processo e de forma rápida, dados sobre o processo de produção através de análises simples do produto final. Quaisquer inconformidades podem ser facilmente identificadas e medidas necessárias para suas correções tomadas, resultando em economia significativa de tempo, dinheiro e gasto desnecessário de matéria-prima.

A redução da utilização de reagentes tóxicos é bastante interessante frente às rigorosas legislações ambientais e deve haver constante pesquisa pela busca de métodos alternativos mais sustentáveis. Possíveis correlações entre parâmetros de padronização do biodiesel também devem ser

estudadas, pois apresentam grau elevado de confiabilidade e dispensam qualquer análise extra, resultando também em economia de tempo e dinheiro.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de iniciação científica.

À Pontifícia Universidade Católica do Paraná pela infraestrutura laboratorial disponibilizada.

Referências Bibliográficas

ARICETTI, J. **Métodos titulométricos alternativos para a avaliação da qualidade do biodiesel**. 2010. 149 f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União, Brasília**, DF, 14 de janeiro de 2005.

CAVALCANTE, R. M. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas**. 2010. 95 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

FARAH, Marcos Antônio. **Petróleo e seus derivados**. 1. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013

FELIZARDO, P.; CORREIA, M.; RAPOSO, I.; MENDES, J.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, p. 487-494, 2006.

GARCIA, R.; MARTIM, E. **Análises de Biodiesel por Técnicas Laboratoriais Simples**. In. III Congresso Sul-Brasileiro de Iniciação Científica e Pós-Graduação, 2014.

KNOTHE, Gerhard. et al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. P.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos**. Quim. Nova, V. 32,1596-1608, 2009.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. São Paulo: Editora Blucher, 2007.

PEREIRA, Alessandra Félix da Costa. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR**, calibração multivariada e seleção de variáveis. 2007. 59 f. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

SILVEIRA, Eva Lúcia Cardoso. **Desenvolvimento de novas propostas para a análise de biodiesel e estudo da relação entre ponto de fulgor e o teor de álcool residual**. 2012. 177 f. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SOUZA, T. B. **Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná**. 2008. 142 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.