

REVISÃO: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

ABRAHAM DAMIAN GIRALDO ZUNIGA *
MARCIELLE MARTINS PAULA **
JANE SELIA DOS REIS COIMBRA***
ELAINY CRISTINA ALVES MARTINS****
DONIZETE XAVIER DA SILVA*****
JAVIER TELIS-ROMERO*****

Esta revisão de literatura teve como objetivo descrever as propriedades físico-químicas do biodiesel obtido a partir de diferentes matérias-primas. Foram estudados dados de viscosidade, densidade, número de cetanos, ponto de fulgor, ponto de fluidez, ponto de névoa e poder calorífico de biodiesel obtido de óleo de soja, de coco, farelo de arroz, algodão, pequi, babaçu, mamona, palma, dendê, girassol, milho, canola, pinhão manso e karanja. Considerando a diversidade de fontes vegetais e animais que podem gerar biodiesel ressalta-se a carência de dados de propriedades físico-químicas para as matérias-primas ainda inexploradas. Espera-se com este trabalho contribuir para a criação de banco de dados de propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel de diferentes fontes, o que permitirá projetar e dimensionar tanto os equipamentos necessários à linha de produção quanto motores alternativos.

PALAVRAS-CHAVE: BIODIESEL; OLEAGINOSAS; PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.

- * Engenheiro, Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Professor Adjunto, Universidade Federal do Tocantins (UFT), Palmas, Tocantins (e-mail: abraham@uft.edu.br).
- ** Engenheira, Mestre em Agroenergia, Professora, IFMT, Confresa, Mato Grosso (e-mail: marcielledpaula@yahoo.com.br).
- *** Engenheira, Doutora em Engenharia de Alimentos, Professora, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais (e-mail: jcoimbra@ufv.br).
- **** Mestranda em Agroenergia, UFT, Palmas, Tocantins (e-mail: elainy@uft.edu.br).
- ***** Químico, Doutor em Química, Professor Adjunto, UFT, Palmas, Tocantins (e-mail: donizete@mail.uff.edu.br).
- ***** Engenheiro, Doutor em Engenharia de Alimentos, Professor, Universidade Estadual de São Paulo, São José do Rio Preto, São Paulo (e-mail: javier@ibilce.unesp.br).

1 INTRODUÇÃO

A substituição parcial dos derivados do petróleo por biocombustíveis líquidos (como o biodiesel no óleo diesel e o etanol na gasolina) parece ser uma opção inadiável, decorrente da busca mundial pelo equilíbrio ecológico sustentado na redução das emissões de dióxido de carbono.

A União Européia regulamentou taxa mínima obrigatória de 5,75% de adição de biodiesel ao diesel mineral (até 2010), a qual poderá chegar a 20% em 2020. No Brasil, a Lei nº 11.097 de 2005 estabeleceu a obrigatoriedade da mistura de 2% de biodiesel ao diesel mineral a partir de janeiro de 2008, e de 5% a partir de janeiro de 2013 (CARGNIN, 2007). No entanto, o governo brasileiro antecipou em três anos (de 2013 para 2010), a obrigatoriedade de adição de 5% de biodiesel ao diesel (B5) consumido internamente. Segundo o Ministério de Minas e Energia, a antecipação foi motivada pela capacitação do parque industrial brasileiro para atender à medida desde fins de 2009, quando a produção de biodiesel atingiu 1,8 bilhões litros. O último leilão de biodiesel para suprimento da mistura B5 durante o segundo trimestre de 2010 foi concluído em março/10. O certame arrematou todos os 88 lotes colocados em disputa, com volume total de 565 milhões de litros. O valor movimentado foi de R\$ 1,26 bilhão (MME, 2010).

O Brasil se destaca pela diversidade de sua flora e fauna, vasta área territorial e condições edafoclimáticas favoráveis à obtenção de matérias-primas adequadas à produção de biodiesel, tanto de fontes vegetais, como óleos vegetais e microalgas, quanto de fontes animais como sebo bovino, gordura de aves, de suínos, óleo de mocotó, óleos de peixes e óleos residuais (BILICH e DA SILVA, 2006).

Os óleos vegetais podem ser encontrados nas sementes das plantas e em algumas polpas de frutos. São constituídos principalmente de glicerídeos, contendo outros lipídeos em pequenas quantidades. Os ácidos graxos que esterificam o glicerol contêm, muitas vezes, cadeias alifáticas saturadas, mas frequentemente estão presentes também cadeias insaturadas (ARAÚJO *et al.*, 2005).

Os óleos vegetais constituem alternativa promissora para a substituição dos combustíveis derivados de petróleo em motores de ciclo diesel, pois apresentam propriedades de combustão semelhantes às do óleo diesel mineral, além de serem renováveis e propiciarem inúmeros benefícios ambientais.

Apesar de energeticamente favorável, o uso direto de óleos vegetais como combustíveis para motores é problemático, posto que exibem baixa volatilidade, combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e formação de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 2006). Em adição, os triacilglicerídeos, principais componentes dos óleos vegetais, conferem a esses elevada viscosidade (cerca de 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel) e alto grau de polimerização, dificultando sua utilização *in natura* nos motores a combustão (SENA JR. *et al.*, 2006). Nesse aspecto, a transesterificação de óleos vegetais assume importância estratégica para o setor energético, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e alcoóis de cadeia curta (ou seja, o biodiesel) modificam as propriedades originais do óleo adequando-o ao uso em motores diesel e tornando-os potenciais substitutos do óleo diesel mineral (SCHUCHARDT *et al.*, 2006).

Para garantir a padronização e identidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, que permitam o monitoramento e evitem prejudicar a qualidade das emissões da queima, desempenho e a integridade do motor, assim como a segurança no transporte e manuseio.

As características físico-químicas do biodiesel podem variar em decorrência do tipo de estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes e da presença de contaminantes na matéria-prima, formados no processo produtivo ou durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar quanto ao tamanho da cadeia carbônica, quantidade e posição

de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia (LOBO, FEREIRA e CRUZ, 2009).

As diferenças funcionais entre os ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais, por exemplo, determinam as variações de propriedades como ponto de fusão, calor e pesos específicos, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica. Essas características estão diretamente relacionadas com a composição química da matéria-prima utilizada (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008; BILICH e DA SILVA, 2006).

Neste trabalho são apresentados dados necessários ao monitoramento da qualidade do biodiesel. Parâmetros como viscosidade, densidade, número de cetano, ponto de fulgor, ponto de fluidez, ponto de névoa e poder calorífico fornecem resultados esclarecedores quanto à qualidade do biodiesel.

2 BIODIESEL

De acordo com a “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos, o biodiesel é definido como o derivado monoálquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ciclo diesel (COSTA NETO *et al.*, 2000). Segundo a PETROBRÁS (2007), o biodiesel constitui combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de fonte mineral nos motores de combustão interna de ciclo diesel, como os de caminhões, tratores, ônibus e outros veículos, ou em motores estacionários (como os utilizados para geração de energia elétrica).

O biodiesel pode ser empregado como combustível puro ou em mistura com o diesel de mineral. Sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão, sem haver a necessidade de nenhuma modificação no motor. Esse biocombustível tem as características necessárias para substituir o óleo diesel, com a vantagem de ser praticamente livre de compostos orgânicos nocivos ao ser humano.

O biodiesel apresenta vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo por ser praticamente isento de enxofre e de compostos aromáticos; ter ponto de fulgor mais elevado e propiciar menor emissão de material particulado e maior biodegradabilidade, além de ser proveniente de fontes renováveis (SANTOS *et al.*, 2007a). Seu caráter renovável está apoiado no fato da matéria-prima se originar de práticas agrícolas. Adicionalmente, o gás carbônico emitido na queima do combustível é capturado pelas plantas (DANTAS, 2006b).

O uso do biodiesel como combustível cresce em nível global também pela abrangência de sua cadeia produtiva que afeta diferentes setores da comunidade, como o social, o ambiental e o tecnológico (SANTOS *et al.*, 2007a). Por exemplo, no Brasil, 94,5% (533,9 milhões de litros) do total de biodiesel arrematado no início de 2010 foi fornecido por empresas detentoras do Selo Combustível Social. Esse resultado reforça a participação da agricultura familiar na cadeia produtiva do biodiesel (MME, 2010).

O biodiesel poderá ser obtido com custo competitivo se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for desenvolvido e implantado na unidade de processamento de biodiesel (COSTA NETO *et al.*, 2000). Assim, o biodiesel apresenta potencial promissor no mundo inteiro, não só pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, mas também pela geração de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (URIOSTE, 2008).

3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Dentre os vários processos existentes para produção de biodiesel, a transesterificação e o craqueamento tem sido os mais empregados.

3.1 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação consiste na reação química de triglicerídeos com alcoóis na presença de um catalisador. Os triglicerídeos estão presentes em óleos e gorduras, vegetais ou animais, em que os ácidos graxos formam ésteres com o glicerol. Os alcoóis mais usados são o metanol ou etanol. O catalisador pode ser de origem ácida, alcalina ou enzimática. De modo geral, a transesterificação constitui processo químico para modificação da estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica a do óleo diesel e por consequência com características físico-químicas iguais (PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA, 2006; DANTAS, 2006b; LIMA *et al.*, 2007).

A reação de síntese empregada em nível industrial geralmente envolve a razão molar óleo:álcool de 1:6 na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou de potássio. O meio alcalino apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido. Por outro lado, o excesso de agente transesterificante (álcool primário) torna-se necessário devido ao caráter reversível da reação (COSTA NETO *et al.*, 2000).

A reação de transesterificação leva à redução da viscosidade, da densidade e do ponto de fulgor do combustível (SHAID e JAMAL, 2007; ALBURQUEQUE *et al.*, 2008).

A produção de biodiesel via transesterificação, partindo de matéria-prima graxa qualquer, envolve as etapas de extração do óleo e preparo da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação do álcool dos ésteres, recuperação do álcool da glicerina e purificação dos ésteres (biodiesel). No Brasil, a transesterificação constitui o processo mais utilizado para a produção de biodiesel (PARENTE, 2003).

3.2 CRAQUEAMENTO

A pirólise, ou craqueamento térmico, de matrizes contendo triglicerídeos representa método alternativo para obtenção de bioproductos renováveis e adequados para uso em combustíveis. Essa opção é promissora nas áreas em que a indústria de hidroprocessamento está bem estabelecida porque a tecnologia é semelhante à do refino de petróleo convencional (MAHER e BRESSLER, 2007).

A operação de craqueamento térmico leva à quebra de moléculas por aquecimento da substância em altas temperaturas (superiores a 450°C) na ausência de ar ou de oxigênio. Os produtos formados são hidrocarbonetos semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc. Em algumas situações tem-se a adição de catalisador para auxiliar a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores (RODRIGUES, 2007; BIODIESEL BR [2008]).

O mecanismo reacional da pirólise foi inicialmente proposto por Chang e Wan (1947) e confirmado por Gusmão (1989). Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetonos. Os cetonos e a acroleína (menos estáveis que o ácido carboxílico) são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na sequência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode ocorrer por decarbonilação ou decarboxilação. No primeiro caso, tem-se a formação de água, CO e um hidrocarboneto com nova insaturação terminal, enquanto que no segundo são gerados CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações (SUAREZ *et al.*, 2007).

4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

As características físicas e químicas do biodiesel variam de acordo com a matéria-prima utilizada para a obtenção do combustível. No entanto, conforme a Resolução ANP 07 de 19/03/2008, o biodiesel puro (B100) a ser misturado ao diesel de petróleo na proporção de 5% deve atender às especificações descritas na norma para qualquer fonte de matéria-prima. Assim, os limites de alguns parâmetros físico-químicos a atender estão listados na Tabela 1 (BRASIL, 2008). Quando enquadrados nesses limites, o biodiesel poderá ser usado na maioria dos motores modernos sem modificação e manterá o mecanismo, a durabilidade e a confiabilidade do motor.

TABELA 1- NORMAS E LIMITES PARA ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	L II (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850-900	7148, 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0– 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,00	14598	93	EN ISO 3879
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15342 (4)(5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	8294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15558 15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50°C	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8) 6371	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	-	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	- EN 14104 (10)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	- EN 14105 (10)
Glicerina total, máx.	% massa	0,26	15344 (5)	6584 (10)	- EN 14106 (10)
Mono, di, triacilglicerídeos	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- EN 14105 (10)
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14105 (10) EN 14110
Índice de iodo (7)	g/100 g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Fonte: Agência Nacional do Petróleo (BRASIL, 2008). 1) LII = Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio. 2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador. 3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol. 4) O método ABNT/NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal. 5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona: a) teor de ésteres, mono-, diacilglicerois: método ABNT/NBR 15342; b) glicerol livre: método ABNT/NBR 15341; c) glicerol total, triacilglicerois: método ABNT/NBR 15344; d) metanol e/ou etanol: método ABNT/NBR 15343; 6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra; 7) Essas 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 caso haja nesse período mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente à cada tipo de matéria-prima empregada. 8) Poderá ser utilizado como alternativa o método ASTM D 6890 para número de cetano. 9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudoeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona. 10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

A viscosidade cinemática e a densidade são propriedades fundamentais de combustível para motores diesel e afetam diretamente as características de desempenho do motor. Características de desempenho como número de cetano e poder calorífico estão relacionadas à densidade (ALPTEKIN e CANAKC, 2008).

A seguir são apresentadas as propriedades físico-químicas muito importantes para a qualidade do biodiesel, tais como, viscosidade, densidade, número de cetanos, ponto de fulgor, ponto de fluidez, ponto de névoa e poder calorífico de biodiesel.

4.1 VISCOSIDADE

A viscosidade dinâmica de qualquer fluido é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Para fluidos newtonianos essa relação é constante e a viscosidade não depende da taxa de deformação. Muitos fluidos apresentam comportamento não-newtoniano, que é uma função da taxa de deformação. O modelo geral para caracterizar a reologia de alguns fluidos é dado por:

$$\mu_{ap} = Ky^{n-1} \quad (1)$$

Em que:

μ_{ap} = viscosidade aparente em dada temperatura. Índice de comportamento do fluido (n) inferior à unidade indica comportamento pseudoplástico; índice de comportamento de fluido superior à unidade corresponde ao comportamento dilatante. Fluidos newtonianos têm índice de comportamento indicando que a viscosidade aparente permanece constante para as diferentes taxas de deformação. O parâmetro K = índice de consistência, valor proporcional à viscosidade do fluido. Visto que a viscosidade depende da temperatura, os valores (K e n) dos dois parâmetros também podem mudar conforme a temperatura (GOODRUM, 2002). Portanto, K e n são determinados experimentalmente por medidas de tensão de cisalhamento e taxas de deformação. A equação 1 é muitas vezes usada para descrever a reologia de muitos fluidos não-newtonianos e fornece modelo simples para esse comportamento. Outros modelos, mais complexos, como os propostos por Goodrum, Geller e Adams (2003) foram utilizados para predizer valores de viscosidade com elevada precisão. Fluido não-newtoniano não exibe viscosidade constante sob valores variados da taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002).

A maioria dos fluidos aumenta sua viscosidade com o decréscimo da temperatura. O diesel mineral e o biodiesel apresentam o mesmo comportamento da viscosidade em função da temperatura (KNOTHE *et al.*, 2006). Elevações da viscosidade podem ser acompanhadas por transições para comportamento não-newtoniano. Mudanças nas propriedades reológicas de escoamento podem restringir a passagem do fluido.

Em alguns casos, o biodiesel apresenta comportamento reológico diferenciado em função da temperatura. Por exemplo, o biodiesel de óleo de babaçu analisado na temperatura de 25°C (Figura 1) apresentou comportamento Newtoniano, caracterizado pela relação linear entre a tensão e taxa de cisalhamento.

A viscosidade do biodiesel também é influenciada pela temperatura de degradação do óleo em função do tempo de degradação. Por exemplo, para o biodiesel obtido a partir de óleo de algodão degradado em função do tempo e da temperatura de degradação foi verificada elevação da viscosidade do biodiesel com o aumento do tempo de degradação. A maior degradação foi observada a 210°C e acima de 24 horas de aquecimento (DANTAS, 2006a).

Devido à viscosidade indicar a resistência do fluido ao escoamento, o controle dessa propriedade para o biodiesel é importante para garantir funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível. A viscosidade também influencia a etapa de combustão, cuja eficiência dependerá da potência máxima desenvolvida pelo motor. Quanto maior a viscosidade,

menor a eficiência do sistema de injeção de combustível, já que na atomização o tamanho das gotículas aumentará levando à redução da área superficial para contato com os gases pressurizados no interior da câmara de combustão. Esse comportamento, por sua vez, inibe a evaporação do combustível e favorece a queima incompleta (HEYWOOD, 1988).

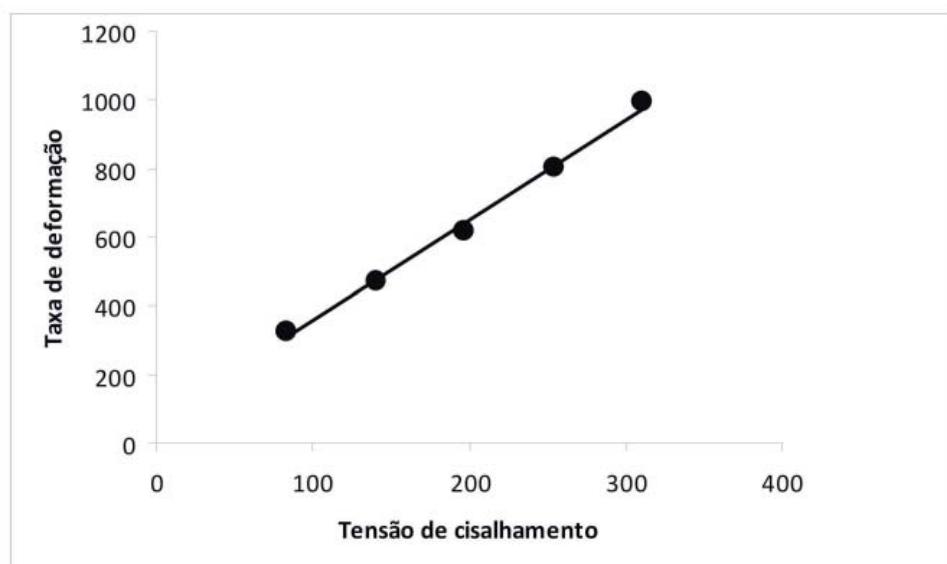


FIGURA 1 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE BIODIESEL ETÍLICO OBTIDO DE ÓLEO DE BABAÇU

Fonte: Martins *et al.*, 2010.

Em relação ao diesel convencional (cujos limites de viscosidade estão entre 2,5 a 3,5 mm²/s a 40°C conforme a ANP), a viscosidade do óleo transesterificado (biodiesel) deve apresentar ordem de magnitude inferior àquela do óleo vegetal de origem. Os óleos vegetais *in natura* apresentam valores de viscosidade elevados, podendo ser maiores que o do biodiesel em até 100 vezes, como no caso do óleo de mamona (COSTA NETO *et al.*, 2000; SANTOS *et al.*, 2007b). A alta viscosidade do óleo é a principal propriedade que justifica o abandono do emprego de óleos vegetais *in natura* como combustível diesel alternativo (KNOTHE *et al.*, 2006).

A viscosidade do biodiesel puro (B100) da maioria das matérias-primas é muito maior do que a do óleo diesel, porém segundo a Associação de Fabricantes de Motores (EMEA) a mistura de até 5% de biodiesel não deve causar problemas ao sistema de motor e de combustível (ALPTEKIN e CANACK, 2008). Maia *et al.* (2006) avaliaram o efeito da adição de biodiesel de mamona sobre a viscosidade do óleo mineral. Verificaram que o aumento da proporção do éster de mamona nas misturas de diesel/biodiesel provocava valores da viscosidade cinemática cada vez mais altos.

Benjumea, Agudelo e Agudelo (2008) sugeriram a elevação da viscosidade do diesel mineral com o aumento da percentagem de biodiesel. A curva de viscosidade em função da temperatura proporciona informações que subsidiam a previsão do comportamento do combustível no motor em diferentes temperaturas de trabalho (REID, 1987).

Os triacilglicerídeos, principais constituintes dos óleos vegetais, conferem a esses elevada viscosidade, além de alto grau de polimerização, dificultando sua utilização *in natura* em motores (SENA JR. *et al.*, 2006). A previsão da viscosidade de matérias graxas recebeu considerável atenção na literatura especializada. Valores de viscosidade do biodiesel e de misturas de ésteres graxos puderam ser previstos a partir da viscosidade dos componentes individuais, mediante expressão logarítmica da viscosidade dinâmica. A viscosidade aumenta conforme o tamanho da cadeia dos ácidos graxos dos óleos e maior grau de saturação. A configuração de duplas ligações, por exemplo,

também influencia a viscosidade.

Yuan, Hansen e Zhang (2009) utilizaram modelo matemático para calcular a viscosidade de misturas líquidas, conforme a equação 2:

$$\ln \dot{\eta}_m = \sum_{i=1}^n x_i \ln \dot{\eta}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n x_i x_j G_{ij} \quad (2)$$

Em que:

$\dot{\eta}_m$ = viscosidade da mistura líquida (mPa s), $\dot{\eta}_i$ = viscosidade do i-nésimo componente (mPa s), x_i e x_j = as frações molares do i-nésimo e j-nésimo componente, G_{ij} = parâmetros de interação (mPa s) e n = número de componentes puros na mistura. As interações entre os ésteres existem, embora o biodiesel seja considerado combustível líquido não associado composto por misturas de ésteres de ácidos graxos com estruturas semelhantes (YUAN, HANSEN e ZHANG, 2009).

Observam-se na Tabela 2 as variações dos valores da viscosidade do biodiesel de diferentes matérias-primas, sendo o maior deles para a mamona (13,5 mm²/s). Para as outras matérias-primas listadas houve variação da viscosidade de até 40,6%.

TABELA 2 - VISCOSIDADE DO BIODIESEL DE VÁRIAS ESPÉCIES VEGETAIS

Origem do Biodiesel	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	Referência
Soja	3,97	Alptekin e Canakci, 2008
Coco	3,08	Knothe, 2008
Farelo de arroz	4,12	Lin <i>et al.</i> , 2009
Cutiera	3,10	Santos <i>et al.</i> , 2007a
Algodão	4,05	Alptekin e Canakci, 2008
Pequi	5,95	Calvante <i>et al.</i> , 2007
Babaçu	4,00	Lima, Silva e Silva, 2007
Palma	4,71	Benjumea, Agodelo e Agodelo, 2008
Mamona	13,50	Alburquerque <i>et al.</i> , 2008
Dendê	5,22	Freitas <i>et al.</i> , 2009
Girassol	4,03	Alptekin e Canakci, 2008
Milho	4,17	Alptekin e Canakci, 2008
Canola	4,34	Alptekin e Canakci, 2008
Pinhão Mando	2,35–2,47	Patil e Deng, 2009
Karanja	5,52–5,79	Patil e Deng, 2009

4.2 DENSIDADE

A densidade constitui indicativo de como a matéria está organizada num corpo, ou seja, pode ser representada pela quantidade de massa por unidade de volume do combustível injetado no motor. Os materiais com estrutura molecular mais compacta apresentam maiores densidades.

A densidade do biodiesel, ligeiramente superior a do óleo diesel convencional, exerce efeito direto sobre o desempenho do motor. Assim, essa propriedade fluidodinâmica deve ser considerar na avaliação do funcionamento de motores a injeção por compressão (motores diesel). Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes para cada condição de operação, a variação da densidade promove alteração da massa de combustível injetada. No entanto, valores de densidades acima das faixas de regulagem podem levar à mistura de ar/combustível, o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos para a densidade podem favorecer a formação de mistura pobre de ar/combustível, levando à perda de potência do motor e ao aumento de consumo de combustível (FOLQUENIN, 2008).

Na Tabela 3 constam os valores de densidade para biodiesel, destacando-se que todos os dados estão enquadrados na faixa estabelecida pela ANP, a exceção da mamona.

TABELA 3 - DENSIDADE DO BIODIESEL OBTIDO DE DIFERENTES ORIGENS

Origem Biodiesel	Densidade a 15°C (g/cm ³)	Referência
Soja	0,88	Alptekin e Canakci, 2008
Farelo de arroz	0,88	Lin <i>et al.</i> , 2009
Algodão	0,88	Alptekin e Canakci, 2008
Babaçu (20°C)	0,88	Lima <i>et al.</i> , 2007
Palma	0,86 a 20°C	Mundstein, Gonçalves e Mota, 2007
Mamona	0,917 a 20°C	Mundstein, Gonçalves e Mota, 2007
Girassol	0,88	Alptekin e Canakci, 2008
Milho	0,88	Alptekin e Canakci, 2008
Canola	0,88	Alptekin e Canakci, 2008
Pinhão Manso	0,86-0,88	Patil e Deng, 2009
Karanja	0,88-0,89	Patil e Deng, 2009

A densidade do biodiesel geralmente varia entre 0,86 e 0,90 g/cm³ (Tabela 3), dependendo da composição de ácidos graxos e sua pureza.

Yuan, Hansen e Zhang (2009) utilizaram a correlação linear mostrada na equação 3 para calcular a densidade do biodiesel:

$$\rho = mT + b \quad (3)$$

Em que:

ρ e T denotam densidade (g/mL) e temperatura (K), respectivamente, m e b são os coeficientes de correlação.

4.3 NÚMERO DE CETANO

A escala, denominada de número de cetano (NC) e conceitualmente semelhante à escala de octanagem utilizada para a gasolina, foi estabelecida para descrever a qualidade de ignição do petrodiesel (diesel mineral) e seus componentes. Geralmente, um composto que tem alto número de octanas tende a apresentar baixo NC e vice versa. Assim, o 2,2,4-trimetilpentano (isso-octano), alcano ramificado de baixa massa molar é o padrão de alta qualidade ou principal combustível de referência (PCR) para a escala de octanas da gasolina. Esse produto apresenta número de octanas de 100; enquanto que o n-heptano, cujo número de octanas é 0, representa o PCR de baixa qualidade. Para a escala de cetanos, o hexadecano ($C_{16}H_{34}$) designado por cetano origina o nome da escala.

O número de cetano está relacionado com a velocidade de ignição do combustível/biocombustível que corresponde ao período entre o início da injeção de combustível e o início da combustão. A combustão de boa qualidade ocorre com ignição rápida, seguida de combustão suave e completa do combustível. O número adequado de cetano no combustível favorece o bom funcionamento do motor (ALVES, 2008). Assim, quanto maior for o número de cetano do combustível, melhor será sua combustão em motor diesel, pois de acordo com Wadumesthrige *et al.* (2008) o número de cetano apresenta relação inversa ao retardo da ignição. Portanto, esse número tornou-se um dos mais comuns indicadores da qualidade do óleo diesel, especialmente da qualidade/capacidade da ignição. A qualidade da ignição é determinada pela estrutura dos ésteres dos ácidos graxos metílicos componentes do biodiesel e o número de cetano depende da distribuição dos ácidos graxos no óleo ou gordura original da qual o biodiesel foi produzido (BAMGBOYE e HANSEN 2008). Quanto maior e mais saturada as moléculas das cadeias de carbono do ácido graxo, maior o

número de cetano, ou seja, o número de cetano decresce com o aumento da insaturação e se eleva com o aumento do comprimento da cadeia.

Valores de NC muito altos ou muito baixos podem causar problemas operacionais no motor. Caso o NC seja muito alto, a combustão pode ocorrer antes do combustível e do ar estarem adequadamente misturados, resultando em combustão incompleta e na emissão de fumaça. Se o NC for muito baixo podem ocorrer falhas no funcionamento do motor, como trepidação, aumento excessivo da temperatura do ar, aquecimento inicial lento do motor e, também fenômenos de combustão incompleta. Nos Estados Unidos, a maioria dos fabricantes de motores recomenda a faixa de NC entre 40 e 50 para seus motores (KNOTHE *et al.*, 2006).

Historicamente, os primeiros testes de número de cetano foram realizados com ésteres etílicos de óleo de palma que apresentaram alto índice de NC. Fato confirmado em estudos posteriores com outros combustíveis diesel derivados de óleos vegetais e compostos graxos individuais. Existe influência direta da estrutura do composto sobre o NC. Na Tabela 4 pode-se observar que o NC é menor com o aumento do grau de instauração e maior com o aumento do tamanho da cadeia, ou seja, unidades repetitivas contínuas de CH_2 (KNOTHE *et al.*, 2006).

TABELA 4 - NÚMERO DE CETANO DE ÁCIDOS E ÉSTERES GRAXOS USADOS NO PREPARO DE BIODIESEL

Nome	Massa molar (kDa)	Número de Cetano
Ácido caprílico (Octanoico) 8:0	144,213	-
Metil éster	158,240	33,6
Etil éster	172,268	-
Butil éster	200,322	39,6
Ácido cáprico (Decanoico) 10:0	172,268	47,6
Metil éster	186,295	47,2
Etil éster	200,322	47,9
Propil éster	214,349	51,2
Isopropil éster	214,390	52,9
Butil éster	228,376	54,6
Ácido oleico (octadecenoico) 18:1	282,468	46,1
Metil éster	296,495	55,0
Etil éster	310,522	53,9
Propil éster	324,547	55,7
Iso-propil éster	324,547	86,6

Fonte: KNOTHE *et al.*, 2006.

Na Europa, tanto para o diesel mineral como para o biodiesel, o número de cetanos mínimo aceitável foi fixado em 51 (método EN ISO 5165). O padrão de qualidade americano exige 40 para o diesel e 47 para o biodiesel (método D 613). Na norma brasileira não há valor mínimo estabelecido de número de cetanos para o biodiesel, sendo solicitado o registro do valor medido (LOBO FERREIRA e CRUZ, 2009).

O número de cetano médio do biodiesel produzido no Brasil é 60, enquanto que para o diesel mineral ocorre variação entre 48 a 52. Por essa razão, a combustão do biodiesel é mais eficiente em motor diesel do que a combustão do próprio diesel mineral (REVISTA BIODIESEL, 2008).

A determinação experimental do número de cetano ocorre em equipamentos sofisticados e de custo elevado.

A metodologia descrita por Peres *et al.* (2007) ilustra forma direta e confiável para a determinação do número de cetano, baseada nos resultados obtidos do percentual de ácidos graxos presentes no biodiesel. Peres *et al.* (2007) calcularam o NC a partir dos resultados de cromatografia a gás do biodiesel estudado, comparando-os com os valores do NC dos ésteres metílicos fornecidos por Knothe *et al.* (2005). Tendo a composição química percentual do biodiesel determinaram seu NC.

Na Tabela 5 constam os valores do número de cetano de biodiesel de diferentes origens.

TABELA 5 - NÚMERO DE CETANO DO BIODIESEL DE DIFERENTES ORIGENS VEGETAIS

Origem Biodiesel	Número de Cetano	Referência
Soja	60,1	Alptekin e Canakci, 2008
Coco	67,4	Knothe, 2008b
Farelo de arroz	50	Lin <i>et al.</i> , 2009
Algodão	60,3	Alptekin e Canakci, 2008
Pequi	60	Turchiello, 2005
Babaçu	65	Turchiello, 2005
Palma	62,6	Alptekin e Canakci, 2008b
Mamona	46,50	Peres <i>et al.</i> , 2007
Dendê	50	Almeida, 2001
Girassol	60,9	Alptekin e Canakci, 2008
Milho	60,9	Alptekin e Canakci, 2008
Canola	61,5	Alptekin e Canakci, 2008
Pinhão Mando	60,74 – 63,27	Patil e Deng, 2009
Karanja	59,68 – 60,9	Patil e Deng, 2009

Observa-se que o biodiesel obtido a partir do óleo de coco apresentou o maior valor para o NC, sendo que o menor correspondeu ao biodiesel de mamona.

4.4 PONTO DE FULGOR

Ponto de fulgor ou flash point é a menor temperatura na qual um líquido combustível ou inflamável desprende vapores em quantidade suficiente para que a mistura vapor-ar, logo acima de

sua superfície, propague chama a partir de fonte de ignição. Os vapores liberados a essa temperatura não são, no entanto, suficientes para dar continuidade à combustão. A pressão atmosférica influí diretamente nessa determinação (CETESB, 2008).

O ponto de fulgor do biodiesel, quando completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações (REVISTA BIODIESEL, 2008). Portanto, essa propriedade constitui uma das mais importantes vantagens do biodiesel, já que o seu ponto de fulgor é superior ao do diesel mineral. Embora não afete a combustão direta, o biodiesel torna-se mais seguro no que diz respeito ao transporte, manuseio e armazenamento (ALPTEKIN e CANAKCI, 2009).

Na Tabela 6 são listados diferentes valores de ponto de fulgor para biodiesel obtido de diversas matérias-primas.

A Resolução ANP n. 07/08 estabelece valor mínimo de ponto de fulgor igual a 100°C para o biodiesel nacional. O ponto de fulgor dos ésteres metílicos, como mostrado na Tabela 6, varia de 107°C a 205°C. Essa ampla faixa de temperatura pode ser explicada pelas impurezas presentes nos combustíveis decorrentes do processo de transesterificação. Inclusive, os baixos valores de ponto de fulgor listados na Tabela 6 podem ter origem na presença de metanol residual no biodiesel (ALMEIDA, 2001). Vale ressaltar que alguns dados referem-se a valores médios de ponto de fulgor.

TABELA 6 - PONTO DE FULGOR DO BIODIESEL DE DIFERENTES ORIGENS

Origem Biodiesel	Ponto de Fulgor (°C)	Referência
Soja	139	Alptekin e Canakci, 2008
Farelo de arroz	205	Lin <i>et al.</i> , 2009
Cutiera	110	Santos <i>et al.</i> , 2007a
Algodão	149	Alptekin e Canakci, 2008
Pequi	142	Cavalcante, 2007
Babaçu	112	Lima, Silval e Silva, 2007
Palma	<100	Alptekin e Canakci, 2008
Dendê	174	Almeida, 2001
Girassol	157	Alptekin e Canakci, 2008
Milho	192	Alptekin e Canakci, 2008
Canola	107	Alptekin e Canakci, 2008

De acordo com Alptekin e Canakci (2009), o ponto de fulgor não se altera na mistura de biodiesel/diesel mineral com conteúdo de até 20% de biodiesel. No entanto, o ponto de fulgor aumenta para as misturas com teor de biodiesel de 50% e 75%. Souza *et al.* (2006) relataram diferenças nos valores de ponto de fulgor do biodiesel (211°C) e do diesel comercial (86°C), indicando que pelo fato do biodiesel apresentar elevado ponto de fulgor, a adição de biodiesel ao diesel tornaria o combustível mais seguro.

4.5 PONTO DE FLUIDEZ E DE NÉVOA

O ponto de fluidez pode ser definido como a mais baixa temperatura em que o líquido escoa livremente. Essa propriedade é usada para caracterizar a operacionalidade do escoamento de combustível em baixas temperaturas, porque o seu ponto de fluidez afeta o emprego do combustível,

especialmente em condições de clima frio. O ponto de fluidez do biodiesel é mais elevado devido maior quantidade de ácidos graxos saturados. A forma alternativa para superar os problemas de escoamento do biodiesel em baixas temperaturas é misturá-lo com óleo diesel (ALPTEKIN e CANAKCI, 2009). Inicialmente, o abaixamento da temperatura causa a formação de núcleos de cristais parafínicos, cuja dimensão está na escala submicrométrica e, portanto, são invisíveis a olho nu. O crescimento desses cristais aumenta com a redução da temperatura. Os cristais tornam-se visíveis (diâmetro $\geq 0,5 \mu\text{m}$) na temperatura definida como o ponto de névoa, porque os cristais formam suspensão tórrida ou enevoada (WESTBROOK, 2003). Em temperaturas abaixo do ponto de névoa, cristais maiores fundem-se uns aos outros e formam grandes aglomerados que podem restringir ou impedir o escoamento do combustível em tubulações e filtros. Esse comportamento pode dificultar a partida do motor ou o seu desempenho em horários mais frios (CHANDLER, HORNECK e BROW, 1992).

O ponto de névoa ocorre, geralmente, em temperatura mais elevada do que o ponto de fluidez (Tabela 7). Os sólidos e cristais crescem rapidamente e aglomeram-se causando problema na operacionalidade devido a obstruções nos filtros de combustível. Compostos graxos saturados têm ponto de fluidez mais elevado do que os insaturados (KNOTHE, 2005).

Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam de acordo com a matéria-prima que lhe deu origem e com o tipo de álcool utilizado na reação. Essas propriedades são importantes no que diz respeito à temperatura ambiente em que o combustível será armazenado e utilizado, pois influenciam negativamente o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, sobretudo quando o motor é acionado sob condições de baixas temperaturas (REVISTA BIODIESEL, 2008). Essas são, portanto, propriedades que desfavorecem o uso de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel, particularmente em regiões de clima temperado, pois os óleos vegetais já investigados normalmente apresentam ponto de névoa superior ao do diesel mineral convencional. Para evitar os efeitos da solidificação parcial de óleos brutos, seu pré-aquecimento pode ser efetuado com a própria água de arrefecimento do motor. Alternativamente, a utilização de aditivos apropriados no óleo vegetal pode conferir-lhe maior fluidez, diminuindo o ponto de névoa e favorecendo o comportamento físico-químico do biocombustível resultante (COSTANETO *et al.*, 2000).

TABELA 7 - PONTO DE FLUIDEZ (PF) E PONTO DE NÉVOA (PN) DO BIODIESEL DE ORIGEM VEGETAL

Origem Biodiesel	PF (°C)	Referência	PN (°C)	Referência
Soja	0	Alptekin e Canakci, 2008	-	-
Cutiera	-9	Santos <i>et al.</i> , 2007a	-	-
Algodão	6	Alptekin e Canakci, 2008	-	-
Pequi	5	Ramos, 2004	8	Ramos, 2004
Babaçu	-	-	-6	Ramos, 2004
Palma	12	Benjumea, Agudelo e Agudelo, 2008	16	Benjumda, Agudelo e Agudelo, 2008
Mamona	-30	Ramos, 2004	-6	Ramos, 2004
Dendê	-	-	6	Ramos, 2004
Girassol	-1	Alptekin e Canakci, 2008	-	-
Milho	-1	Alptekin e Canakci, 2008	-	-
Canola	-8	Alptekin e Canakci, 2008	-	-
Pinhão Manso	-6 a 2	Patil e Deng, 2009	-	-

Quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais altos serão os valores do ponto de névoa e de fluidez. É de se esperar, portanto, que o biodiesel originário de gordura animal apresente valores mais elevados do ponto de névoa e de fluidez que o biodiesel proveniente de gordura vegetal, devido ao seu alto teor de ácidos graxos saturados. Na análise do mesmo biodiesel verifica-se que o ponto de névoa, quando comparado com o ponto de entupimento de filtro a frio e o ponto de fluidez, apresentará sempre os maiores valores de temperatura, podendo ser considerado como o mais restritivo. Nessa análise, o ponto de fluidez será o menos restritivo.

Na Europa, os valores de ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fluidez são estabelecidos em cada país conforme do seu clima. Nos Estados Unidos, o valor de ponto de névoa depende da sazonalidade do clima. No Brasil, excetuando-se o biodiesel puro de mamona, foi estabelecida a determinação do ponto de entupimento de filtro a frio para o biodiesel, conforme os métodos ABNT/NBR 14747, EM/ISO 116 e ASTM D6371. O valor máximo de 19°C, definido pela Resolução Brasileira, aplica-se às regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e para o estado da Bahia, devendo ser anotado nas demais regiões (LOBO *et al.*, 2009).

4.6 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico determina a quantidade de energia que está disponível no combustível e que é liberada na câmara de combustão, mediante reação química. Quanto maior o poder calorífico maior é a energia do combustível. O poder calorífico divide-se em poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico superior (PCS). A água formada no PCI encontra-se em forma de vapor, enquanto que no PCS, a água encontra-se na fase líquida. A diferença em valores entre os dois resume-se a quantidade de calor necessária para evaporar a água contida nos gases de exaustão. Tanto o PCS quanto o PCI são obtidos mediante calorimetria. Ao se comparar o poder calorífico do diesel mineral com o do biodiesel, quanto menor for o poder calorífico do combustível maior será seu consumo para liberar a mesma energia. Esses cálculos são importantes para determinar o consumo previsto do biodiesel (PERES *et al.*, 2007).

Na Tabela 8 estão listados os valores de poder calorífico para biodiesel de diversas matérias-primas.

TABELA 8 - PODER CALORÍFICO DO BIODIESEL DE DIFERENTES ORIGENS

Origem Biodiesel	Poder Calorífico (kcal/Kg)	Referência
Farelo de arroz	9560,23	Lin <i>et al.</i> , 2009
Algodão	9520	Ramos, 2004
Pequi	9590	Ramos, 2004
Babaçu	9440	Ramos, 2004
Mamona	9046	Ramos, 2004
Dendê	9530	Ramos, 2004
Milho	10746,4 – 10779,9	Patil e Deng, 2009
Canola	10681,8 – 10748, 8	Patil e Deng, 2009
Pinhão Manso	9485,6 – 9959,3	Patil e Deng, 2009
Karanja	9043,06 – 9495,2	Patil e Deng, 2009

Pode-se verificar na Tabela 8 que os maiores valores de poder calorífico foram apresentados pelo biodiesel de milho e de canola.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As propriedades físico-químicas do biodiesel servem para avaliar os limites especificados pela ANP para o produto, evitando adulterações e auxiliando a sua padronização. São instrumentos de fiscalização para manutenção da qualidade do biodiesel e promovem a identificação de matérias-primas para sua produção com características técnicas adequadas.

Considerando a diversidade de fontes vegetais e animais que podem gerar biodiesel ressalta-se a carência de dados de propriedades físico-químicas para as matérias-primas ainda inexploradas. A criação de banco de dados de propriedades físico-química do óleo e do biodiesel de diferentes fontes permitirá projetar e dimensionar, tanto os equipamentos necessários à linha de produção quanto motores alternativos com maior segurança.

ABSTRACT

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF BIODIESEL: A REVIEW

The present literature review aimed to describe biodiesel's physicochemical properties obtained from different raw materials. Were studied data concerning viscosity, density, cetane number, flash point, pour point and calorific power of biodiesel produced from soybean oil, coconut, rice bran, cotton, pequi, babassu, mamona, palm, castor, sunflower, corn, canola, jatropha and karanja. Considering the diversity of vegetal and animal sources that can be used on the biodiesel production, it is noteworthy the lack of data concerning physicochemical properties of unexplored raw materials. This work may contribute for the creation of database about physicochemical properties of oil and biodiesel from different sources which will allow design and scale-up, both the necessary equipment to the production line and reciprocating engines.

KEY-WORDS: BIODIESEL; OLEOCHEMISTRY; PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES.

REFERÊNCIAS

- 1 ALPTEKIN, E.; CANAKC, M. Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends. *Fuel*, v. 88, p. 75–80, 2009.
- 2 ALPTEKIN, E.; CANAKC, M. Determination of the density and the viscositie of biodiesel-diesel fuel blends. *Renewable Energy*, v. 33, p. 2623-2630, 2008.
- 3 ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C. L.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE JR., E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. *Renewable Energy*, v. 34, p. 857-859, 2009.
- 4 ALMEIDA, S. C. A. **Viabilidade técnico-econômica da utilização de biodiesel e motores diesel**. In: COBEM - 2001, Uberlândia. Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 2001. Disponível em: <http://146.164.33.61/silviocarlos/Congressos/TRB2385.pdf>. Acesso em: 22/11/2008.
- 5 ALVES, L. **Índice de cetano**. Disponível em:< <http://www.brasilescola.com/quimica/indice-cetano.htm>>. Acesso em: 30/10/2008.
- 6 ARAÚJO, K.M; OLIVEIRA, A.K.C; COSTA, G.B; QUEIROGA, R.N.G.; PANNIR SELVAM, P.V. **Estudo comparativo técnico e econômico de diferentes óleos vegetais brasileiros para produção de biocombustível**. Disponível em: < <http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2002/pdf/0055.pdf>>. Acesso em: 20/12/2008
- 7 BAMGBOYE, A.I.; HANSEN, A.C. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. *Int. Agrophysics*, v. 22, p. 21-2, 2008.
- 8 BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. *Fuel*, v.87, p. 2069 – 2075, 2008.
- 9 BILICH, F.; DA SILVA, R. Análise do potencial brasileiro na produção de biodiesel. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 2006, 1., Brasília. **Anais...** Brasília: MCT, 2006. p. 23-27.
- 10 BIODIESEL BR. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/craqueamento.htm>>. Acesso em: 30/09/2008.

- 11 BRASIL. Agência Nacional do Petróleo (ANP). **Resolução n. 7 de 19 de março de 2008**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 25 de janeiro de 2009.
- 12 CAVALCANTE, K. S. B.; MACIEL, A. P.; LOUZEIRO, H. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. Avaliação das propriedades físico-químicas e estabilidade térmica do óleo e do biodiesel metílico de pequi (*Caryocar Coriaceum* Seed Oil). In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE AGROENERGIA E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2007, 1., Teresina **Anais...** Terezina: Embrapa, 2007. p.56-60.
- 13 CARGNIN, A. **Oleaginosas potenciais para produção de biodiesel**: necessidade de cultivares melhoradas. 2007. Disponível em: <<http://www.agrosoft.com/agropag/26295.htm>>. Acesso em: 16/11/2008.
- 14 CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Riscos ao fogo**. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/RISCO_HELP.htm>. Acesso em: 20/08/2008.
- 15 CHANDLER, J. E.; HORNECK, F.G.; BROW, G.I. The effect of cold flow additives on low temperature operability of diesel fuels. In: SAE INTERNATIONAL FUELS AND LUBRIFICANTS MEETING AND EXPOSITIONS, San Francisco, CA, 1992. **Proceeding ...** San Francisco: Society of Automotive Engineers, 2000.
- 16 CHANG, C. C.; WAN, S. W. China's motor fuels from tung oil. **Ind. Eng. Chem.**, v. 39, n. 12, p. 1543-1548, Dez. 1947.
- 17 COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Quím. Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
- 18 DANTAS, J. H. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hirsutum*)**. 2006. 122 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006a.
- 19 DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. 2006. 133 p. Dissertação (Mestrado em Química analítica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006b.
- 20 FREITAS, V.A.A. de; LIMA, J.S.V.; CONCEIÇÃO, R.C. da; COUCEIRO, P.R.da.C. Avaliação da transesterificação de três amostras de óleos vegetais para obtenção de biodiesel. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32., 2009, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: SBQ, 2009. CD-rom p. 1030-1.
- 21 FOLQUENIN, E. K. F. **Validação das análises físico-químicas exigidas pela ANP para misturas diesel-biodiesel**. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais), Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
- 22 GOODRUM, J.W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetables oils and tallow. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, p 205- 211, 2002.
- 23 GOODRUM, J.W.; GELLER, D.P.; ADAMS, T.T. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, p. 249-256, 2003.
- 24 GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETY, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/γ-Al₂O₃, **Catal. Today**, v. 5, p 533-537, 1989.
- 25 HEYWOOD, J. B. **Internal combustion engine fundamentals**. New York: McGraw-Hill Science, 1988. 930 p.
- 26 KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059–1070, 2005.
- 27 KNOTHE, G. Designer biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1358–1364, 2008.
- 28 KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- 29 LIMA J. R. O.; SILVA R. B.; SILVA C. M. Biodiesel de babaçu (*orgignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, p.600-608, 2007.
- 30 LIN, L.; YING, D.; CHAITEP, S.; VITTAYAPADUNG, S. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. **Applied Energy**, v. 86, p. 681–688, 2009.
- 31 LOBO, I . P.; FERREIRA, S. L.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova** v.32, n.6, p. 1596-1608, 2009.
- 32 MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamaneto de fluidos** - ênfase na indústria de petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002
- 33 MAHER, K.D.; BRESSLER, D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals.

- 34 MARTINS, A. G. B.; COSTA, N. E. G.; POSSAS, A. M. M.; ZUNIGA, A. D. G.; MARTINS, M.A.; COIMBRA, J. S. R. Comportamento reológico de misturas biodiesel de babaçu + diesel mineral. In: SIMPÓSIO DE INTEGRAÇÃO ACADÊMICA, SAI, Viçosa, 2010. *Anais...* Viçosa: UFV, 2010. p. 34-37.
- 35 MAIA, A. C. S.; TEIXEIRA, J. C.; LIMA, S. M.; FERREIRA, C. V.; STRAGEVITCH, I. Estudo do impacto da adição do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a propriedade viscosidade cinemática. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 2., Aracaju, 2006. *Anais...* Aracaju: Embrapa/Petrobrás, 2006. p. 1-5.
- 36 MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Leilão de Biodiesel para suprimento da mistura B5, 17. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/noticias/destaque_foto/destaque_0072.html. Acesso em: 09/03/2010.
- 37 MUNDSTEIN, L. V. R.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Misturas de biodiesel: melhoria das propriedades térmicas e dinâmicas de biodiesel de mamona, sebo e palma. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., Brasília. 2007, *Anais...* Brasília: RBTB, 2007. p. 67-72.
- 38 PARENTE, E. J. de S. et al. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engracado. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68 p.
- 39 PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**, v. 88, p. 1302–1306, 2009.
- 40 PERES, S.; SCHULER, A.; ALMEIDA, C.; CAMPOS, R.; LUCENA, A. Caracterização e determinação do poder calorífico e do número de cetano de vários tipos de biodiesel através de cromatografia. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., Brasília, 2007. *Anais...* Brasília: RBTB, 2007.
- 41 PETROBRÁS S/A. **50 perguntas e respostas sobre este novo mercado**: biocombustíveis. Brasília-DF: Setprint Gráfica e Editora, 2007. 45 p.
- 42 PLANO Nacional de Agroenergia. 2. ed. rev. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia, 2006.
- 43 REVISTA BIODIESEL. **Por dentro do biodiesel**. Disponível em: <http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/3.html>. Acesso em: 19/10/2008.
- 44 RAMOS, L. P. **Degradação térmica de óleos comestíveis**. Centro de Pesquisa em Química Aplicada do Departamento de Química da UFPR. 2004. Disponível em: <http://www.universia.com.br/materia/materia.jsp?id=2799> Acesso em: 23/06/09.
- 45 REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**, 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1987. 741 p.
- 46 RODRIGUES, J. P.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C.; IHA, O. K.; AGUIAR, G. H. M.; RAMOS, M. B.; MARTINS, R. S.; REIS, I. Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 2., Brasília, 2007. *Anais...* Brasília: RBTB, 2007. p. 52-55.
- 48 SANTOS, R. B. DOS; LACERDA JR, V.; SOUZA, T. S.; CASTRO, E. V. R.. Estudo das propriedades físico-químicas do biodiesel obtido a partir do óleo da cutieira (*Joannesia princeps Vell.*). In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 2., Brasília, 2007. *Anais...* Brasília: RBTB, 2007a. p. 44-47.
- 49 SANTOS, N. A.; ROSENHAIM, R.; SANTOS, J. R. J.; SILVA, M. C. D.; INFRÔNIO, F. S. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Propriedades do biodiesel de babaçu a baixas temperaturas. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 2007, 2., Brasilia. *Anais...* Brasília: RBTB, 2007. p 123-127.
- 50 SENA JR., F.C.; LIMA, S.M.; FERREIRA, C.V.; PIMENT EL, M.F.; STRAGEVITCH, L. Previsão da viscosidade do biodiesel de mamona e suas misturas com ésteres de outras oleaginosas utilizando espectroscopia no infravermelho. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1., Brasília, 2006 *Anais...* Brasília: MCT, 2006. p. 113-117.
- 51 SHAID, E. M.; JAMAL Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renew Energy Rev.**, v.12, p. 2484-2494, 2008.
- 52 SCHUCHARDT, U.; GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L. Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1., Brasília, 2006. *Anais...* Brasília: MCT, 2006. p. 13-16.
- 53 SOUZA, L.D.; BARROS NETO, E.L.; NUNES, A.O.; SANTOS, A.G.D.; BARBOSA, J. B. Caracterização segundo normas padronizadas de óleos, diesel e biodiesel produzidos ou consumidos no RN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 46., Salvador, 2006. *Anais...* Salvador: ABEQ, 2006. p.45-48.

- 54 SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, S. M. R; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Quím.Nova*, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.
- 55 TURCHIELLO, A. Biodiesel: alternativa energética, mercado, obtenção, propriedades físico-químicas e consumo/desempenho. *Química Nova*, v.28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- 56 URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; CASTRO, H. F. DE. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 407-412, 2008.
- 57 WADUMESTHRIGE, K.; SMITH, J. C.; WILSON, J. R.; SALLEY, S. O.; SIMONNG, K. Y. Investigation of the parameters affecting the cetane number of biodiesel. *Journal American Oil Chemists' Society*, v. 85, p.1073-1081, 2008.
- 58 WESTBROOK, S.R. **Significance of test for petroleum products.** 7th ed. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003, p. 63-81.
- 59 YUAN W.; HANSEN, A.C.; ZHANG Q. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel*, v. 88, n. 6, p. 1120-1126, 2009.