UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA
EP-FEA-IEE-IF

CARLOS AUGUSTO VALENTE DE ARRUDA BOTELHO

# VIABILIDADE TÉCNICA E ASPECTOS AMBIENTAIS DO BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEOS RESIDUAIS DE FRITURA

SÃO PAULO
2012

CARLOS AUGUSTO VALENTE DE ARRUDA BOTELHO

# VIABILIDADE TÉCNICA E ASPECTOS AMBIENTAIS DO BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEOS RESIDUAIS DE FRITURA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo (Escola Politécnica / Faculdade de Economia e Administração / Instituto de Eletrotécnica e Energia / Instituto de Física) para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof[a] Dr[a] Suani Teixeira Coelho

Versão Corrigida

(versão original disponível na Biblioteca da Unidade que aloja o Programa e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP)

SÃO PAULO
2012

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Arruda Botelho, Carlos Augusto Valente de
Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura / Carlos Augusto Valente de Arruda Botelho; orientadora Suani Teixeira Coelho. – São Paulo, 2012.
121 f.: il.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Energia) – EP / FEA / IEE / IF da Universidade de São Paulo.

1. Biocombustíveis 2. Biodiesel – aspectos ambientais 3. Fontes Alternativas de Energia I. Título

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

**EP – FEA – IEE – IF**

**CARLOS AUGUSTO VALENTE DE ARRUDA BOTELHO**

“*Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura*”

Dissertação defendida e aprovada pela Comissão Julgadora:

Profª Drª Suani Teixeira Coelho – PPGE/USP
Orientadora e Presidente da Comissão Julgadora

Profª Drª Patricia Helena Lara dos Santos Matai – PPGE/USP

Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos - UFPR

“Grandes realizações são possíveis quando se dá importância aos pequenos começos.”

(Lao Tzu)

# RESUMO

ARRUDA BOTELHO, C. A. V. **Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura**. 2012. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Desde 1º de janeiro de 2010, como medida do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), é obrigatória a adição de 5% de biodiesel (em volume) a todo óleo diesel comercializado no Brasil. Entretanto, apesar da ideia inicial de apoiar o PNPB na produção de biodiesel a partir da agricultura familiar, atualmente a maior parte do biodiesel produzido no país é a partir de óleo de soja, cuja expansão no país tem impactos ambientais significativos. O uso de óleos residuais, por sua vez, apresenta vantagens interessantes. Por outro lado o uso de metanol na reação de transesterificação faz com que o produto final não seja tão renovável como seria se fosse usado o etanol de cana de açúcar. Neste contexto, o objetivo desta dissertação é estudar a viabilidade técnica e os aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura como combustível alternativo para substituir parte do óleo diesel consumido no setor de transporte brasileiro no âmbito do PNPB. Do ponto de vista técnico, foi possível constatar que o biodiesel etílico, assim como o biodiesel metílico, é um combustível adequado para substituir parte do óleo diesel consumido no setor de transporte brasileiro, pois as suas propriedades como combustível são semelhantes às do óleo diesel mineral. Do ponto de vista do processo de produção, o uso do etanol para a produção de biodiesel apresenta algumas dificuldades técnicas com relação ao uso do metanol, relacionadas, sobretudo, à maior dificuldade na separação de fases entre o biodiesel e o glicerol e à recuperação e purificação do etanol, que forma mistura azeotrópica com a água. Além disso, o uso de etanol eleva o custo de produção do biodiesel quando comparado com o uso do metanol, devido ao preço mais elevado do etanol, do menor rendimento da reação de transesterificação e da maior complexidade do processo. Ambientalmente, o biodiesel etílico apresenta vantagens com relação ao metílico, visto que o etanol é um insumo renovável, menos tóxico do que o metanol e produzido no Brasil em larga escala a partir de processos sustentáveis e eficientes. Apesar dessas vantagens, o PNPB não apresenta medidas especiais de incentivo à produção de biodiesel pela rota etílica, e praticamente todo o biodiesel produzido no país utiliza a rota metílica de produção. O uso de óleos residuais de fritura também se mostra uma alternativa ambientalmente vantajosa para a produção de biodiesel, apesar de não estarem disponíveis em grande escala, tendo em vista a magnitude do consumo de óleo diesel no Brasil, estes óleos constituem uma matéria prima de baixo custo que pode ser utilizada para complementar a produção de biodiesel, oferecendo uma aplicação energética sustentável a um resíduo potencialmente poluidor e que muitas vezes é disposto de forma inadequada no meio ambiente. Entretanto, do ponto de vista técnico, os óleos residuais de fritura constituem uma matéria prima heterogênea, e a presença de alguns compostos resultantes do processo de degradação dos triacilgliceróis pode ocasionar problemas como a formação de depósitos e gomas nos componentes do motor e do sistema de injeção. Do ponto de vista do processo de produção, os elevados teores de ácidos graxos livres presentes nos óleos residuais de fritura podem impedir a sua conversão em biodiesel através do processo convencional de transesterificação com o uso de catalisadores alcalinos, exigindo o uso de tecnologias alternativas como, por exemplo, o uso de catalisadores ácidos ou a hidroesterificação. Adicionalmente, o uso dessa matéria prima em escala comercial ainda enfrenta problemas relacionados à logística de coleta e armazenamento do óleo descartado.



Palavras-chave: Biocombustíveis. Biodiesel. Biodiesel etílico. Rota etílica. Etanol. Óleos residuais de fritura. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. PNPB.

## ABSTRACT

ARRUDA BOTELHO, C. A. V. **Technical feasibility and environmental aspects of biodiesel derived from ethanol and waste cooking oils.** 2012.121 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Since January 1, 2010, the addition of 5% biodiesel (by volume) for all diesel fuel sold in Brazil is mandatory by the Brazilian Biodiesel Programme. However, despite the initial idea of supporting biodiesel production from family farms, currently most of the biodiesel produced in the Brazil is derived from soybean oil, whose expansion in the country has significant environmental impacts. The use of residual oils, in turn, has interesting advantages. Moreover, the use of methanol in the transesterification reaction makes the final product not as renewable as it would be using bioethanol from sugar cane. In this context, the aim of this dissertation is to study the technical feasibility and environmental aspects of ethylic biodiesel from waste cooking oils as an alternative fuel to replace part of the diesel oil consumed in the brazilian transportation sector. From the technical point of view, it was found that ethylic biodiesel, like the methylic biodiesel, is a suitable fuel to partially replace the diesel fuel consumed in the transportation sector in Brazil, because its fuel properties are similar to those of fossil diesel .From the point of view of the production process, the use of bioethanol to produce biodiesel presents technical difficulties in comparison with the use of methanol, mainly related to the greater difficulty in separation between the biodiesel phase and the glycerol phase, and the recovery and purification ethanol, which form an azeotropic mixture with water. Furthermore, the use of ethanol increases the cost of production of biodiesel compared to the use of methanol, due to the higher prices of ethanol, the lower yields of the transesterification reaction and the greater complexity of the process. Environmentally, ethylic biodiesel presents advantages over the methylic, since bioethanol is a renewable raw material, is less toxic than methanol and is produced in Brazil in large scale through sustainable and efficient processes. Despite these advantages, the PNPB presents no special measures to encourage the production of biodiesel through the ethylic route, and virtually all biodiesel produced in the country uses the methylic route. The use of waste cooking oils is also an environmentally advantageous alternative for the production of biodiesel, although not available on a large scale in view of the magnitude of the diesel fuel consumption in Brazil, these oils are a matter low cost material that can be used to supplement the production of biodiesel, providing a sustainable energy application to a potentially polluting waste that is often disposed improperly in the environment. However, from the technical point of view, the waste cooking oils are a heterogeneous raw material, and the presence of compounds resulting from the degradation of the triacylglycerol may cause problems as the formation of gum and deposits in the components of the engine and injection system. From the point of view of the production process, the high levels of free fatty acids in the waste cooking oils can inhibit its conversion in biodiesel trough the conventional transesterification process with the use of alkaline catalysts, requiring the use of alternative technologies such as, for example, the use of acid catalysts or the hydroesterification. Additionally, the use of this raw material on a commercial scale is still facing problems related to the logistics of collection and storage of waste oils.



Keywords: Biofuels. Biodiesel. Ethyl esters. Ethanol. Waste cooking oil. Brazilian biodiesel programme.

## LISTA DE SIGLAS

| | |
|---|---|
| ABIOVE | Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| BP | British Petroleum |
| CENBIO | Centro Nacional de Referência em Biomassa |
| CETESB | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo |
| CIDE | Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico |
| CNPE | Conselho Nacional de Política Energética |
| CNPJ | Cadastro Nacional de Pessoa Jurídica |
| CO | Centro-Oeste |
| COFINS | Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social |
| CONAB | Companhia Nacional de Abastecimento |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| EPA | United States Environmental Protection Agency |
| EPE | Empresa de Pesquisa Energética |
| FOB | Free on Board |
| GTI | Grupo de Trabalho Interministerial |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| IEA | International Energy Agency |
| IFQC | International Fuel Quality Center |
| INT | Instituto Nacional de Tecnologia |
| IPCC | Intergovernmental Panel on Climate Change |
| IPI | Imposto Sobre Produtos Industrializados |
| MDA | Ministério do Desenvolvimento Agrário |
| N | Norte |
| NBB | National Biodiesel Board |
| NE | Nordeste |
| OVEG | Programa de Óleos Vegetais |
| PASEP | Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público |
| PIS | Programa de Integração Social |
| PNBE | Pensamento Nacional das Bases Empresariais |
| PNPB | Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel |
| PROÁLCOOL | Programa Nacional do Álcool |

| | |
|---|---|
| PROBIODIESEL | Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel |
| PROÓLEO | Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos |
| S | Sul |
| SABESP | Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo |
| SE | Sudeste |
| UNEP | United Nations Environment Programme |
| UNICA | União da Indústria de Cana-de-Açúcar |
| WCED | World Commission on Environment and Development |

## LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---|---|
| % | porcentagem |
| °C | graus celsius |
| µm | micrometros |
| CO | monóxido de carbono |
| $CO_2$ | dióxido de carbono |
| cP | centipoises |
| cSt | centistokes |
| g | gramas |
| g/100g | gramas por cem gramas |
| g/cm³ | gramas por centímetro cúbico |
| g/mol | gramas por mol |
| Gtep | giga toneladas equivalentes de petróleo |
| h | horas |
| $H_2SO_4$ | ácido sulfúrico |
| $H_3PO_4$ | ácido fosfórico |
| HC | hidrocarbonetos |
| $K_3PO_4$ | fosfato de potássio |
| kg | quilogramas |
| kg/l | quilograma por litro |
| kg/m³ | quilogramas por metro cúbico |
| KOH | hidróxido de potássio |
| m | metros |
| m³ | metros cúbicos |
| m³/ano | metros cúbicos por ano |
| mg KOH/g | miligramas de hidróxido de potássio por grama |
| mg/100ml | miligramas por cem mililitros |
| mg/kg | miligramas por quilograma |
| mg/l | miligramas por litro |
| MJ/kg | megajoules por quilograma |
| MJ/l | megajoules por litro |
| ml | mililitros |

| | |
|---|---|
| $mm^2/s$ | milímetros quadrados por segundo |
| MP | material particulado |
| Mtep | mega toneladas equivalentes de petróleo |
| $N_2$ | nitrogênio |
| NaOH | hidróxido de sódio |
| $NO_x$ | óxidos de nitrogênio |
| $O_2$ | oxigênio |
| ppm | partes por milhão |
| pS/m | picosiemens por metro |
| R$/ano | reais por ano |
| R$/m³ | reais por metro cúbico |
| $SO_x$ | óxidos de enxofre |
| tep | toneladas equivalentes de petróleo |
| US$ | dólares americanos |
| US$/l | dólares americanos por litro |

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Reação de transesterificação ..... 51

Figura 3.2 – Reação de hidrólise de ésteres alquílicos ..... 63

Figura 3.3 – Reação de hidrólise de triacilgliceróis ..... 63

Figura 3.4 – Reação de saponificação ..... 64

Figura 3.5 – Reação de esterificação de ácidos graxos ..... 65

Figura 3.6 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel ..... 66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Oferta de energia primária no mundo em 2009 ..... 19

Tabela 2.2 - Reservas mundiais de combustíveis fósseis em 2009 ..... 20

Tabela 2.3 - Concentração geográfica das reservas mundiais de combustíveis fósseis em 2009 ..... 20

Tabela 2.4 - Participação das fontes emissoras de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo em 2008 ..... 21

Tabela 2.5 - Mortalidade associada à poluição atmosférica no município de São Paulo em 1991 (crianças) e 1994 (idosos) ..... 22

Tabela 2.6 – Composição do consumo de energia pelo setor de transportes mundial em 2009 ..... 23

Tabela 2.7 - Composição do consumo de energia pelo setor de transportes no Brasil em 2010 ..... 23

Tabela 2.8 - Distribuição setorial do consumo de óleo diesel no Brasil em 2010 ..... 24

Tabela 2.9 - Importações de óleo diesel no Brasil de 2003 a 2010 ..... 25

Tabela 2.10 - Participação dos diferentes tipos de veículos na emissão de poluentes provenientes dos tubos de escapamento na Região Metropolitana de São Paulo em 2008 ..... 25

Tabela 3.1 - Especificação do óleo diesel de uso rodoviário no Brasil ..... 35

Tabela 3.2 – Especificação do biodiesel puro no Brasil ..... 37

Tabela 3.3 - Variação na emissão de poluentes atmosféricos para diferentes misturas de biodiesel e óleo diesel ..... 44

Tabela 3.4 - Custos da poluição que podem ser evitados com o uso do biodiesel no Brasil (R$ milhões / ano) ..... 45

Tabela 3.5 - Perfil de ácidos graxos dos principais óleos e gorduras utilizados para a produção de biodiesel (%) ..... 54

Tabela 3.6 – Massas molares dos reagentes e produtos da reação de transesterificação (g/mol) ..... 60

Tabela 4.1 - Resultado dos leilões públicos de aquisições de biodiesel realizados pela ANP ..... 73

Tabela 4.2 - Unidades de produção de biodiesel autorizadas a operar no Brasil ..... 74

Tabela 4.3 - Capacidade anual de produção de biodiesel autorizada pela ANP no Brasil ($m^3$/ano) ..... 75

Tabela 4.4 - Unidades de produção de biodiesel detentoras do Selo Combustível Social ..... 77

Tabela 4.5 - Número de estabelecimentos de agricultura familiar participantes do PNPB..... 79

Tabela 4.6 - Aquisições de matérias primas oriundas da agricultura familiar (Milhões de R$) ..... 79

Tabela 4.7 - Participação percentual das diferentes matérias primas na produção de biodiesel no Brasil em 2010 ..... 81

Tabela 4.8 - Tributos incidentes sobre o biodiesel de acordo com o tipo e origem da matéria prima (R$/$m^3$) ..... 85

Tabela 4.9 - Custo de produção e custo de oportunidade dos óleos vegetais de mamona, soja e palma ..... 86

**SUMÁRIO**


**1 INTRODUÇÃO ..... 14**

**2 SITUAÇÃO ATUAL DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS NO MUNDO E NO BRASIL ..... 19**

**3 BIODIESEL COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA AO ÓLEO DIESEL ..... 27**
**3.1 Histórico do uso de óleos vegetais e de seus derivados como combustível diesel ..... 27**
**3.2 Comparação dos aspectos técnicos e ambientais do biodiesel com os do óleo diesel ..... 31**
3.2.1 Combustibilidade ..... 39
3.2.2 Impactos ambientais das emissões dos motores ..... 43
3.2.3 Compatibilidade ao uso ..... 47
3.2.4 Compatibilidade ao manuseio ..... 49
**3.3 Matérias primas disponíveis para a produção de biodiesel ..... 51**
3.3.1 Óleos e gorduras ..... 51
3.3.2 Álcool utilizado na reação de transesterificação ..... 55
3.3.3 Catalisador ..... 58
**3.4 Processo de produção do biodiesel ..... 59**
3.4.1 A química da reação de transesterificação ..... 59
3.4.2 Processo de produção industrial ..... 65

**4 O PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL 69**
**4.1 Inserção do biodiesel na matriz energética ..... 71**
**4.2 Selo Combustível Social ..... 76**
**4.3 Regime tributário ..... 83**
**4.4 Custo de oportunidade dos óleos vegetais ..... 86**

**5 ÓLEOS RESIDUAIS DE FRITURA COMO MATÉRIA PRIMA COMPLEMENTAR PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL 88**
**5.1 Benefícios da revalorização de rejeitos para produção de biocombustíveis nos grandes centros urbanos ..... 88**
**5.2 Caracterização dos óleos residuais de fritura ..... 89**
**5.3 Produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura ..... 94**
**5.4 Disponibilidade dos óleos e gorduras residuais de fritura ..... 101**

**6 CONCLUSÕES ..... 106**

**REFERÊNCIAS ..... 109**

# 1 INTRODUÇÃO

Há mais de duas décadas, no ano de 1987, o relatório desenvolvido pela *World Commission on Environment and Development* (WCED), intitulado *Our Common Future* e também conhecido relatório Brundtland, concluía que o desenvolvimento sustentável é aquele capaz de atender às necessidades básicas do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras também atenderem às suas necessidades (WCED, 1987).

Em suas avaliações referentes à energia, o relatório Brundtland já denunciava a incompatibilidade entre o uso intensivo de combustíveis fósseis e o desenvolvimento sustentável, apontando que o futuro do desenvolvimento da humanidade dependeria da sua capacidade de obter fontes de energia que fossem ao mesmo tempo renováveis, abundantes o suficiente para suprir a demanda energética de uma população em expansão, seguras do ponto de vista da saúde pública e dos danos que podem ser provocados ao meio ambiente em caso de acidentes, e não emissoras de gases de efeito estufa na atmosfera (WCED, 1987).

Atualmente, mais de duas décadas depois dessas constatações, a análise do cenário energético mundial indica que ainda vivemos em uma situação de elevada dependência dos combustíveis fósseis. De acordo com dados divulgados pela *International Energy Agency* (IEA), em 2009 os combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural) representaram 80,9% da oferta de energia primária no mundo, sendo que o carvão mineral contribuiu com 27,2%, o gás natural com 20,9% e o petróleo com 32,8% (IEA, 2011).

Os combustíveis fósseis são recursos energéticos não renováveis, e que, portanto, tendem a se esgotar com o passar tempo. Há estudos prevendo que, mantidas as taxas atuais de produção e consumo, as reservas de petróleo não irão durar por mais do que algumas décadas. Ademais, o uso intensivo de combustíveis fósseis está associado a diversos impactos ambientais, como a poluição do ar nos grandes centros urbanos, responsável por centenas de milhares de mortes por problemas respiratórios, cardiovasculares e câncer, e as mudanças climáticas, que atualmente representam a principal ameaça à existência da espécie humana sobre a Terra. (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Verifica-se, portanto, a necessidade da substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia que sejam renováveis e ambientalmente mais limpas, tanto no aspecto das emissões de gases de efeito estufa como no aspecto das emissões de poluentes atmosféricos.

Diante das várias alternativas existentes para a substituição dos combustíveis fósseis por alternativas energéticas mais limpas, o setor de transportes aparece como um gargalo estrutural. Segundo dados da *International Energy Agency*, no ano de 2009, aproximadamente 94% da energia consumida mundialmente no setor de transportes foi proveniente de derivados de petróleo (IEA, 2011), e estima-se que o setor de transportes será responsável por cerca de 97% do crescimento da demanda mundial de energia primária proveniente do petróleo previsto para ocorrer até 2030 (IEA, 2009).

Mesmo no Brasil, país notável pelo uso de fontes renováveis de energia, e no qual há uma participação expressiva do etanol na matriz energética do setor de transportes, esse setor ainda depende fundamentalmente do consumo de derivados de petróleo, particularmente do óleo diesel, combustível tradicionalmente utilizado para movimentar veículos pesados e de carga.

O óleo diesel brasileiro ainda um combustível muito poluente e de má qualidade quando comparado com os parâmetros internacionais, visto que possui elevados teores de enxofre em sua composição. Ademais, o Brasil não é autossuficiente na produção de óleo diesel, e depende de importações para atender à demanda interna desse combustível.

Nesse contexto, a utilização do biodiesel como substituto parcial do óleo diesel é uma alternativa que merece a atenção das políticas energética e ambiental do país. O biodiesel é um combustível renovável e isento de enxofre em sua composição, que pode ser utilizado nos motores Diesel em misturas com o óleo diesel mineral sem a necessidade de adaptações nos motores, reduzindo sensivelmente a emissão de poluentes atmosféricos nos grandes centros urbanos (PARENTE, 2003).

A ideia de substituição parcial do óleo diesel por biodiesel não é nova no Brasil. Paralelamente ao Proálcool, que pode ser considerado o programa de biocombustíveis mais bem sucedido do mundo, o Brasil chegou a desenvolver nas décadas de 1970 e de 1980 alguns programas voltados a estudar e viabilizar a substituição do óleo diesel por biodiesel, tais como o Proóleo, o Proveg e o Dendiesel. Todavia, apesar de constatada a viabilidade técnica do biodiesel como substituto direto do óleo diesel, o seu elevado custo de produção frente ao diesel de petróleo impedia o seu uso em escala comercial, e na década de 1990 estes programas foram abandonados por motivos de viabilidade econômica (MACEDO; NOGUEIRA, 2004).

Em 2004, foi lançado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), e apesar de até o momento esse programa apresentar melhores resultados do que os seus antecessores das décadas de 1970 e 1980, o mesmo problema fundamental ainda ameaça a sua sustentabilidade futura: a viabilidade econômica da produção e da utilização do biodiesel em grande escala sem a necessidade de grandes subsídios e/ou isenções fiscais.

Esse problema ocorre principalmente devido ao fato de que o custo de oportunidade dos óleos vegetais, a principal matéria prima utilizada na produção de biodiesel, é muito elevado para permitir a sua competitividade no mercado de combustíveis automotivos. Os segmentos de mercado alimentício, cosmético, farmacêutico e químico, estão dispostos a pagar pelos óleos vegetais um preço mais elevado do que o mercado de combustíveis se propõe a pagar por um substituto do óleo diesel. Nesse sentido, existe interesse na obtenção de matérias primas graxas a partir de rejeitos como óleo de fritura usado, gorduras animais e até mesmo esgoto urbano e águas servidas, com o objetivo de reduzir o custo de produção do biodiesel (MACEDO; NOGUEIRA, 2004). O uso de gordura animal já é realidade com várias empresas produtoras que já comercializam este tipo de biodiesel

Os óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura industrial, comercial e residencial representam uma matéria prima gerada diariamente nos grandes centros urbanos, e apesar de não estarem disponíveis em grande escala, tendo em vista a magnitude do consumo de óleo diesel no país podem ser utilizados para complementar a produção de biodiesel nessas regiões.

O aproveitamento dos óleos residuais de fritura para a produção de biodiesel se apresenta uma solução de múltiplos benefícios, contribuindo tanto para a revalorização de um resíduo que, não sendo tratado adequadamente, acaba por poluir o meio ambiente ou provocar entupimentos na tubulação de esgotos, como também para a melhoria da qualidade do ar nas grandes cidades através da substituição do óleo diesel por um combustível renovável e mais limpo.

Existem, dessa forma, benefícios ambientais e econômicos que podem ser alcançados através do aproveitamento dos óleos residuais provenientes de processos de fritura para a produção de biodiesel nos grandes centros metropolitanos do Brasil.

A rota tecnológica predominantemente utilizada para a produção de biodiesel no Brasil e no mundo é o processo de transesterificação, que consiste na reação de uma matéria prima rica em triacilgliceróis (óleos vegetais, gorduras animais ou óleos e gorduras residuais) com um álcool de cadeia carbônica curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido, alcalino ou enzimático), tendo como produto principal o biodiesel (ésteres dos ácidos graxos componentes da matéria prima) e a glicerina (glicerol) como coproduto do processo (PARENTE, 2003).

Apesar de o Brasil produzir etanol em grande escala a partir de insumos renováveis e através de processos eficientes e sustentáveis, praticamente todo o biodiesel produzido em escala comercial no país utiliza metanol como insumo para o processo de transesterificação, uma vez que o metanol é o álcool que torna o processo mais simples, mais eficiente e menos dispendioso. Todavia, o metanol é um álcool produzido predominantemente a partir de insumos de origem fóssil, é mais tóxico do que o etanol e é um álcool do qual o país depende de importações (PARENTE; BRANCO, 2003; MACEDO; NOGUEIRA, 2004; CARRAMENHA, 2007).

Dessa forma, a possibilidade de utilizar o etanol na produção de biodiesel é particularmente interessante para o Brasil, visto que o etanol é um insumo renovável, menos agressivo ambientalmente do que o metanol, e produzido no o país em grandes quantidades através de processos eficientes e sustentáveis (MACEDO; NOGUEIRA, 2004).

Nesse contexto, o objetivo geral desta dissertação é realizar um estudo acerca da viabilidade técnica e dos aspectos ambientais do biodiesel etílico derivado de óleos residuais provenientes de processos de fritura como combustível alternativo para substituir parte do óleo diesel consumido nos grandes centros urbanos do Brasil, no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).

Como objetivos específicos, pretende-se analisar os aspectos técnicos que permitem caracterizar o biodiesel como um combustível adequado para substituir parcialmente o óleo diesel de petróleo utilizado no setor de transportes e reduzir a poluição do ar nos grandes centros urbanos, apresentar o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e analisar os seus principais resultados e dificuldades, e discutir o uso de óleos residuais de fritura e etanol como insumos para a produção de biodiesel no Brasil.

No Capítulo 2, é apresentada a situação atual do uso de combustíveis fósseis, particularmente dos derivados petróleo, no mundo e no Brasil, evidenciando os principais problemas relacionados ao seu uso intensivo como fonte de energia.

No Capítulo 3, são apresentados os aspectos técnicos e ambientais envolvidos na produção e no uso do biodiesel como combustível para substituir parcialmente óleo diesel de petróleo utilizado no setor de transportes.

No Capítulo 4, é apresentado o arcabouço regulatório do Programa Nacional de Produção de Uso do Biodiesel e feita uma análise crítica acerca dos principais resultados alcançados e das principais dificuldades enfrentadas pelo programa até 2010.

No Capitulo 5, é discutida a possibilidade do aproveitamento de óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura como matéria prima para complementar a produção de biodiesel no âmbito do Programa Nacional de Produção de Uso do Biodiesel.

No Capítulo 6, são sintetizadas as conclusões alcançadas pelo trabalho e apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

# 2 SITUAÇÃO ATUAL DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS NO MUNDO E NO BRASIL

A análise do cenário energético mundial indica que vivemos em uma situação de elevada dependência dos combustíveis fósseis como fonte de energia. De acordo com dados divulgados pela *International Energy Agency* (IEA) e apresentados na Tabela 2.1, em 2009 os combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural) representaram 80,9% da oferta de energia primária no mundo, sendo que o carvão mineral contribuiu com 27,2%, o gás natural com 20,9% e o petróleo com 32,8% (IEA, 2011).

Tabela 2.1 - Oferta de energia primária no mundo em 2009

| Fonte | Mtep | % |
|---|---|---|
| Petróleo | 3.985 | 32,8 |
| Carvão mineral e turfa | 3.305 | 27,2 |
| Gás natural | 2.539 | 20,9 |
| Combustíveis renováveis e resíduos | 1.239 | 10,2 |
| Energia hidráulica | 280 | 2,3 |
| Energia nuclear | 705 | 5,8 |
| Outras (solar, eólica, geotérmica, etc.) | 97 | 0,8 |
| Total | 12.150 | 100 |

Fonte: IEA, 2011

Os combustíveis fósseis são recursos energéticos não renováveis, e que, portanto, tendem a se esgotar com o passar tempo. Há estudos prevendo que mantidas as taxas atuais de produção e consumo, as suas reservas não irão durar por mais do que algumas décadas. Apesar de ainda existirem novas reservas a serem descobertas e exploradas, o custo da exploração dessas reservas tende a aumentar à medida em estas se tornam cada vez menos acessíveis e exigem tecnologias cada vez mais sofisticadas de exploração (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Segundo estatísticas da *British Petroleum*, apresentadas na Tabela 2.2, mantendo-se o ritmo de exploração anual observado no ano de 2009, as reservas provadas de petróleo ao final daquele ano seriam suficientes para garantir a produção por 43 anos, as de gás natural por 63 anos, e as de carvão mineral por 119 anos (BP, 2010).

Tabela 2.2 - Reservas mundiais de combustíveis fósseis em 2009

| | Reservas provadas (Gtep) | Extração anual (Gtep) | Duração estimada (anos) |
|---|---|---|---|
| Petróleo | 182 | 3,8 | 48 |
| Gás natural | 169 | 2,7 | 63 |
| Carvão mineral | 406 | 3,4 | 119 |

Fonte: BP, 2010

As reservas mundiais de combustíveis fósseis, em especial as reservas de petróleo, estão distribuídas de forma extremamente desigual ao redor do globo terrestre, concentrando-se em regiões geopoliticamente instáveis e que frequentemente estão envolvidas em guerras e conflitos. As estatísticas da *British Petroleum*, apresentadas na Tabela 2.3, apontam que cerca de 57% das reservas provadas de petróleo e 41% das reservas provadas de gás natural ao final do ano de 2009 estavam situadas na região do Oriente Médio (BP, 2010).

Tabela 2.3 - Concentração geográfica das reservas mundiais de combustíveis fósseis em 2009

| | Petróleo | Gás natural | Carvão mineral |
|---|---|---|---|
| América do Norte | 5,5% | 4,9% | 29,8% |
| Américas Central e do Sul | 14,9% | 4,3% | 1,8% |
| Europa e Eurásia | 10,3% | 33,7% | 33,0% |
| Oriente Médio | 56,6% | 40,6% | 0,2% |
| África | 9,5% | 7,8% | 3,8% |
| Ásia do Pacífico | 3,2% | 8,7% | 31,4% |
| Total | 100,0% | 100,0% | 100,0% |

Fonte: BP, 2010

Além da esgotabilidade e da geopolítica instável dos combustíveis fósseis, o seu uso intensivo está associado a diversos impactos ambientais. Aliás, provavelmente a substituição dos combustíveis fósseis pelos renováveis será necessária muito mais pelos impactos ambientais do que pela falta de oferta do mesmo (GOLDEMBERG, 1998).

Segundo os relatórios publicados pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), já é possível comprovar com um grande grau de certeza científica a existência de um aquecimento global de origem antrópica causado pelo aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, sobretudo o dióxido de carbono ($CO_2$). Também é possível

comprovar que a queima intensiva de combustíveis fósseis é a atividade que mais contribuiu com o agravamento desse fenômeno (IPCC, 2007; 2011).

De acordo com as previsões feitas pelo IPCC, se não houver uma reversão do quadro atual de concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, até o ano de 2100 o aumento da temperatura média da superfície terrestre pode ultrapassar os 3°C. Isso provocaria efeitos catastróficos, como a elevação de mais de 0,5m no nível do mar, a mudança do regime de chuvas e do balanço hídrico das diversas regiões do planeta, a perda de parte considerável da biodiversidade terrestre e aquática, e uma situação de colapso econômico e social generalizado (IPCC, 2007).

Além de ser a principal fonte de emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, a queima intensiva de combustíveis fósseis é também a maior fonte de emissão de poluentes atmosféricos nos grandes centros urbanos.

De acordo com dados divulgados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb), apresentados na Tabela 2.4, na Região Metropolitana de São Paulo os tubos de escapamento dos veículos foram responsáveis por 97,52% das emissões de monóxido de carbono (CO), 48,53% das emissões de hidrocarbonetos (HC), 96,19% das emissões de óxidos de nitrogênio ($NO_x$), 32,94% das emissões de óxidos de enxofre ($SO_x$) e 40% das emissões de material particulado (MP) observadas na região no ano de 2008 (CETESB, 2009).

Tabela 2.4 - Participação das fontes emissoras de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo em 2008

| | CO (%) | HC (%) | $NO_x$ (%) | $SO_x$ (%) | MP (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Tubos de escapamento | 97,52 | 48,53 | 96,19 | 32,94 | 40,00 |
| Cárter e evaporativa | 0,00 | 44,17 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Transferência de combustíveis | 0,00 | 4,19 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Processos industriais | 2,48 | 3,11 | 3,81 | 67,06 | 10,00 |
| Ressuspensão de partículas | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 25,00 |
| Aerossóis secundários | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 25,00 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Fonte: CETESB, 2009

Os estudos científicos indicam a existência de uma forte correlação positiva entre a concentração de poluentes atmosféricos no município de São Paulo e a incidência de óbitos e morbidades provocadas por doenças cardiovasculares e respiratórias, sobretudo na população de crianças e de idosos.

Segundo Miraglia (2002), conforme os dados apresentados na Tabela 2.5, a mortalidade média infantil (até 05 anos de idade) no município de São Paulo, no ano de 1991, por doenças respiratórias que podem ser associadas à poluição atmosférica, foi de cerca de 3 óbitos diários, o que representou 36% do total de óbitos nessa faixa etária. Já a mortalidade média de idosos (acima de 65 anos de idade) no município de São Paulo, no ano de 1994, por doenças respiratórias e cardiovasculares que podem ser associadas à poluição atmosférica, foi de cerca de 23 óbitos diários, representando 47% dos óbitos totais de idosos.

Tabela 2.5 - Mortalidade associada à poluição atmosférica no município de São Paulo em 1991 (crianças) e 1994 (idosos)

| | Média diária de óbitos | Participação na mortalidade total da faixa etária |
|---|---|---|
| Doenças respiratórias (crianças) | 2,96 | 36,2% |
| Doenças respiratórias (idosos) | 12,84 | 18,6% |
| Doenças cardiovasculares (idosos) | 10,67 | 15,0% |
| Doenças cardiovasculares (idosos) | 22,96 | 32,3% |

Fonte: MIRAGLIA, 2002.

Verifica-se, portanto, a necessidade da substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia que sejam renováveis, com oferta garantida do ponto de vista geopolítico, e ambientalmente mais limpas, tanto no aspecto das emissões de gases de efeito estufa como no aspecto das emissões de poluentes atmosféricos.

Diante das várias alternativas existentes para a substituição dos combustíveis fósseis por alternativas energéticas mais limpas, o setor de transportes aparece como um gargalo estrutural. Segundo dados da *International Energy Agency*, apresentados na Tabela 2.6, no ano de 2009 aproximadamente 94% da energia consumida mundialmente no setor de transportes foi proveniente de derivados de petróleo (IEA, 2011)

Tabela 2.6 – Composição do consumo de energia pelo setor de transportes mundial em 2009

| | $10^6$ tep | % |
|---|---|---|
| Derivados de petróleo | 2.136 | 93,5 |
| Gás natural | 70 | 3,1 |
| Biocombustíveis | 51 | 2,2 |
| Outros | 27 | 1,2 |
| Total | 2.284 | 100 |

Fonte: IEA, 2011

Estima-se ainda que o setor de transportes será responsável por cerca de 97% do crescimento da demanda mundial de energia primária proveniente do petróleo previsto para ocorrer até 2030 (IEA, 2009).

Mesmo no Brasil, país notável pelo uso de fontes renováveis de energia, e no qual há uma participação expressiva do etanol na matriz energética do setor de transportes, esse setor ainda depende fundamentalmente do consumo de derivados de petróleo, sobretudo do óleo diesel, combustível tradicionalmente utilizado para movimentar veículos pesados e de carga. De acordo com dados do Balanço Energético Nacional, apresentados na Tabela 2.7, no ano de 2010 o óleo diesel foi responsável pelo fornecimento de 48,6% de toda a energia consumida pelo setor de transportes brasileiro, incluindo o transporte rodoviário, ferroviário, hidroviário e aéreo (EPE, 2011).

Tabela 2.7 - Composição do consumo de energia pelo setor de transportes no Brasil em 2010

| | $10^3$ tep | % |
|---|---|---|
| Óleo diesel | 33.756 | 48,6 |
| Gasolina automotiva | 17.525 | 25,2 |
| Etanol hidratado | 8.243 | 11,9 |
| Etanol anidro | 3.790 | 5,5 |
| Querosene de aviação | 3.188 | 4,6 |
| Gás natural | 1.767 | 2,5 |
| Óleo combustível | 966 | 1,4 |
| Eletricidade | 143 | 0,2 |
| Gasolina de aviação | 53 | 0,1 |
| Total | 69.430 | 100 |

Fonte: EPE, 2011

Os dados do Balanço Energético Nacional indicam ainda que 82,1% de todo o volume de óleo diesel consumido no país em 2010 foi destinado ao setor de transportes, conforme apresentado na Tabela 2.8 (EPE, 2011).

Tabela 2.8 - Distribuição setorial do consumo de óleo diesel no Brasil em 2010

| | $10^3$ m³ | % |
|---|---|---|
| Transportes | 39.807 | 82,1 |
| Agropecuário | 6.807 | 14,0 |
| Energético | 1.071 | 2,2 |
| Industrial | 766 | 1,6 |
| Comercial | 42 | 0,1 |
| Público | 14 | 0,0 |
| Total | 48.507 | 100,0 |

Fonte: EPE, 2011

Essa situação de dependência energética do óleo diesel observada no setor de transportes brasileiro não é desejável do ponto de vista estratégico e nem ambiental, uma vez que se trata de um combustível não renovável, altamente poluente, e do qual o país depende de importações.

Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), apresentados na Tabela 2.9, em 2010 o Brasil importou 9 bilhões de litros de óleo diesel (21,7% do consumo total), o que representou um dispêndio de 5,1 bilhões de dólares para a balança comercial brasileira. No ano de 2008, ano em que foi observado um choque de alta atípico nos preços internacionais do petróleo, o dispêndio com a importação de óleo diesel também foi da ordem de 5,1 bilhões de dólares, apesar de o volume importado em 2008 ter sido 35% menor do que volume importado em 2010 (ANP, 2011a; EPE, 2011).

Tabela 2.9 - Importações de óleo diesel no Brasil de 2003 a 2010

| | Importação ($10^3$ m³) | Dispêndio ($10^6$ US$ FOB) | Parcela do consumo (%) |
|---|---|---|---|
| 2003 | 3.818 | 792 | 10,8 |
| 2004 | 2.695 | 827 | 6,9 |
| 2005 | 2.371 | 1.020 | 6,2 |
| 2006 | 3.545 | 1.747 | 9,2 |
| 2007 | 5.099 | 3.020 | 13,0 |
| 2008 | 5.829 | 5.141 | 14,2 |
| 2009 | 3.515 | 1.672 | 8,3 |
| 2010 | 9.007 | 5.131 | 21,7 |

Fonte: ANP, 2011a; EPE, 2011

Com relação à poluição do ar, de acordo com os dados da Cetesb referentes à poluição atmosférica na Região Metropolitana do Estado de São Paulo, apresentados na Tabela 2.10, as emissões provenientes da queima de óleo diesel pelos veículos pesados que trafegam pela região são as mais significativas. Apesar de os veículos movidos a óleo diesel terem representado apenas 5,4% do número total de veículos que compunham a frota da região no ano de 2008, os tubos de escapamento dos veículos ciclo diesel foram responsáveis pela emissão de 82% dos óxidos de nitrogênio ($NO_x$), 49% dos óxidos de enxofre ($SO_x$) e 71% do material particulado emitidos na região por todos os tubos de escapamento naquele ano (CETESB, 2009).

Tabela 2.10 - Participação dos diferentes tipos de veículos na emissão de poluentes provenientes dos tubos de escapamento na Região Metropolitana de São Paulo em 2008

| | Participação | Participação na emissão de poluentes | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | na frota (%) | CO (%) | HC (%) | $NO_x$ (%) | $SO_x$ (%) | MP (%) |
| Veículos ciclo Otto | 81,4 | 56,1 | 48,1 | 16,7 | 45,2 | 22,9 |
| Veículos ciclo Diesel | 5,4 | 26,3 | 32,7 | 82,4 | 48,8 | 71,1 |
| Motocicletas | 13,2 | 17,6 | 19,2 | 0,9 | 6,0 | 6,0 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100% | 100 | 100 |

Fonte: CETESB, 2009

A introdução do óleo diesel com teores reduzidos de enxofre é uma estratégia necessária para reduzir o nível de poluição nas grandes regiões metropolitanas. Nos países desenvolvidos, o

teor de enxofre presente no óleo diesel de uso rodoviário varia de 10 a 15 ppm (IFQC, 2011). Em algumas regiões metropolitanas do Brasil, é utilizado o óleo diesel com 50 ppm de enxofre, que deverá ser substituído pelo óleo diesel com 10 ppm de enxofre a partir de 2013 (ANP, 2011c). Entretanto, cerca de 75% do óleo diesel consumido no país ainda possui teor de enxofre de 1.800 ppm, e somente em 2014 será substituído pelo óleo diesel com 500 ppm de enxofre (CETESB, 2009; ANP, 2011c). Esses teores de enxofre são extremamente elevados perante os padrões internacionais, e evidenciam que óleo diesel brasileiro é um combustível de má qualidade e altamente poluente. Desta forma ainda há necessidade de mudanças significativas na qualidade do óleo diesel produzido e consumido no país.

# 3 BIODIESEL COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA AO ÓLEO DIESEL

## 3.1 Histórico do uso de óleos vegetais e de seus derivados como combustível diesel

Embora o interesse pelo uso do biodiesel como combustível alternativo ao óleo diesel de petróleo tenha sido ampliado com as crises energéticas ocorridas na década de 1970 e 1980, e com as preocupações ambientais emergentes na década de 1990, as referências históricas acerca do uso de óleos vegetais e de seus derivados como combustível para os motores Diesel são praticamente tão antigas quanto a própria criação desse tipo de motor (KNOTHE, 2006d).

Os primeiros protótipos de motor Diesel foram desenvolvidos em meados da década de 1890 pelo engenheiro Rudolf Christian Karl Diesel, determinado a desenvolver um motor térmico cuja eficiência na conversão do poder calorífico do combustível em trabalho fosse superior aos pobres 10% alcançados nas máquinas a vapor da época (PAHL, 2005).

Rudolf Diesel descrevia o seu invento como um motor de ignição por compressão, no qual a ignição do combustível não ocorre através de uma centelha, mas sim em função da alta temperatura alcançada através da compressão do ar que ocorre antes da injeção do combustível no interior do cilindro do motor (PAHL, 2005).

Durante a Exposição Mundial de Paris de 1900, a companhia francesa Otto apresentou ao público um pequeno motor Diesel que fora originalmente projetado para operar utilizando petróleo filtrado como combustível, mas que foi abastecido com óleo vegetal de amendoim e funcionou normalmente sem sofrer qualquer modificação técnica. Na ocasião, a ideia de alimentar o motor com óleo de amendoim não surgiu de Rudolf Diesel, mas sim do governo francês, entusiasmado com a possibilidade de que o amendoim, espécie produzida em grandes quantidades nas colônias africanas, pudesse vir a suprir energeticamente as colônias e suas indústrias através de seus próprios recursos, sem a necessidade de importação de carvão ou combustíveis líquidos (KNOTHE, 2006d).

Apesar de originalmente não ter desenvolvido o motor de ignição por compressão para operar especificamente utilizando óleos vegetais, é notório que o próprio Rudolf Diesel demonstrava interesse nesse tipo de combustível, ao afirmar que a possibilidade de os óleos vegetais serem utilizados com facilidade nos motores Diesel parecia ser insignificante naquela época, mas

que no futuro, estes óleos poderiam se tornar fontes de energia tão importantes quanto os óleos minerais e os produtos derivados do alcatrão. Rudolf Diesel defendia ainda a ideia de que o uso de óleos vegetais como combustível poderia auxiliar o desenvolvimento das colônias tropicais, promovendo a autossuficiência em aplicações fundamentais como a geração de energia. Em 1912, Rudolf Diesel já havia conduzido testes bem sucedidos com óleo de amendoim, óleo de mamona, e até mesmo óleos animais, que apresentaram excelentes resultados como combustível de locomotivas (KNOTHE, 2006d)

A Exposição Mundial de Paris de 1900 e os relatos de Rudolf Diesel constituem as primeiras referências históricas conhecidas sobre o uso de óleos vegetais como combustível diesel (KNOTHE, 2006d)

Posteriormente, uma vasta quantidade de artigos científicos sobre o uso combustível de óleos vegetais e gorduras animais foram publicados na literatura especializada sob dois enfoques distintos: o primeiro refere-se ao uso direto de óleos vegetais *in natura* como combustível diesel, e o segundo refere-se à transformação dos óleos vegetais e gorduras animais, mediante técnicas apropriadas, em combustíveis cujas características são semelhantes às do óleo diesel mineral (KNOTHE, 2006d).

Entre a década de 1920 e 1940, estudos conduzidos em diversos países do mundo, inclusive no Brasil, demonstraram a possibilidade do uso direto de uma grande variedade de óleos vegetais como combustível diesel nos motores da época, embora com alguns inconvenientes como a má atomização do combustível pelo sistema de injeção e a formação de depósitos e gomas nos componentes do motor (KNOTHE, 2006d; SÁ FILHO et al, 1979).

Em 1923, Joaquim Bertino Moares de Carvalho apresentou no Clube de Engenharia do Rio de Janeiro uma conferência sobre o uso de óleos vegetais como combustível, e ainda durante a década de 1920, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) conduziu estudos e testes com o uso combustível dos óleos de palma, de caroço de algodão, e de amendoim, sendo essas as primeiras referências históricas conhecidas acerca do uso de óleos vegetais como combustível diesel no Brasil (SÁ FILHO et al, 1979).

Na década de 1940, novamente o INT conduziu testes com o uso combustível dos óleos de oliva, mamona, caroço de algodão e babaçu, que foram testados puros, em misturas binárias de óleo vegetal e óleo diesel, e em misturas ternárias de óleo vegetal, óleo diesel e etanol. Na

ocasião, a adição de etanol nas misturas foi sugerida como forma de contornar os problemas relacionados à má atomização dos óleos vegetais pelo sistema de injeção dos motores (SÁ FILHO et al, 1979).

Durante a Segunda Guerra Mundial, os óleos vegetais foram utilizados como combustível de emergência em diversos países. No Brasil, há relatos de que a exportação de óleo de algodão foi proibida porque este produto poderia ser utilizado para substituir parte das importações de óleo diesel. Na Argentina, o estrangulamento das importações de combustíveis líquidos incentivou a exploração do uso de óleos vegetais como combustível. Na China, combustíveis semelhantes aos derivados de petróleo foram obtidos a partir do craqueamento do óleo de tungue e de outros óleos vegetais. Na Índia, mais de dez tipos de óleos vegetais foram investigados para avaliar a possibilidade de produzir combustíveis localmente. No Japão, há relatos de um navio de guerra que foi abastecido diretamente com óleo de soja refinado (KNOTHE, 2006d).

Apesar de existirem uma série de referências científicas constatando a possibilidade do uso direto de óleos vegetais como combustível nos motores Diesel, é importante ressaltar que ao longo do século XX houve uma grande sinergia entre o desenvolvimento dos motores a combustão interna e o desenvolvimento da indústria petrolífera, de modo que os motores a combustão foram desenvolvidos tecnologicamente para operar utilizando derivados de petróleo como combustível, que por sua vez foram desenvolvidos para atender às características exigidas pelos fabricantes de motores. Dessa forma, há muito tempo os sistemas de injeção e todos os demais componentes do motor Diesel foram criteriosamente otimizados para operar utilizando como combustível o óleo diesel mineral.

A viscosidade cinemática dos óleos vegetais supera em mais de 10 vezes a do óleo diesel mineral, de modo que atualmente o uso direto de óleos vegetais *in natura* em motores especificados tecnicamente para operar com óleo diesel mineral pode provocar sérios danos ao motor. A alta viscosidade dos óleos vegetais impede a sua atomização adequada pelo sistema de injeção, provocando a queima incompleta do combustível na câmara de combustão e favorecendo a formação de depósitos e gomas nos componentes do motor e do sistema de injeção (SÁ FILHO et al, 1979; KNOTHE, 2006d)

Em virtude do problema resultante do uso de óleos vegetais como combustível em motores projetados para operar utilizando um combustível muito menos viscoso, Sá Filho et al (1979)

e Knothe (2006d) apontam que já entre as décadas de 1920 e 1940 também podem ser identificadas no Brasil e no mundo diversas referências científicas a respeito da obtenção combustíveis semelhantes ao óleo diesel derivado de petróleo a partir de processos como o craqueamento, a pirólise e outros métodos de decomposição dos óleos vegetais, com o objetivo de obter um combustível cuja viscosidade é mais próxima à do óleo diesel mineral.

O primeiro relato do combustível que hoje é conhecido como biodiesel tem sua origem na patente belga número 422.877, de 31 de agosto de 1937, registrada em nome do pesquisador Chavanne. A referida patente descreve o uso de ésteres etílicos de óleo de palma obtidos através do processo de transesterificação em meio ácido como combustível análogo ao óleo diesel mineral (KNOTHE, 2006d).

Em 1942 foi publicado um extenso relatório técnico sobre a produção e o uso dos ésteres etílicos de óleo de palma como combustível diesel, descrevendo o que aparentemente foi o primeiro teste de campo com um ônibus urbano movido a biodiesel. Abastecido unicamente com ésteres etílicos de óleo de palma, o ônibus operou de forma satisfatória em uma linha comercial de transporte de passageiros entre Bruxelas e Louvaina durante o verão de 1938 (KNOTHE, 2006d)

Ao final da década de 1970 e início da década de 1980, com o cenário energético mundial abalado pela crise do petróleo, as pesquisas com óleos vegetais para fins combustíveis ganharam novo impulso. Nessa época, o estágio de desenvolvimento tecnológico dos motores Diesel já inviabilizava o uso direto de óleos vegetais sem modificações técnicas significativas nos motores, o que impunha a necessidade de reduzir a viscosidade cinemática dos óleos vegetais para adaptá-los às exigências técnicas dos motores. Apesar de existirem diversas opções tecnológicas para atingir esse objetivo, o processo de transesterificação tornou-se a forma mais comumente utilizada, em função da sua simplicidade e do seu menor custo em comparação com as demais alternativas disponíveis (KNOTHE, 2006d).

O combustível derivado da transesterificação de óleos e gorduras atualmente é denominado biodiesel, e é composto por uma mistura de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, que deve atender a determinadas especificações técnicas para uso como combustível em motores a combustão interna com ignição por compressão (PRENTE, 2003)

Em 1980, em resposta à crise de desabastecimento provocada pelo choque internacional do petróleo, o Brasil criou o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo), que dentre outros objetivos pretendia incentivar a pesquisa tecnológica para a produção de óleos vegetais para fins combustíveis em todas as regiões do país. Inicialmente o programa propunha uma mistura, em volume, de 30% de biodiesel ao óleo diesel mineral, buscando a substituição total no longo prazo (MACEDO; NOGUEIRA, 2004).

Paralelamente, também foi criado no Brasil, no início da década de 1980, o Programa de óleos Vegetais (OVEG), cuja finalidade específica era avaliar a viabilidade técnica do uso do biodiesel em motores Diesel. Durante o programa, foram avaliados os resultados obtidos em testes com veículos que rodaram mais de um milhão de quilômetros utilizando como combustível o biodiesel puro (B100) e em misturas de 30% em volume em relação ao diesel mineral (B30). Os resultados constataram a viabilidade técnica do uso do biodiesel como combustível para os motores Diesel, por não exigir grandes adaptações nos motores e por apresentar alto rendimento energético (MACEDO; NOGUEIRA, 2004).

Apesar de constatada a viabilidade técnica do uso do biodiesel, o elevado custo de produção perante o óleo diesel mineral, decorrente do alto preço dos óleos vegetais, inviabilizava economicamente o seu uso em escala nacional, e com a queda nos preços internacionais do petróleo observada a partir de 1985, os programas brasileiros de biodiesel foram sendo progressivamente abandonados (MACEDO; NOGUEIRA, 2004).

## 3.2 Comparação dos aspectos técnicos e ambientais do biodiesel com os do óleo diesel

Esta seção tem o objetivo de analisar os aspectos técnicos, em particular o uso do biodiesel para substituir parcialmente o óleo diesel mineral utilizado nos motores automotivos sem a necessidade de adaptação dos motores, bem como os ganhos ambientais, que se mostram significativos. São apresentados os princípios básicos de funcionamento do motor Diesel e as propriedades exigidas de um combustível diesel, comparando-se, sempre que possível, o biodiesel com o óleo diesel mineral.

O motor a combustão interna é a principal tecnologia atualmente adotada para a geração de força motriz automotiva. Existem dois tipos de motor a combustão interna, o motor ciclo Otto

e o motor ciclo Diesel, sendo que a principal diferença entre eles reside na forma como o combustível utilizado entra em ignição para prover energia ao motor.

Nos motores ciclo Otto, o combustível é dosado em proporções estequiométricas com o ar, formando uma mistura explosiva que é injetada no interior dos cilindros, comprimida e que entra em ignição através de uma centelha produzida pelos eletrodos de uma vela. Nos motores ciclo Diesel, inicialmente apenas o ar é admitido no interior dos cilindros do motor, e este é comprimido a taxas muito superiores àquelas observadas nos motores ciclo Otto, atingindo elevadas condições de temperatura e pressão. O combustível é então finamente pulverizado em alta velocidade no interior do cilindro através do sistema de injeção e, ao entrar em contato com o ar em elevada temperatura, vaporiza-se rapidamente e entra em processo de autoignição através de reações químicas espontâneas (VAN GERPEN, 2006)

No Brasil, o motor ciclo Otto, ou motor de ignição por centelha, é a tecnologia tradicionalmente adotada para movimentar veículos leves como motocicletas e carros de passeio, e o motor ciclo Diesel, ou motor de ignição por compressão, é a tecnologia predominantemente utilizada para movimentar veículos pesados e de carga, como ônibus e caminhões. No país, o uso de veículos leves movidos a diesel é proibido, e o óleo diesel tem elevados subsídios para ser usado com fins sociais de transporte coletivo e de carga.

O combustível convencionalmente utilizado nos motores ciclo Otto é a gasolina, uma fração leve de hidrocarbonetos obtida a partir do processo de refinação do petróleo. No Brasil, além da gasolina, o etanol também é utilizado em grande escala como combustível nos veículos equipados com motores ciclo Otto, em misturas com a gasolina (etanol anidro) ou como combustível puro (etanol hidratado). Já o combustível convencionalmente utilizado nos motores Diesel automotivos é o óleo diesel, uma fração intermediária de hidrocarbonetos que também é obtida a partir do processo de refinação do petróleo.

Inicialmente, o sucesso histórico do motor Diesel pode ser atribuído em grande parte à sua capacidade de utilizar como combustível uma fração do petróleo que anteriormente era considerada um resíduo do processo de produção da gasolina. Entretanto, com o passar do tempo, a durabilidade, a robustez e a eficiência no consumo de combustível tornaram-se decisivos para o sucesso do motor Diesel, que há décadas é a tecnologia preferencialmente utilizada para prover força motriz em aplicações pesadas na agricultura, na construção civil, no transporte de cargas e no transporte público de passageiros (VAN GERPEN, 2006).

Os motores de ciclo Diesel utilizam cerca de 30% a 60% menos combustível do que os motores de ciclo Otto de potência similar, produzem mais torque e potência em baixas rotações, possuem vida útil maior, e exigem menos manutenção do que os motores Otto. Além disso, com o uso de tecnologias modernas de injeção, filtros de particulados e catalisadores, os motores Diesel são silenciosos e emitem pouca ou nenhuma fumaça pelo tubo de escapamento (KEMP, 2006). Entretanto, o fato de que no Brasil o óleo diesel ainda tem elevado teor de enxofre (apenas agora a Petrobrás está inserindo o diesel de 50 ppm, e mesmo assim apenas em algumas regiões metropolitanas), o óleo diesel ainda é responsável por grande parte da emissão de poluentes nas grandes cidades brasileiras (CETESB, 2009)

Os motores Diesel modernos são projetados para operar utilizando como combustível o óleo diesel, um combustível formado por uma mistura de hidrocarbonetos derivados do processo de refinação do petróleo e que atende a determinados critérios de especificação para garantir o adequado funcionamento dos motores (VAN GERPEN, 2006; KEMP, 2003).

No Brasil a especificação do óleo diesel para uso rodoviário é determinada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). De acordo com a Resolução ANP n° 65, de 09/12/2011, o óleo diesel de uso rodoviário pode ser classificado como (ANP, 2011c):

-. Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel;

- Óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

De acordo com o seu teor máximo de enxofre, os óleos diesel A e B recebem as seguintes nomenclaturas (ANP, 2011c):

- Óleo diesel A S10 e B S10: possuem teor máximo de enxofre de 10 mg/kg

- Óleo diesel A S50 e B S50: possuem teor máximo de enxofre de 50 mg/kg (atualmente são produzidos e distribuídos em pequena escala no país);

- Óleo diesel A S500 e B S500: possuem teor máximo de enxofre de 500 mg/kg;

- Óleo diesel A S1800 e B S1800: possuem teor máximo de enxofre de 1800 mg/kg.

A introdução do óleo diesel com teores reduzidos de enxofre é uma estratégia fundamental para reduzir o nível de poluição nas grandes regiões metropolitanas, uma vez que os produtos resultantes da combustão do enxofre são muito nocivos à saúde humana e provocam a formação de chuva ácida.

Está previsto que a partir de janeiro de 2013, o óleo diesel S50, com 50 ppm de enxofre, que é utilizado em algumas regiões metropolitanas do país, seja integralmente substituído pelo óleo diesel S10, com 10 ppm de enxofre em sua composição. A partir de janeiro de 2014, o óleo diesel S1800, com 1.800 ppm de enxofre, que representa cerca de 75% do óleo diesel consumido no Brasil, não deverá ser mais comercializado, sendo integralmente substituído pelo óleo diesel S500, com 500 ppm de enxofre (CETESB, 2009; ANP, 2011c). Observa-se, portanto, que o país ainda continuará usando o óleo diesel S500, que possui elevado teor de enxofre em sua composição.

Na Tabela 3.1 são apresentadas as especificações determinadas pela ANP para os diferentes tipos de óleo diesel de uso rodoviário, conforme a Resolução ANP n° 65, de 09/12/2011.

Tabela 3.1 - Especificação do óleo diesel de uso rodoviário no Brasil

| | | Óleo diesel tipo A e óleo diesel tipo B | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Característica (1) | | S10 | S50 (2) | S500 | S1800 (3) |
| Aspecto | - | Límpido e isento de impurezas | Límpido e isento de impurezas | Límpido e isento de impurezas | Límpido e isento de impurezas |
| Cor | - | (4) | (4) | (5) (6) | (5) (6) |
| Cor ASTM, máx. | - | 3,0 (7) | 3,0 (7) | 3,0 (7) | 3,0 (7) |
| Teor de biodiesel (8) | % volume | (9) | (9) | (9) | (9) |
| Enxofre total, máx. | mg/kg | 10 | 50 | 500 | 1800 |
| Massa específica a 20ºC | kg/m³ | 820 a 850 (10) | 820 a 850 (10) | 820 a 865 | 820 a 880 |
| Ponto de fulgor, mín. | ºC | 38 | 38 | 38 | 38 |
| Viscosidade a 40ºC | mm²/s | 2,0 a 4,5 | 2,0 a 5,0 | 2,0 a 5,1 | 2,0 a 5,2 |
| Destilação | | | | | |
| 10% vol., recuperados | ºC | 180 (mín) | Anotar | Anotar | Anotar |
| 50% vol., recuperados | ºC | 245 a 295 | 245 a 310 | 245 a 310 | 245 a 310 |
| 85% vol., recuperados, máx. | ºC | - | - | 360 | 370 |
| 90% vol., recuperados | ºC | - | 360 (máx.) | Anotar | Anotar |
| 95% vol., recuperados, máx | ºC | 370 | - | - | - |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | ºC | (11) | (11) | (11) | (11) |
| Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín. | - | 48 | 46 | 42 (12) | 42 (12) |
| Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx. | % massa | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Cinzas, máx. | % massa | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC, máx | - | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Água (13) | mg/kg | 200 (máx.) | Anotar | - | - |
| Contaminação total (13) | mg/kg | 24 (máx.) | Anotar | - | - |
| Água e sedimentos, máx. (14) | % volume | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (15) | % massa | 11 (máx.) | Anotar | - | - |
| Estabilidade à oxidação (15) | mg/100ml | 2,5 (máx.) | Anotar | - | - |
| Índice de neutralização | mg KOH/g | Anotar | Anotar | - | - |
| Lubricidade, máx. | µm | (16) | (16) | (16) | - |
| Condutividade elétrica, mín. (17) | pS/m | 25 | 25 | - | - |

Notas:

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para o óleo diesel obtido de processos diversos de refino de petróleo e centrais de matérias-primas petroquímicas ou nos termos a que se refere o § 1º do art. 1º desta Resolução.

(2) A partir de 1º de janeiro de 2013, os óleos diesel A S50 e B S50 deixarão de ser comercializados e serão substituídos integralmente pelos óleos diesel A S10 e B S10, respectivamente.

(3) A partir de 1º de janeiro de 2014, os óleos diesel A S1800 e B S1800 deixarão de ser comercializados como óleos diesel de uso rodoviário.

(4) Coloração entre o incolor e o amarelado, podendo o tipo B apresentar-se ligeiramente alterado para as tonalidades marrom e alaranjada.

(5) Conforme disposto no art. 11, da presente Resolução, deverão ser observados os seguintes limites:

a) até 30 de junho de 2012, os indicados na nota (4) para o óleo diesel S500 e "vermelho" para o óleo diesel S1800;

b) a partir de 1º de julho de 2012, "vermelho" para o óleo diesel S500 e os indicados na nota (4) para o óleo diesel S1800.

(6) O corante vermelho deve ser adicionado de forma tal que seu teor na mistura seja de 20 mg/l.

(7) Limite requerido antes da adição do corante.

(8) Aplicável apenas para o óleo diesel B.

(9) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de ± 0,5 % volume.

(10) Será admitida a faixa de 820 a 853 kg/m3 para o óleo diesel B.

(11) Limites conforme estado e época do ano

(12) Alternativamente, fica permitida a determinação do índice de cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D4737), para os óleos diesel A S500 e A S1800, quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com limite mínimo de 45. No caso de não conformidade, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. O produtor e o importador deverão informar no Certificado da Qualidade a presença de aditivo melhorador de cetano, nos casos em que tal aditivo for utilizado. Ressalta-se que o índice de cetano não traduz a qualidade de ignição do óleo diesel contendo biodiesel e/ou aditivo melhorador de cetano.

(13) Aplicável na produção e na importação.

(14) Aplicável na importação, antes da liberação do produto para comercialização.

(15) Os resultados da estabilidade à oxidação e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos poderão ser encaminhados ao distribuidor até 48 h após a comercialização do produto de modo a garantir o fluxo adequado do abastecimento.

(16) Poderá ser determinada pelos métodos ISO 12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460 µm e 520 µm, respectivamente. A medição da lubricidade poderá ser realizada após a adição do biodiesel, no teor estabelecido na legislação vigente.

(17) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/bombeio do combustível pelo produtor e distribuidor.

Fonte: ANP, 2011c

A especificação do biodiesel puro (B100),que é adicionado na proporção de 5% (em volume) ao óleo diesel de uso automotivo desde de 1° de janeiro de 2010, também é determinada pela ANP. De acordo com a Resolução ANP n° 14, de 11/05/2012, o biodiesel é definido como um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012” (ANP, 2012). As especificações determinadas pela ANP através do Regulamento Técnico nº 4/2012 estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Especificação do biodiesel puro no Brasil

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE | MÉTODOS | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | ABNT | ASTM D | EN/ISO |
| Aspecto | | LII (1) | | | |
| Massa específica a 20º C | kg/m³ | 850 a 900 | 7148 | 1298 | EN ISO 3675 |
| | | | 14065 | 4052 | |
| | | | | | EN ISO 12185 |
| Viscosidade Cinemática a 40ºC | mm²/s | 3,0 a 6,0 | 10441 | 445 | EN ISO 3104 |
| Teor de água, máx. | mg/kg | (2) | | 6304 | EN ISO 12937 |
| Contaminação Total, máx. | mg/kg | 24 | 15995 | | EN ISO 12662 |
| Ponto de fulgor, mín. (3) | ºC | 100 | 14598 | 93 | EN ISO 3679 |
| Teor de éster, mín | % massa | 96,5 | 15764 | - | EN 14103 |
| Resíduo de carbono, máx. (4) | % massa | 0,05 | 15586 | 4530 | - |
| Cinzas sulfatadas, máx. | % massa | 0,02 | 6294 | 874 | EN ISO 3987 |
| Enxofre total, máx. | mg/kg | 10 | 15867 | 5453 | EN ISO 20846 |
| | | | | | EN ISO 20884 |
| Sódio + Potássio, máx. | mg/kg | 5 | 15554 | | EN 14108 |
| | | | 15555 | | EN 14109 |
| | | | 15553 | | EN 14538 |
| | | | 15556 | | |
| Cálcio + Magnésio, máx. | mg/kg | 5 | 15553 | | EN 14538 |
| | | | 15556 | | |
| Fósforo, máx. | mg/kg | 10 | 15553 | 4951 | EN 14107 |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx. | - | 1 | 14359 | 130 | EN ISO 2160 |
| Número Cetano (5) | - | Anotar | | 613 | EN ISO 5165 |
| | | | | 6890 (6) | |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | ºC | (7) | 14747 | 6371 | EN 116 |
| Índice de acidez, máx. | mg KOH/g | 0,5 | 14448 | 664 | EN 14104 (8) |
| Glicerol livre, máx. | % massa | 0,02 | 15341 (8) | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| | | | 15771 | | EN 14106 (8) |
| Glicerol total, máx. (9) | % massa | 0,25 | 15344 | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| | | | 15908 | | |
| Monoacilglicerol, máx. | % massa | 0,8 | 15342 (8) | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| | | | 15344 | | |
| | | | 15908 | | |
| Diacilglicerol, max. | % massa | 0,2 | 15342 (8) | 6584 (8) | EN 14105 8) |
| | | | 15344 | | |
| | | | 15908 | | |
| Triacilglicerol, máx. | % massa | 0,2 | 15342 (8) | 6584 (8) | EN 14105 (8) |
| | | | 15344 | | |
| | | | 15908 | | |
| Metanol e/ou Etanol, máx. | % massa | 0,2 | 15343 | | EN 14110 (8) |
| Índice de Iodo | g/100g | Anotar | | | EN 14111 (8) |
| Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín. (10) | h | 6 | | | EN 14112<br>EN 15751 (8) |

Notas:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

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

(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(7) Limites conforme Tabela. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19ºC.

Tabela de Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

| **ESTADOS** | **LIMITE MÁXIMO, ºC** | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | JAN | FEV | MAR | ABR | MAI | JUN | JUL | AGO | SET | OUT | NOV | DEZ |
| SP - MG - MS | 14 | 14 | 14 | 12 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 12 | 14 | 14 |
| GO/DF - MT - ES - RJ | 14 | 14 | 14 | 14 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 14 | 14 | 14 |
| PR - SC - RS | 14 | 14 | 14 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 14 | 14 |

(8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

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

(10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

Fonte: ANP, 2012

Algumas das especificações técnicas que garantem a qualidade do biodiesel como combustível estão diretamente relacionadas à condução correta dos processos industriais de produção e de purificação do biodiesel, e outras, estão diretamente relacionadas à estrutura química dos ésteres de ácidos graxos que compõem o biodiesel (KNOTHE, 2008).

A principal consideração que deve ser feita ao avaliar um combustível diesel alternativo ao óleo diesel mineral é a sua compatibilidade com os motores Diesel atualmente em uso sem a necessidade de grandes adaptações nos motores. Um bom substituto do óleo diesel mineral deve apresentar boas propriedades carburantes, ser relativamente menos poluente, não comprometer o bom funcionamento do motor, e ser seguro com relação à sua estocagem e ao seu manuseio (PARENTE, 2003).

Dessa forma, podemos avaliar a viabilidade técnica do uso do biodiesel como combustível alternativo ao óleo diesel a partir de quatro aspectos fundamentais: combustibilidade, impactos ambientais das emissões, compatibilidade ao uso, e compatibilidade ao manuseio, sendo que cada um desses aspectos está relacionado com determinadas propriedades físicas ou químicas do combustível (PARENTE, 2003).

A seguir, cada um desses aspectos é discutido mais detalhadamente, comparando-se o biodiesel com o óleo diesel mineral.

### 3.2.1 Combustibilidade

A combustibilidade refere-se ao grau de facilidade com que uma substância proposta como combustível realiza a combustão de forma adequada no interior do motor, garantindo que a energia química contida do combustível seja convertida em energia mecânica de forma satisfatória. No óleo diesel, está associada ao número de cetano, ao poder calorífico e à viscosidade do combustível (PARENTE, 2003).

Para que um motor Diesel possa operar de forma eficiente e com baixo nível de emissão de poluentes, o tempo envolvido na queima do combustível no interior da câmara de combustão do motor deve ser precisamente controlado. Esse tempo corresponde ao tempo de injeção do combustível no interior do cilindro, acrescido de um curto intervalo entre o início da injeção e o início do processo de autoignição, que é denominado retardo de ignição. Imediatamente após a ignição, a parcela de combustível acumulada durante o intervalo do retardo de ignição queima rapidamente, em um período denominado de combustão em pré-mistura. Enquanto o combustível que foi preparado durante o retardo de ignição é consumido rapidamente, o restante do combustível que está sendo injetado queima a uma determinada taxa que depende da relação ar/combustível da mistura, caracterizando o período denominado como combustão com mistura controlada (VAN GERPEN, 2006).

A qualidade de combustão de um combustível diesel está diretamente relacionada ao seu retardo de ignição, característica que pode ser medida pelo ensaio laboratorial denominado número de cetano. Quanto menor for o retardo de ignição característico de uma substância proposta como combustível diesel, maior será o número de cetano associado a essa substância, e melhor será a sua qualidade de combustão em um motor Diesel (PARENTE, 2003; VAN GERPEN, 2006; KNOTHE, 2006a).

Caso o número de cetano seja muito baixo, o retardo de ignição será muito longo, e uma quantidade excessiva de combustível será acumulada até que ocorra a ignição, acarretando em falhas no motor, trepidação, aumento excessivo da temperatura do ar no interior do cilindro, e queima incompleta do combustível (VAN GERPEN, 2006; KNOTHE, 2006a).

Para classificar os combustíveis dentro da escala do número de cetano, é atribuído o valor 100 ao composto químico hexadecano ($C_{16}H_{34}$), um hidrocarboneto de cadeia linear cujo retardo de ignição é muito pequeno, e que representa o padrão de alta qualidade dos combustíveis diesel. Na outra ponta da escala, é atribuído o valor 15 ao composto químico 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (também $C_{16}H_{34}$), um hidrocarboneto de cadeia bastante ramificada que possui longo retardo de ignição e que é considerado um combustível diesel de má qualidade (KNOTHE, 2006a).

A padronização adotada para a escala do número de cetano permite compreender um aspecto importante acerca de como a composição química e a estrutura molecular de uma substância podem afetar a sua propriedade de autoignição, e consequentemente a sua qualidade como combustível diesel. Hidrocarbonetos de cadeia carbônica longa, saturada e não ramificada possuem alto número de cetano e boa qualidade de ignição nos motores Diesel. Já hidrocarbonetos muito ramificados e compostos aromáticos possuem baixo número de cetano e são considerados combustíveis diesel de qualidade inferior. Os ésteres alquílicos de ácidos graxos que compõem o biodiesel são compostos que possuem em sua estrutura molecular longas cadeias carbônicas lineares que se assemelham ao hexadecano (cetano) e que possuem excelente número de cetano. De modo geral, o número de cetano do biodiesel é superior ao do óleo diesel mineral, o que indica que o biodiesel é um combustível cuja qualidade de ignição é superior à do próprio óleo diesel (KNOTHE, 2006a).

O biodiesel derivado de óleos e gorduras saturados, como o óleo de palma e o sebo bovino, possui número de cetano superior ao biodiesel derivado de óleos vegetais insaturados, como o óleo de soja e o óleo de girassol. Os óleos residuais de fritura normalmente possuem um nível de saturação ligeiramente mais elevado do que os óleos vegetais virgens da mesma espécie, e, portanto, dão origem a um biodiesel cujo número de cetano é ligeiramente superior (KNOTHE; STEIDLEY, 2009; KNOTHE, 2008).

Os ésteres etílicos possuem número cetano ligeiramente superior ao número de cetano dos ésteres metílicos derivados de óleos vegetais da mesma espécie, o que indica a boa qualidade de ignição do biodiesel etílico como combustível diesel (PETERSON et al, 2002; ENCINAR et al, 2007; BRUNSCHWIG et al, 2012)

Além da qualidade de ignição, a quantidade de energia liberada durante a combustão é uma propriedade fundamental de qualquer substância proposta como combustível, e que pode ser medida através do seu poder calorífico inferior (PARENTE, 2003; VAN GERPEN, 2006)

O poder calorífico dos combustíveis derivados de petróleo não pode ser precisamente controlado durante a sua produção, e pode variar em função da origem do petróleo utilizado como matéria prima, da refinaria na qual são produzidos e de outros fatores que podem afetar a composição do combustível (VAN GERPEN, 2006). Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP), o valor médio do poder calorífico inferior do óleo diesel brasileiro no ano de 2010 foi da ordem de 42,3 MJ/kg (ANP, 2011a).

Normalmente, o poder calorífico de uma dada substância é medido pela quantidade de energia liberada durante a combustão da unidade de massa daquela substância, todavia, como os sistemas de injeção utilizados nos motores Diesel dosam volumetricamente o combustível que é injetado no interior do cilindro, é importante comparar o poder calorífico dos combustíveis diesel através da quantidade de energia que é liberada durante a combustão de unidade de volume de combustível (VAN GERPEN, 2006).

Os hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, são substâncias muito presentes no óleo diesel, e apesar de possuírem baixo poder calorífico por unidade massa, apresentam alto poder calorífico por unidade de volume devido à sua densidade mais elevada. Como o combustível é fornecido volumetricamente ao motor, a presença de alto teores de hidrocarbonetos aromáticos no óleo diesel contribui para elevar o conteúdo energético que o combustível é capaz de fornecer ao motor (VAN GERPEN, 2006).

De acordo com dados da ANP, o valor médio do poder calorífico inferior do biodiesel brasileiro no ano de 2010 foi de 37,7 MJ/kg, valor 11% menor do que valor médio observado para o poder calorífico inferior do óleo diesel brasileiro no mesmo período, de 42,3 MJ/kg. Entretanto, em base volumétrica, o valor médio do poder calorífico inferior do biodiesel foi de 33,1 MJ/l, valor que é apenas 8% inferior ao valor médio de 36,0 MJ/l observado para o óleo diesel (ANP, 2011a).

Dessa forma, em função da maior densidade do biodiesel, o seu conteúdo energético em base volumétrica é apenas 8% inferior ao do óleo diesel, o que significa que do ponto de vista

prático da operação do motor, a substituição total do óleo diesel mineral por biodiesel acarretaria uma perda de potência da ordem de 8% (VAN GERPEN, 2006).

Os ésteres etílicos apresentam poder calorífico um pouco mais elevado do que os ésteres metílicos, devido ao carbono adicional proveniente do etanol (PETERSON et al, 2002; ENCINAR et al, 2007; BRUNSCHWIG et al, 2012)

A viscosidade, por ser uma propriedade importante para garantir o funcionamento adequado do sistema de injeção dos motores Diesel, também influencia na combustibilidade dos combustíveis diesel (PARENTE, 2003).

A viscosidade é uma propriedade fluidodinâmica associada à resistência ao escoamento de um líquido em função do atrito interno existente entre as moléculas de uma parte do fluido que escoa sobre outra (KNOTHE, 2006b).

Para que os motores Diesel funcionem de forma adequada, o combustível deve ser finamente atomizado no interior do cilindro através do sistema de injeção, que normalmente é projetado para operar com combustíveis que estejam dentro de uma faixa de viscosidade bastante restrita. Combustíveis com viscosidade muito elevada não são atomizados adequadamente pelo sistema de injeção, queimando de forma incompleta na câmara de combustão e ocasionando a formação de fumaça preta, depósitos e gomas que podem comprometer seriamente o bom funcionamento e a vida útil do motor e do sistema de injeção (VAN GERPEN, 2006).

A alta viscosidade dos óleos vegetais é o principal motivo pelo qual o uso de óleos vegetais *in natura* como combustível nos motores Diesel automotivos apresenta problemas de entupimento relacionados formação de depósitos e gomas nos componentes do motor e do sistema de injeção, e foi historicamente perdendo espaço como alternativa tecnicamente viável para a substituição do óleo diesel automotivo (KNOTHE, 2006b)

Os ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) que resultam da transesterificação de óleos vegetais possuem uma faixa de viscosidade cerca de 10 vezes inferior à faixa viscosidade dos óleos vegetais de origem, e que é mais próxima à faixa de viscosidade do óleo diesel mineral. Dessa forma, o biodiesel pode ser considerado um combustível muito mais adequado para uso nos motores Diesel automotivos do que os óleos vegetais *in natura*, e pode ser utilizado em

misturas com o óleo diesel mineral com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação dos motores (KNOTHE, 2006b; PARENTE, 2003).

O óleo de mamona é um caso particular de óleo vegetal extremamente viscoso em relação aos outros óleos vegetais. Mesmo os ésteres alquílicos derivados do óleo de mamona são muito mais viscosos do que o óleo diesel mineral, o que do ponto vista técnico evidencia a incompatibilidade dessa matéria prima para a produção de biodiesel (KNOTHE, 2008).

Apesar de a viscosidade dos óleos residuais de fritura ser ligeiramente superior à viscosidade dos óleos vegetais virgens da mesma espécie, a faixa de viscosidade do biodiesel produzido a partir óleos residuais de fritura é próxima faixa a viscosidade do óleo diesel mineral, e a combustibilidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura é semelhante à combustibilidade do biodiesel produzido a partir de óleos vegetais virgens (KNOTHE; STEIDLEY, 2009; MITTEBACH; TRITTHART, 1988).

Devido ao maior peso molecular, os ésteres etílicos possuem viscosidade ligeiramente superior à dos ésteres metílicos (ENCINAR et al, 2007; JOSHI et al, 2010)

### 3.2.2 Impactos ambientais das emissões dos motores

Os impactos ambientais das emissões são um aspecto importante referente ao uso de qualquer combustível, pois estão diretamente associados aos danos que podem ser provocados ao meio ambiente e à saúde humana em decorrência do seu uso, principalmente nos centros urbanos densamente habitados (PARENTE, 2003).

No caso do óleo diesel, os impactos ambientais das emissões estão relacionados principalmente com o teor de enxofre e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no combustível. A queima incompleta de combustível também provoca a emissão de poluentes como material particulado, monóxido de carbono, e frações não queimadas hidrocarbonetos, de modo que combustibilidade também influencia diretamente na emissão de poluentes resultantes da queima de um determinado combustível (PARENTE, 2003).

O uso do biodiesel como substituto total ou parcial do óleo diesel pode reduzir significativamente a emissão de poluentes atmosféricos nos grandes centros urbanos.

Utilizando como referência o biodiesel produzido a partir do óleo de soja, a *U. S. Environmental Protection Agency* (EPA) realizou uma série de ensaios para medir a variação percentual na emissão de poluentes atmosféricos pelos tubos de escapamento dos veículos diesel em função da adição de diferentes percentuais de biodiesel (em volume) ao óleo diesel mineral. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Variação na emissão de poluentes atmosféricos para diferentes misturas de biodiesel e óleo diesel

| | B2 | B5 | B20 | B100 |
|---|---|---|---|---|
| CO | -1,0% | -3,0% | -12,0% | -48,0% |
| HC | -2,0% | -5,0% | -20,0% | -67,0% |
| $NO_x$ | 0,2% | 0,5% | 2,0% | 10,0% |
| MP | -1,0% | -3,0% | -12,0% | -47,0% |
| $SO_x$ | -2,0% | -5,0% | -20,0% | -100,0% |

Fonte: EPA, 2002.

Conforme apresentado na Tabela 3.3, a substituição total do óleo diesel mineral pelo biodiesel (B100) reduz em 67% a emissão de hidrocarbonetos totais (HC), em 47% emissão de materiais particulados (MP), em 48% a emissão de monóxido de carbono (CO) e em 100% a emissão de óxidos de enxofre ($SO_x$). Em contrapartida, a substituição total do óleo diesel mineral pelo biodiesel provoca um aumento de 10% nas emissões de óxidos de nitrogênio ($NO_x$) (EPA, 2002).

Ainda de acordo com a Tabela 3.3, quando o percentual da mistura é de 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel mineral (B5), é observada uma redução de 5% na emissão de hidrocarbonetos totais (HC), de 3% na emissão de materiais particulados (MP), de 3% na emissão de monóxido de carbono e de 5% na emissão de óxidos de enxofre ($SO_x$). Neste caso, o aumento observado na emissão de óxidos de nitrogênio ($NO_x$) é de 0,5% (EPA, 2002).

A presença de quantidades elevadas de enxofre no óleo diesel brasileiro é um fator extremamente negativo do ponto de vista da emissão de poluentes atmosféricos nos grandes centros urbanos, pois os óxidos de enxofre ($SO_x$) resultantes da combustão desse elemento são altamente tóxicos à saúde humana e, ao entrarem em contato com o vapor d'água, formam ácidos que corroem as partes metálicas do motor e provocam chuva ácida. Em virtude desses problemas, a introdução do óleo diesel com teores reduzidos de enxofre é uma estratégia

necessária para reduzir o nível de poluição do ar nas grandes regiões metropolitanas. Por ser uma substância naturalmente livre de enxofre, o uso do biodiesel puro (B100) reduz em praticamente 100% a emissão de óxidos de enxofre ($SO_x$) decorrentes da queima do óleo diesel mineral (PARENTE, 2003).

Além disso, o biodiesel é uma substância naturalmente isenta de metais, e dos 21 compostos hidrocarbônicos tóxicos cujas emissões possuem ação cancerígena e causam danos graves à saúde humana, sete possuem a presença metais e não estão presentes no biodiesel. O biodiesel também é isento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (EPA, 2002).

Lascala (2011) aponta que o uso do óleo diesel no transporte público da Região Metropolitana de São Paulo está associado a externalidades negativas relacionadas aos problemas de saúde decorrentes da poluição do ar.

Ao reduzir as emissões de poluentes atmosféricos e promover a melhoria da qualidade do ar nas grandes cidades, o uso do biodiesel pode evitar a ocorrência de custos de diversas ordens, principalmente aqueles relacionados à saúde pública (GTI, 2003).

A Tabela 3.4 apresenta uma estimativa dos custos que podem ser evitados com a redução da poluição nas grandes cidades brasileiras em função do uso do biodiesel no Brasil, feita pelo Ministério do Meio Ambiente em conjunto com Ministério das Cidades. De acordo com essa estimativa, a poluição evitada com o uso do B5 é capaz de promover uma economia anual para o país da ordem de R$ 75,6 milhões. Considerando apenas as dez principais cidades brasileiras, a economia estimada com o uso do B5 é da ordem de R$ 5,9 milhões por ano (GTI, 2003).

Tabela 3.4 - Custos da poluição que podem ser evitados com o uso do biodiesel no Brasil (R$ milhões / ano)

| Mistura | Dez principais cidades ($10^6$ R$ / ano) | Brasil ($10^6$ R$ / ano) |
|---|---|---|
| B2 | 5,9 | 27,3 |
| B5 | 16,4 | 75,6 |
| B10 | 65,5 | 302,3 |
| B100 | 191,9 | 812,8 |

Fonte: GTI, 2003

Entretanto, apesar de reduzir significativamente a emissão de MP, CO, HC e $SO_x$, o aumento na emissão de $NO_x$ é um aspecto ambiental importante no que diz respeito ao uso do biodiesel

nos grandes centros urbanos.). As altas temperaturas alcançadas no interior da câmara de combustão dos motores diesel fazem com que o nitrogênio ($N_2$) e o oxigênio ($O_2$) presentes no ar reajam formando $NO_x$. O uso do biodiesel tem influencia nas temperaturas alcançadas na câmara de combustão, provocando um aumento na formação de $NO_x$. É necessário o uso de catalisadores para redução dessas emissões (HOEKMAN; ROBBINS, 2012).

De acordo com a Cetesb, os veículos movidos a óleo diesel foram responsáveis por 82% da emissão total de $NO_x$ observada na Região Metropolitana de São Paulo no ano de 2008. Os $NO_x$, na presença de radiação solar, são percursores do ozônio troposférico, provocando um fenômeno conhecido como *smog* fotoquímico. Segundo a Cetesb, o ozônio troposférico é o poluente que vem apresentando os piores índices de qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo nos últimos anos, contribuindo significativamente com o problema da qualidade do ar nesse região (CETESB, 2009). As estações de medição da Cetesb indicam frequentes ultrapassagens desta concentração de ozônio, não apenas na Região Metropolitana de São Paulo, mas também no interior do estado, o que fez com que a Cetesb introduzisse o programa de controle de Capacidade de Suporte do Meio. O aumento da emissão de $NO_x$ decorrente do uso do biodiesel pode agravar ainda mais essa situação.

Makareviciene e Janulis (2003), ao compararem a emissão de poluentes atmosféricos decorrentes da queima de ésteres etílicos e metílicos de óleo de colza em motor Diesel, concluíram que a queima dos ésteres etílicos emite menos $NO_x$, menos CO e reduz a densidade da fumaça emitida, entretanto, aumenta a emissão de HC.

Além de reduzir significativamente a emissão de poluentes atmosféricos nos grandes centros urbanos, com exceção dos $NO_x$, o uso do biodiesel também pode contribuir com a redução na emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, uma vez que parte do $CO_2$ emitido na durante a combustão do biodiesel é absorvido através da fotossíntese que ocorre durante a etapa de cultivo das espécies oleaginosas que darão origem ao biodiesel (GTI, 2003).

A redução global da emissão de $CO_2$ equivalente que pode ser alcançada através da substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel depende de todo ciclo de vida envolvido na sua produção, desde a etapa de cultivo das espécies oleaginosas que são utilizadas como matéria prima até o uso do biodiesel pelo consumidor final. Dessa forma, o tipo de espécie oleaginosa utilizada na produção do biodiesel e o seu sistema de produção interferem

diretamente no potencial de redução de gases de efeito estufa que pode ser alcançado com uso do biodiesel (GTI, 2003).

De acordo com estimativas da Associação Brasileira de Óleos Vegetais (ABIOVE), cada tonelada de biodiesel produzido no Brasil pode evitar a emissão de 2,5 toneladas de $CO_2$ equivalente. A substituição de 5% do óleo diesel mineral consumido anualmente no Brasil por biodiesel representa uma demanda de aproximadamente 2,4 bilhões de litros de biodiesel por ano, o que equivale a cerca de 2,04 milhões de toneladas anuais, considerando que o biodiesel possui uma densidade média de 0,85 kg/l. Dessa forma, considerando a redução de $CO_2$ equivalente estimada pela ABIOVE, somente o volume de biodiesel destinado a atender o uso do B5 em nível nacional representa uma redução de aproximadamente 5,1 milhões de toneladas de $CO_2$ equivalente por ano (FERRES, 2003).

### 3.2.3 Compatibilidade ao uso

A compatibilidade ao uso está relacionada à capacidade do combustível de manter o bom funcionamento do motor e do sistema de injeção, e também de preservar da vida útil dos seus componentes e entornos. Está associada à lubricidade, à corrosividade e às propriedades de fluxo a frio do combustível (PARENTE, 2003).

Nos motores Diesel, o próprio combustível é responsável pela lubrificação dos componentes do sistema de injeção, que trabalham sob elevadas tensões e necessitam de lubrificação adequada para evitar falhas e desgaste prematuro (VAN GERPEN, 2006).

A lubricidade natural do óleo diesel está associada diretamente à presença do elemento enxofre no combustível, que por sua vez é um elemento corrosivo e indesejável do ponto de vista da emissão de poluentes. Tanto nos países desenvolvidos como no Brasil, as políticas públicas de controle da poluição atmosférica nos centros urbanos têm buscado regulamentar a presença de enxofre no óleo diesel para níveis cada vez menores, tendo como consequência a redução da lubricidade natural do combustível (SCHUMACHER, 2006).

O biodiesel possui lubricidade natural superior à lubricidade do óleo diesel mineral, com a grande vantagem de não possuir enxofre em sua composição. A adição de apenas 2% de biodiesel ao óleo diesel mineral dessulfurado já é suficiente para garantir boas propriedades

lubrificantes ao combustível, funcionando como um verdadeiro aditivo de lubricidade (HOLANDA, 2004; SCHUMACHER, 2006).

Segundo Joshi et al (2010), os ésteres etílicos possuem melhores propriedades lubrificantes do que os ésteres metílicos.

Os compostos de enxofre presentes no óleo diesel mineral são potencialmente corrosivos às partes metálicas do motor, pois os produtos resultantes da sua combustão formam ácidos ao entrarem em contato com o vapor d´água que também é produzido durante a combustão dos hidrocarbonetos. O biodiesel é um combustível livre de enxofre (PARENTE, 2003). Entretanto, o biodiesel é um combustível capaz de absorver muito mais água do que o óleo diesel mineral, e a presença de água dissolvida no biodiesel pode provocar a sua degradação e gerar compostos ácidos que são corrosivos. A presença de água livre no combustível também pode provocar corrosão nos componentes do sistema de injeção (VAN GERPEN, 2006).

Quando utilizado puro, o biodiesel pode ter poder de solvência sobre algumas categorias de substâncias orgânicas, como plásticos, resinas e borrachas, que eventualmente são utilizados na confecção de periféricos como tanques, mangueiras, filtros e torçais (PARENTE, 2003).

Quando um combustível diesel é utilizado em regiões de baixa temperatura, as suas propriedades de fluxo a frio são um aspecto fundamental de compatibilidade ao uso, pois pode ocorrer a formação de cristais e até mesmo a solidificação do combustível, provocando o entupimento dos filtros e impedindo por completo o funcionamento do motor (VAN GERPEN, 2006; DUNN, 2006).

Quando o óleo diesel mineral é exposto a temperaturas suficientemente baixas, em torno de aproximadamente -15°C, os hidrocarbonetos parafínicos de alta massa molar apresentam tendência à formação de cristais (KNOTHE, 2006). No caso do biodiesel, a temperatura na qual os ésteres de ácidos graxos começam formar cristais varia em função da matéria prima graxa que deu origem ao biodiesel (KNOTHE, 2008; DUNN, 2006).

No caso do biodiesel derivado de óleos e gorduras ricos em ácidos graxos poli-insaturados, como o óleo de soja, a cristalização ocorre em temperaturas em torno de 0°C. Já quando o biodiesel é produzido a partir de óleos e gorduras ricos em ácidos graxos saturados, como o sebo bovino, a cristalização pode ocorrer em temperaturas em torno de 15°C, o que compromete o seu uso puro como combustível (VAN GERPEN, 2006).

Os óleos residuais de fritura normalmente apresentam um nível de saturação ligeiramente superior em relação aos óleos vegetais virgens da mesma espécie, o que torna o biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura um pouco mais suscetível à solidificação quando submetido a baixas temperaturas (KNOTHE; STEIDLEY, 2009; KNOTHE, 2008).

Os ésteres etílicos possuem melhores propriedades de fluxo a frio do que os ésteres metílicos, o que favorece o seu uso e armazenamento em regiões de baixa temperatura (FOGLIA et al, 1997; RAMOS; WILHELM, 2005; JOSHI et al, 2010).

### 3.2.4 Compatibilidade ao manuseio

A compatibilidade ao manuseio refere-se à adequabilidade do combustível para ser armazenado, transportado, distribuído, e manuseado com segurança (PARENTE, 2003). Está associada ao ponto de fulgor, à toxicidade e à estabilidade do combustível.

O ponto de fulgor indica a temperatura mínima na qual o combustível torna-se suficientemente vaporizado para formar com o ar uma mistura capaz de entrar em combustão na presença de uma chama ou qualquer outra fonte de ignição. É uma propriedade importante para avaliar os riscos de incêndio envolvidos durante os processos de armazenagem, transporte e manuseio do combustível. Quando o ponto de fulgor de um combustível é inferior à temperatura ambiente, o risco desse combustível inflamar e provocar acidentes é consideravelmente ampliado. O ponto de fulgor do óleo diesel mineral gira em torno de 60°C, enquanto o ponto de fulgor do biodiesel normalmente é superior a 150°C, indicando que o biodiesel apresenta menor risco de provocar incêndios acidentais (PARENTE, 2003; VAN GERPEN, 2006).

O biodiesel é ainda um combustível facilmente biodegradável em ambientes aquáticos e terrestres, e a sua toxicidade é consideravelmente menor do que a do óleo diesel mineral. Dessa forma, quando comparado ao óleo diesel mineral, o biodiesel provoca impactos ambientais significativamente menores em casos de derramamentos ou vazamentos acidentais (PARENTE, 2003; PETERSON; MULLER, 2006).

Segundo Makareviciene e Janulis (2003), os ésteres etílicos são mais facilmente biodegradados no meio aquático do que os ésteres metílicos, apresentando por isso menores riscos ambientais

A possibilidade de degradação do combustível durante o seu armazenamento é também uma característica importante dos combustíveis que precisam ser estocados por um determinado período de tempo e transportados por longas distâncias, como é o caso dos combustíveis líquidos. Os produtos da degradação dos combustíveis podem ocasionar sérios danos aos componentes do motor.

O biodiesel é mais suscetível à degradação do que o óleo diesel mineral, sobretudo na presença de água e de oxigênio. A degradação hidrolítica do biodiesel, causada pela presença de água, provoca a degradação dos ésteres a ácidos graxos livres, que são corrosivos e podem provocar sérios danos aos componentes do motor e do sistema de injeção. A suscetibilidade à degradação hidrolítica do biodiesel é agravada pelo fato de o biodiesel ser um combustível capaz de absorver quantidades de água da ordem de 1.500 ppm, enquanto o óleo diesel mineral é capaz de absorver uma quantidade muito menor, de apenas 50 ppm (VAN GERPEN, 2006).

Já a degradação oxidativa do biodiesel, decorrente do contato com o oxigênio atmosférico, afeta o biodiesel sobretudo em períodos de longo armazenamento, e é acelerada pela presença de luz e calor. A estabilidade à oxidação do biodiesel é diretamente influenciada pelo tipo de matéria prima utilizada na sua produção, sendo que o biodiesel derivado de matérias primas ricas em ácidos graxos poli-insaturados, como o óleo de soja, é potencialmente mais suscetível à degradação por oxidação (KNOTHE, 2006c).

Moser (2009) e Joshi et al (2010) observaram através de ensaios laboratoriais que a estabilidade à oxidação dos ésteres etílicos é maior do que a dos ésteres metílicos. Entretanto, conforme apontado por Ramos e Wilhelm (2005) e Kntohe (2008), o método utilizado para medir a estabilidade a oxidação do biodiesel (EN 14112) é conduzido com base na massa especifica de uma amostra, não em base molar, e, dessa forma, para um mesmo nível de insaturação, os ésteres com maior peso molecular apresentam melhor estabilidade à oxidação porque a concentração de insaturações por unidade de massa é menor.

## 3.3 Matérias primas disponíveis para a produção de biodiesel

De acordo com a ANP, o biodiesel é definido como um "combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal", e que atende a determinadas especificações técnicas (ANP, 2012).

O processo tradicionalmente utilizado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação, que consiste na reação de óleos e gorduras de origem animal ou vegetal com um álcool de cadeia carbônica curta na presença de um catalisador (PARENTE, 2003). Desse modo, o biodiesel é produzido a partir de três matérias primas fundamentais: óleos e gorduras de origem animal ou vegetal que contêm ácidos carboxílicos de cadeia longa em sua composição, um álcool de cadeia carbônica curta que reage com os óleos e gorduras dando origem aos ésteres alquílicos, e um catalisador para promover a reação de transesterificação.

De modo simplificado, a reação de transesterificação pode ser descrita através da Figura 3.1, onde R representa uma cadeia carbônica longa, característica dos ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis constituintes dos óleos e gorduras, e $R_1$ representa uma cadeia carbônica curta, característica do álcool utilizado para conduzir a transesterificação.

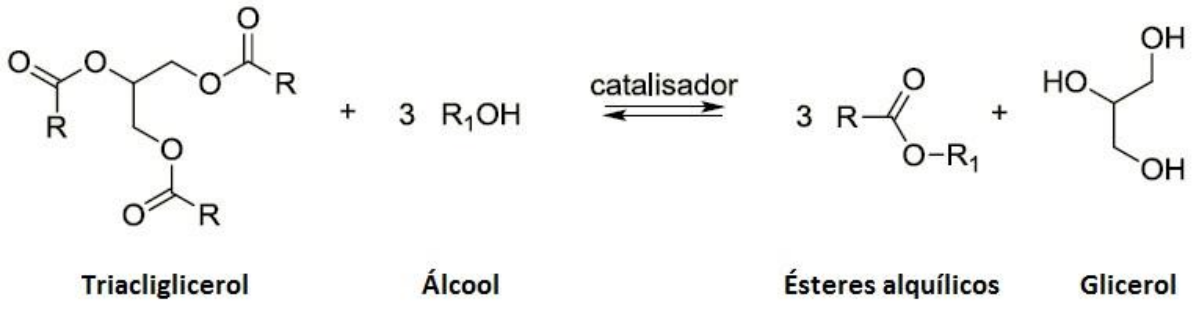


Figura 3.1 – Reação de transesterificação
Fonte: Adaptado de Ramos et al (2011)

### 3.3.1 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras de origem animal ou vegetal são produtos de ocorrência natural, constituídos predominantemente por triacilgliceróis. Os triacilgliceróis são o resultado da

esterificação de três moléculas de ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia carbônica longa) com uma molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol), e representam aproximadamente 95% da constituição dos óleos e gorduras de origem animal ou vegetal (MORETTO; FETT, 1998).

Qualquer óleo ou gordura de origem animal ou vegetal que contenha ácidos graxos de cadeia longa em sua composição pode ser transformado em biodiesel, desde que o biodiesel produzido atenda às especificações estabelecidas para o uso em motores Diesel. Dessa forma, qualquer óleo ou gordura vegetal que se enquadre na categoria de óleo fixo ou triacilglicerol pode ser convertido em biodiesel, como por exemplo os óleos de soja, colza, palma, palmiste, girassol, milho, oliva, linhaça, gergelim, coco, amendoim, caroço de algodão, babaçu, buriti, mamona, pinhão-manso, tungue e uma grande variedade de óleos presentes nas amêndoas, sementes e polpa de diversas espécies vegetais (PARENTE, 2003).

Os óleos essenciais, formados por uma mistura de terpenos, fenóis e outras substâncias aromáticas, constituem outra classe de óleos vegetais e não podem ser transformados em biodiesel, tais como óleo de pinho, óleo de laranja e outros óleos que impregnam a madeira, as folhas e as cascas dos vegetais (PARENTE, 2003).

As gorduras animais também são constituídas de triacilgliceróis, e, dessa forma, também podem ser transformadas em biodiesel (PARENTE, 2003).

Os óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura, apesar de terem sido expostos a agentes que provocam a degradação de sua estrutura química, como a água presente nos alimentos, o oxigênio presente no ar e as elevadas temperaturas envolvidas nos processos de fritura, também são constituídos predominantemente por triacilgliceróis e podem ser convertidos em biodiesel (PARENTE, 2003, VAN GERPEN; KNOTHE, 2006; CLEMENTS et al, 2004).

Até mesmo os materiais graxos presentes nas caixas de gordura e nos esgotos urbanos podem ser convertidos em biodiesel, entretanto, o uso dessas matérias primas exige adaptações no processo de produção, em função do seu alto nível de degradação (PARENTE, 2003)

As propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras dependem fundamentalmente das características dos ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis constituintes daquele óleo ou gordura. Os ácidos graxos diferem entre si basicamente pelo comprimento de sua cadeia

carbônica, pelo número de insaturações presentes na cadeia, pela posição das insaturações, e pela geometria espacial da cadeia (*cis, trans*) com relação às insaturações. Em função do número de insaturações presentes em suas cadeias carbônicas, os ácidos graxos podem ser classificados como saturados (sem insaturações), monoinsaturados (uma insaturação) e poli-insaturados (mais de uma insaturação) (MORETO; FETT, 1998; BOCKISCH, 1998).

De modo geral, os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e nas gorduras animais normalmente possuem número par de átomos de carbono variando entre 12 e 20, dispostos linearmente em uma cadeia carbônica que pode ou não conter insaturações. Apesar de encontrarmos nos óleos e gorduras de ocorrência natural uma enorme variedade de ácidos graxos diferentes, entre os óleos e gorduras produzidos e comercializados mundialmente em escala econômica pode-se destacar cinco ácidos graxos principais: o ácido palmítico, o ácido esteárico, o ácido oleico, o ácido linoleico e o ácido linolênico (CLEMENTS et al, 2003).

O ácido palmítico (16:0) é um ácido graxo saturado que possui 16 átomos de carbono linearmente dispostos em sua cadeia carbônica. A sua fonte mais expressiva é o óleo de palma, que pode conter até 47% de ácido palmítico em sua composição. O sebo bovino e o óleo de algodão também são fontes significativas de ácido palmítico (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al, 2006).

O ácido esteárico (18:0) também é um ácido graxo saturado e possui 18 átomos de carbono em sua cadeia. O sebo bovino é a fonte mais expressiva de ácido esteárico, que pode atingir 34% da composição dessa matéria prima (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al, 2006).

O ácido oleico (18:1 9*cis*) é um ácido graxo monoinsaturado por possuir uma insaturação em isomeria *cis* na posição 9 de sua cadeia de 18 átomos de carbono. O ácido oleico está presente em quantidades significativas nos principais óleos vegetais comercializados mundialmente, como os óleos de soja, girassol, canola, palma, amendoim e algodão, e também nas gorduras de origem animal. Nos óleos de canola e de amendoim, pode alcançar até 67% da composição em ácidos graxos (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al, 2006).

O ácido linoleico (18:2 *9cis*, 12*cis*) é um ácido graxo poli-insaturado que também possui 18 átomos de carbono em sua cadeia, com insaturações em isomeria *cis* nos carbonos de posição 9 e 12. É o principal componente dos óleos de soja, de algodão e de girassol, que,

respectivamente, podem conter até 57%, 58% e 74% de ácido linoleico em suas composições (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al, 2006).

O ácido linolênico (18:3 *9cis*, 12*cis*, 15*cis*) também é classificado como um ácido graxo poli-insaturado de 18 átomos de carbono, cujas insaturações encontram-se nos carbonos de posição 9, 12 e 15 em e isomeria *cis*. Os óleos de soja e de canola, respectivamente, podem conter até 10% e 14% de ácido linolênico em suas respectivas composições químicas (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al, 2006).

A Tabela 3.5 apresenta a composição de ácidos graxos dos principais óleos e gorduras utilizados para a produção de biodiesel.

Tabela 3.5 - Perfil de ácidos graxos dos principais óleos e gorduras utilizados para a produção de biodiesel (%)

| | 16:0 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 18:3 |
|---|---|---|---|---|---|
| Óleo de soja | 2,3 - 13,3 | 2,4 - 6 | 17,7 - 30,8 | 49 - 57,1 | 2 - 10,5 |
| Óleo de canola | 1,5 - 6 | 1 - 2,5 | 52 - 66,9 | 16,1 - 31 | 6,4 - 14,1 |
| Óleo de girassol | 3,5 - 7,6 | 1,3 - 6,5 | 14 - 43 | 44 - 74 | - |
| Óleo de palma | 32 - 47,5 | 3,5 - 6,3 | 36 - 53 | 6 - 12 | - |
| Óleo de amendoim | 6 - 14 | 1,9 - 6 | 36,4 - 67,1 | 13 - 43 | - |
| Óleo de algodão | 21,4 - 26,4 | 2,1 - 5 | 14,7 - 21,7 | 46,7 - 58,2 | - |
| Sebo bovino | 25 - 37 | 9,5 - 34,2 | 14 - 50 | 26 - 50 | - |

Fonte: KNOTHE et al (2006)

As gorduras que são sólidas à temperatura ambiente, como o sebo bovino, normalmente são constituídas por triacilgliceróis ricos em ácidos graxos saturados que possuem elevado ponto de fusão. O sebo bovino é rico em ácido palmítico e ácido esteárico. Já as gorduras líquidas à temperatura ambiente, normalmente designadas como óleos, possuem maior quantidade de ácidos graxos insaturados em sua composição, cujo ponto de fusão é mais baixo. Os óleos de soja, girassol e canola, por exemplo, são bastante ricos em ácido oleico e ácido linoleico (MORETO; FETT, 1998; BOCKISCH, 1998).

O perfil de ácidos graxos da mistura de ésteres que compõem o biodiesel é o mesmo que compõe os triacilgliceróis constituintes dos óleos e gorduras utilizados como matéria prima para a sua produção, e, dessa forma, algumas propriedades fundamentais do biodiesel dependem exclusivamente das matérias primas utilizadas para a sua produção, que dessa

forma possuem influência direta na qualidade do combustível produzido. Entre essas propriedades, podemos destacar o número de cetano, a estabilidade à oxidação e as propriedades de fluxo a frio (KNOTHE, 2008).

Os ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos saturados possuem elevado número de cetano e alta estabilidade à oxidação, entretanto, os seus altos pontos de fusão os tornam inadequados para o uso em baixas temperaturas. Já os ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos insaturados possuem numero de cetano menor e são mais suscetíveis à degradação por oxidação, porém, apresentam melhores propriedades fluidodinâmicas quando submetidos a baixas temperaturas. Proporções adequadas de ésteres saturados e insaturados são muito importantes para garantir a boa qualidade do biodiesel (KNOTHE, 2008)

### 3.3.2 Álcool utilizado na reação de transesterificação

Os álcoois mais comumente utilizados para conduzir a transesterificação de óleos e gorduras são o metanol (transesterificação metílica) ou o etanol (transesterificação etílica), dando origem respectivamente a ésteres metílicos ou ésteres etílicos de ácidos graxos, cujas propriedades combustíveis são muito semelhantes às do óleo diesel de origem mineral (PARENTE, 2003; KNOTHE, 2006).

Outros álcoois de cadeia carbônica curta, inclusive álcoois ramificados como o *iso*-propanol e o *iso*-butanol, também podem ser utilizados para conduzir a reação de transesterificação, com o benefício de que os ésteres derivados desses álcoois possuem propriedades de fluxo a frio melhores do que as dos ésteres metílicos correspondentes. Entretanto, o uso desses álcoois é muito pouco comum em função dos seus elevados custos e das dificuldades técnicas que acrescentam ao processo de transesterificação (HAAS; FOGLIA, 2006; DUNN, 2006)

De modo geral, o metanol é o álcool predominantemente utilizado no processo de transesterificação, uma vez que torna o processo tecnicamente mais simples e mais eficiente. Além disso, como o metanol é normalmente o álcool mais abundante e de menor custo na maioria dos países que produzem biodiesel em larga escala, ele geralmente também é o álcool que torna o processo mais barato (PARENTE; BRANCO, 2004; HAAS; FOGLIA, 2006).

O etanol também pode ser empregado no processo de transesterificação sem comprometer as propriedades do biodiesel produzido, apesar de tornar o processo um pouco mais complexo e exigir alguns ajustes nos parâmetros operacionais da reação. Quando comparados com os ésteres metílicos, os ésteres etílicos apresentam número de cetano e poder calorífico ligeiramente superiores e melhores propriedades lubrificantes e de fluxo a frio, entretanto, também apresentam viscosidade ligeiramente mais alta.

No caso do Brasil, onde etanol é um insumo renovável e produzido em larga escala a partir de processos eficientes e sustentáveis, o seu uso como matéria prima para a produção de biodiesel pode ser uma alternativa ambientalmente vantajosa (PARENTE; BRANCO, 2004; HAAS; FOGLIA, 2006; CARRAMENHA, 2007)

Comparativamente, a produção de biodiesel utilizando etanol requer um excesso de álcool reacional maior, temperaturas de processo mais elevadas e tempos de reação mais longos, uma vez que o etanol é menos reativo do que o metanol para promover a reação de transesterificação. Além disso, a desidratação do excesso de álcool utilizado na reação para reutilização no processo é bastante dificultada devido à formação de mistura azeotrópica com água. Isso implica em custos de produção mais elevados e mais efluentes a serem tratados (PARENTE; BRANCO, 2003; MACEDO; NOGUEIRA, 2004; CARRAMENHA, 2007). Entretanto, trabalhando-se os diversos parâmetros do processo, é perfeitamente possível a produção de biodiesel através da rota etílica de transesterificação sem prejuízo da qualidade final do biodiesel, embora a um custo ligeiramente superior.

De acordo com a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), existem diversas vantagens no uso do etanol como insumo para a produção de biodiesel no Brasil, tais como a autossuficiência brasileira na produção de etanol, a economia de divisas com a redução das importações de metanol, a geração de empregos no país em toda a cadeia produtiva do etanol, a disponibilidade abundante do etanol em todas as regiões do Brasil, o desenvolvimento de uma tecnologia de transesterificação nacional e com potencial de ser exportada, a maior compatibilidade do etanol com os diversos materiais, a menor toxidez do etanol perante o metanol, os menores impactos provocados pelo etanol em casos de acidentes, e a renovabilidade do etanol (SWARC, 2003).

A empresa Fertibom, localizada no estado de São Paulo, desenvolveu tecnologia própria para a produção de biodiesel a partir da rota etílica, e segundo informações recebidas da mesma e

levantamento realizado no país é a única usina de biodiesel no Brasil a utilizar efetivamente o etanol para a produção de biodiesel em escala comercial. A empresa realizou testes com a produção de biodiesel etílico a partir de 20 tipos de óleos e gorduras, e todos atingiram as especificações determinadas pela ANP (FERREIRA, 2008; MARTINS, 2010).

Segundo Rathmann et al (2010), as importações brasileiras de metanol cresceram vertiginosamente após o início da produção de biodiesel no Brasil. No ano de 2009, o Brasil importou 457 milhões de litros de metanol, dos quais 153 milhões de litros foram destinados à produção de biodiesel, o que corresponde 33,5% do total importado. A importação de metanol para a produção de biodiesel em 2009 representou uma despesa de aproximadamente 98 milhões de dólares para a balança comercial brasileira.

De acordo com Carramenha (2008), dependendo da disponibilidade relativa entre o metanol e o etanol em algumas regiões do Brasil, o uso da rota etílica de produção pode ser economicamente competitivo em relação à rota metílica, como, por exemplo, nas regiões Sul e Sudeste.

No Brasil, o etanol é produzido em larga escala a partir da cana de açúcar utilizando processos eficientes e sustentáveis, o que permite alcançar custos de produção reduzidos, elevado balanço energético e grande potencial de mitigação das emissões de gases de efeito estufa (GRISOLI, 2011). Em contrapartida, o metanol produzido e importado pelo Brasil é obtido a partir do processamento do gás natural, uma matéria prima não renovável de origem fóssil (CAMARGO, 2007). Desse modo, a substituição do metanol pelo etanol como insumo para a produção de biodiesel no Brasil pode aumentar a sustentabilidade do ciclo de vida do biodiesel brasileiro, tornando-o mais renovável, mais eficiente do ponto de vista energético, e com maior potencial de redução de gases de efeito estufa.

Sendo assim, no Brasil, a produção de biodiesel através da rota etílica de transesterificação é uma alternativa mais adequada do ponto de vista ambiental, mas ainda não o é do ponto de vista econômico. Em visita do Centro Nacional de Referência em Biomassa (Cenbio) à usina de produção de biodiesel da Fertibom, que produz biodiesel comercialmente a partir da rota etílica de transesterificação, foi observado que o etanol é mais caro do que o metanol, e que o mesmo rendimento alcançado com o uso da rota etílica poderia ser alcançado com o uso da rota metílica utilizando menor excesso de álcool e menos catalisador no processo (GRISOLI, 2010).

### 3.3.3 Catalisador

Os catalisadores normalmente utilizados para conduzir o processo de transesterificação são bases fortes, como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (PARENTE, 2003; CLEMENTS et al, 2004; VAN GERPEN; KNOTHE, 2006).

O KOH, apesar de mais caro do que o NaOH, gera menos problemas com a formação de sabões, e quando neutralizado com ácido fosfórico ($H_3PO_4$), produz como coproduto o fosfato de potássio ($K_3PO_4$), que pode ser aproveitado como fertilizante (CLEMENTS et al, 2004).

Os alcóxidos de sódio e de potássio são catalisadores mais eficientes do que as suas respectivas bases, e embora mais caros, são largamente utilizados em plantas industriais de grande porte porque promovem a formação de biodiesel e de glicerina mais puros, simplificando as etapas posteriores de separação e de purificação (CLEMENTS et al, 2004; VAN GERPEN; KNOTHE, 2006).

Ácidos fortes, como, por exemplo, o ácido sulfúrico ($H_2SO_4$), também podem ser utilizados para promover a reação de transesterificação, entretanto, praticamente não são utilizados porque exigem maior tempo de reação, condições mais severas de temperatura e pressão, e maior uso de excesso de álcool reacional, o que significa maiores custos de produção. Além disso, o uso de catalisadores ácidos exige equipamentos mais resistentes à corrosão (VAN GERPEN; KNOTHE, 2006; CLEMENTS et al, 2004; HAAS; FOGLIA, 2006).

Apesar disso, os catalisadores ácidos são eficientes para converter ácidos graxos livres em biodiesel, o que não é possível com o uso de catalisadores alcalinos, devido à formação de sabões. Dessa forma, o uso de catalisadores ácidos pode ser indicado para a conversão de óleos e gorduras de baixa qualidade e elevada acidez em biodiesel. Quando óleos e gorduras de alta acidez são utilizados como matéria prima, a sua conversão em biodiesel pode ser feita em duas etapas: primeiramente, os ácidos graxos livres são esterificados com o uso de um ácido forte como catalisador, e em seguida, os triacilgliceróis são transesterificados com o uso de catalisadores básicos (VAN GERPEN; KNOTHE, 2006; CLEMENTS et al, 2004; HAAS; FOGLIA, 2006).

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos e de enzimas capazes de promover a conversão de óleos e gorduras em biodiesel com alta eficiência e com alto grau de pureza, constitui uma importante linha de pesquisa acerca da produção de biodiesel. Entretanto, apesar de constatada as vantagens técnicas desses tipos de catálise, os altos custos envolvidos ainda tornam esses processos economicamente pouco competitivos para uso em escala comercial de produção (CLEMENTS et al, 2004; HAAS; FOGLIA, 2006).

## 3.4 Processo de produção do biodiesel

Nesta seção, são apresentadas as reações químicas básicas envolvidas na reação de transesterificação e o processo industrial convencionalmente adotado para a produção de biodiesel, comparando-se, sempre que possível, o uso do etanol com o uso do metanol como álcool transesterificante.

### 3.4.1 A química da reação de transesterificação

A transesterificação é uma reação química na qual os triacilgliceróis presentes nos óleos e gorduras reagem com um álcool de baixo peso molecular na presença de um catalisador para formar ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (glicerina) como coproduto (PARENTE, 2003; VAN GERPEN; KNOTHE, 2006).

Conforme é possível observar através da estequiometria da reação de transesterificação, cada 1 mol de triacilglicerol (óleo ou gordura) reage com 3 mols de metanol ou de etanol para formar 3 mols de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e 1 mol de glicerol (CLEMENTS et al, 2006).

Se considerarmos as massas molares apresentadas na Tabela 3.6, podemos calcular os seguintes balanços de massa para as reações de transesterificação metílica e etílica de 1 mol óleo de soja:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Óleo de soja | + | Metanol | → | Ésteres metílicos de óleo de soja | + | Glicerol |
| (872,52 g) | | (3 x 32,04 g = 96,12 g) | | (3 x 292,18 g = 876,54 g) | | (92,10 g) |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Óleo de soja | + | Etanol | → | Ésteres etílicos de óleo de soja | + | Glicerol |
| (872,52 g) | | (3 x 46,07 g = 138,21 g) | | (3 x 306,21 g = 918,63 g) | | (92,10 g) |

Tabela 3.6 – Massas molares dos reagentes e produtos da reação de transesterificação (g/mol)

| | |
|---|---|
| Óleo de soja* | 872,51 |
| Metanol | 32,04 |
| Etanol | 46,07 |
| Ésteres metílicos de óleo de soja* | 292,18 |
| Ésteres etílicos de óleo de soja* | 306,21 |
| Glicerol | 92,09 |

* Perfil de ácidos graxos: 12% de 16:0 ; 5% de 18:0 ; 25% de 18:1 ; 52% de 18:2 ; 6% de 18:3 (NBB, 2011)
Fonte: Elaboração própria

Mantendo-se as proporções estequiométricas, as reações de transesterificação metílica e etílica de 1 ton de óleo de soja apresentam os seguintes balanços de massa teóricos:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Óleo de soja | + | Metanol | → | Ésteres metílicos de óleo de soja | + | Glicerol |
| (1000 kg) | | (110 kg) | | (1005 kg) | | (105 kg) |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Óleo de soja | + | Etanol | → | Ésteres etílicos de óleo de soja | + | Glicerol |
| (1000 kg) | | (158 kg) | | (1053 kg) | | (105 kg) |

Do ponto de vista teórico da reação de transesterificação, cada 1 mol de triacilgliceróis reage com 3 mols de metanol ou de etanol para formar 3 mols de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e 1 mol de glicerol. Entretanto, do ponto de vista da produção industrial de biodiesel, essa proporção molar teórica de 3:1 (álcool:triacilgliceróis) não é suficiente para promover uma conversão satisfatória dos óleos e gorduras em biodiesel. Na prática, a reação de transesterificação deve ser conduzida utilizando um excesso molar de álcool, para que sejam atingidas boas taxas de conversão (CLEMENTS et al, 2006).

O excesso reacional de álcool é um dos principais fatores que afetam o rendimento da reação de transesterificação, e depende fundamentalmente do tipo de álcool e do tipo de catálise utilizados no processo.

Freedman et al (1984) estudaram a influência da proporção molar álcool:triacilgliceróis na transesterificação metílica sob catálise alcalina dos óleos refinados de girassol, soja, amendoim e algodão. Para a proporção molar álcool:triacilgliceróis de 6:1, foram observados rendimentos na faixa de 93-98% após 1 hora de reação. Quando a proporção molar álcool:triacilgliceróis foi reduzida para 3:1, que é a proporção estequiométrica teórica, o rendimento da conversão dos triacilgliceróis em ésteres metílicos, observado após 1 hora de reação, caiu para a faixa de 74-89%.

Estes mesmos autores concluíram ainda que a proporção molar álcool:triacilgliceróis ideal para conduzir a reação de transesterificação metílica sob catálise alcalina é de 6:1, ou seja, deve ser utilizado um excesso molar de 100% de álcool em relação à proporção estequiométrica teórica. Proporções molares menores do que 6:1 conduzem a reações incompletas e diminuem o rendimento do processo, enquanto proporções molares maiores do que 6:1dificultam a posterior separação da fase éster da fase glicerol, elevam os custos da recuperação do excesso de álcool utilizado e não elevam o rendimento do processo (FREEDMAN et al, 1984).

Quando o etanol é utilizado como álcool transesterificante, estudos apontam que a proporção molar etanol:triacilgliceróis deve ser maior do que 6:1, pois o etanol é menos reativo do que metanol para conduzir a reação de transesterificação.

Kucek et al (2007), ao estudar a otimização da transesterificação etílica do óleo de soja refinado utilizando catalisadores básicos, identificou que a razão molar de 12:1 (etanol:triacilgliceróis) foi a que resultou em maiores taxas de conversão em ésteres etílicos, em comparação com o rendimento observado com o uso de razões molares de 6:1 e 9:1.

Marjanović et al (2009), ao estudarem a cinética da transesterificação etílica do óleo refinado de girassol sob catálise básica, observaram que quando a razão molar etanol:triacilgliceróis foi aumentada de 6:1 para 12:1, a velocidade da reação foi aumentada a ponto de alcançar a maior taxa de conversão em ésteres etílicos.

A temperatura e o tempo de reação também influenciam o rendimento da reação de transesterificação. Embora esta reação seja normalmente conduzida a uma temperatura próxima à temperatura de ebulição do álcool utilizado no processo, resultados satisfatórios também podem ser obtidos conduzindo a reação em temperaturas próxima à temperatura ambiente (FREEDMAN et al, 1984).

Ao avaliarem a influência da temperatura no rendimento da reação de transesterificação, Freedman et al (1984) conduziram a metanólise do óleo refinado de soja a temperaturas de 60°C, 45°C e 32°C, utilizando proporção molar álcool:triacilgliceróis de 6:1 e NaOH como catalisador. Os resultados apontaram que, nos primeiros minutos de reação, o rendimento em ésteres foi maior para as reações conduzidas a temperaturas mais elevadas, todavia, após 1 hora de reação, os rendimentos observados foram praticamente os mesmos para todas as temperaturas avaliadas, e após 4 horas, a reação conduzida à temperatura ambiente atingiu uma taxa de conversão próxima de 98%.

A umidade e o nível de acidez dos óleos e gorduras utilizados também influenciam o rendimento da reação de transesterificação. Apesar de serem constituídos predominantemente de triacilgliceróis, os óleos e gorduras contêm pequenas quantidades de água e de ácidos graxos livres, que são ácidos carboxílicos de cadeia carbônica longa que não se encontram esterificados ao glicerol, e que são responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras. Tanto a presença de água como a presença de ácidos graxos livres são indesejáveis, pois essas substâncias promovem a ocorrência de reações que competem com a reação de transesterificação, e que prejudicam o rendimento da conversão dos óleos e gorduras em biodiesel (FREEDMAN et al, 1984; CLEMENTS et al, 2006; KNOTHE; GERPEN, 2006).

A presença de água no meio reacional reduz significativamente a conversão dos óleos e gorduras em biodiesel. Conforme apresentado na Figura 3.2 e na Figura 3.3, a água provoca a hidrólise tanto dos ésteres alquílicos de ácidos graxos como dos triacilgliceróis (que também são ésteres), resultando na formação de ácidos graxos livres (CLEMENTS et al, 2006; KNOTHE; GERPEN, 2006).

Figura 3.2 – Reação de hidrólise de ésteres alquílicos
Fonte: Adaptado de Ramos et al (2011)

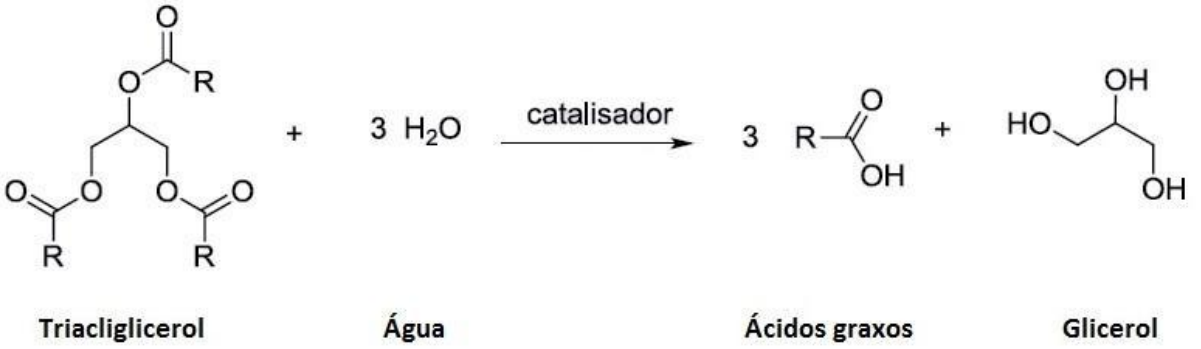


Figura 3.3 – Reação de hidrólise de triacilgliceróis
Fonte: Adaptado de Ramos et al (2011)

A presença de ácidos graxos livres no meio reacional também é indesejável para a que a reação de transesterificação ocorra de forma satisfatória. Normalmente, a reação de transesterificação é conduzida com catalisadores alcalinos, como o NaOH e o KOH, que são catalisadores eficientes e de baixo custo. Conforme apresentado na Figura 3.4, os catalisadores básicos reagem com os ácidos graxos livres presentes no meio reacional formando sais de ácidos graxos (sabão) e água. Essa reação é conhecida como reação de saponificação (CLEMENTS et al, 2006; KNOTHE; GERPEN, 2006).

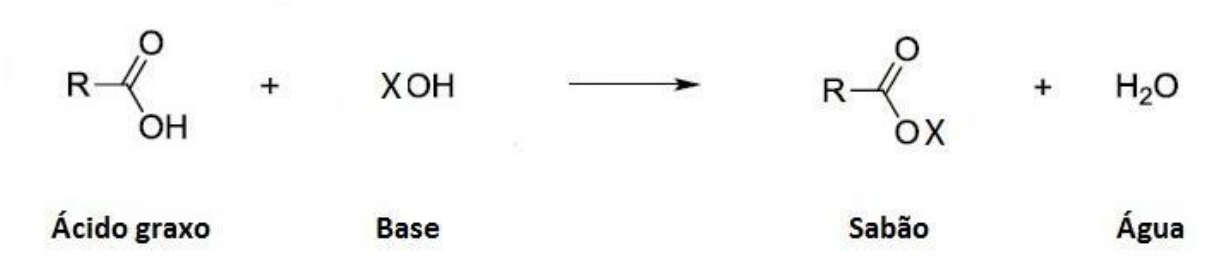


Figura 3.4 – Reação de saponificação
Fonte: Adaptado de Ramos et al (2011)

A reação de saponificação consome o catalisador do meio reacional, prejudicando rendimento da reação de transesterificação, e a presença excessiva de sabões forma emulsões que inibem a separação de fases entre os ésteres alquílicos e o glicerol, dificultando ou até mesmo impedindo as etapas posteriores de recuperação e de purificação do biodiesel e do glicerol (CLEMENTS et al, 2006; KNOTHE; GERPEN, 2006).

Segundo Freedman et al (1984), para que a reação transesterificação possa ser conduzida satisfatoriamente com o uso de catalisadores alcalinos, é necessário que o óleo ou gordura utilizado no processo possua um teor de ácidos graxos livres de no máximo 0,5%.

Segundo Haas e Foglia (2006), óleos e gorduras com teores de ácidos graxos livres de até 3% são toleráveis para a produção de biodiesel através da transesterificação com catálise básica. Entretanto, é necessária a adição de uma quantidade adicional de catalisador que será consumida na reação de saponificação, e as emulsões formadas pela presença excessiva de sabões dificultarão a etapa de separação de fases entre o biodiesel e o glicerol formados.

Óleos e gorduras com teores de ácidos graxos livres superiores a 3% não podem ser convertidos em biodiesel pelo processo convencional de transesterificação via catálise alcalina, e devem passar por um processo de pré-tratamento para a redução do nível de acidez antes de serem transesterificados (HAAS; FOGLIA, 2006).

Os ácidos graxos livres também podem reagir com o metanol ou com o etanol para formar ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e água, através da reação conhecida como esterificação, apresentada Figura 3.5. Entretanto, para que a reação de esterificação ocorra, é necessário o uso de um catalisador ácido, como, por exemplo, o $H_2SO_4$, uma vez que

catalisadores alcalinos conduzirão à indesejada reação de saponificação (CLEMENTS et al, 2006; KNOTHE; GERPEN, 2006).

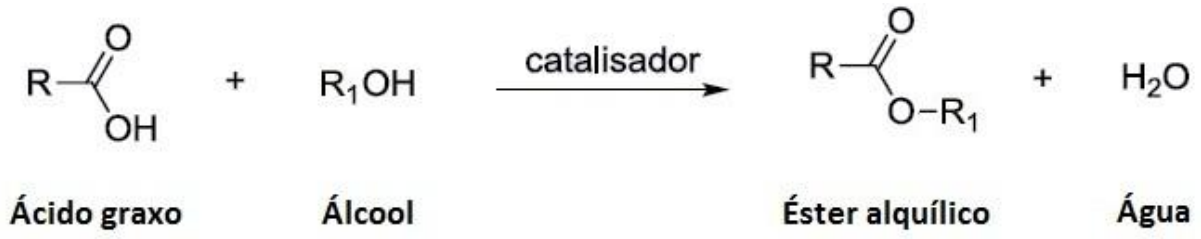


Figura 3.5 – Reação de esterificação de ácidos graxos
Fonte: Adaptado de Ramos et al (2011)

A reação de esterificação pode ser utilizada como uma etapa de pré-tratamento para reduzir o nível de acidez de óleos e gorduras com altos teores em ácidos graxos livres, colocando-os em condições adequadas para serem submetidos à reação de transesterificação.

### 3.4.2 Processo de produção industrial

O processo de produção industrial de biodiesel envolve as etapas apresentadas na Figura 3.6.

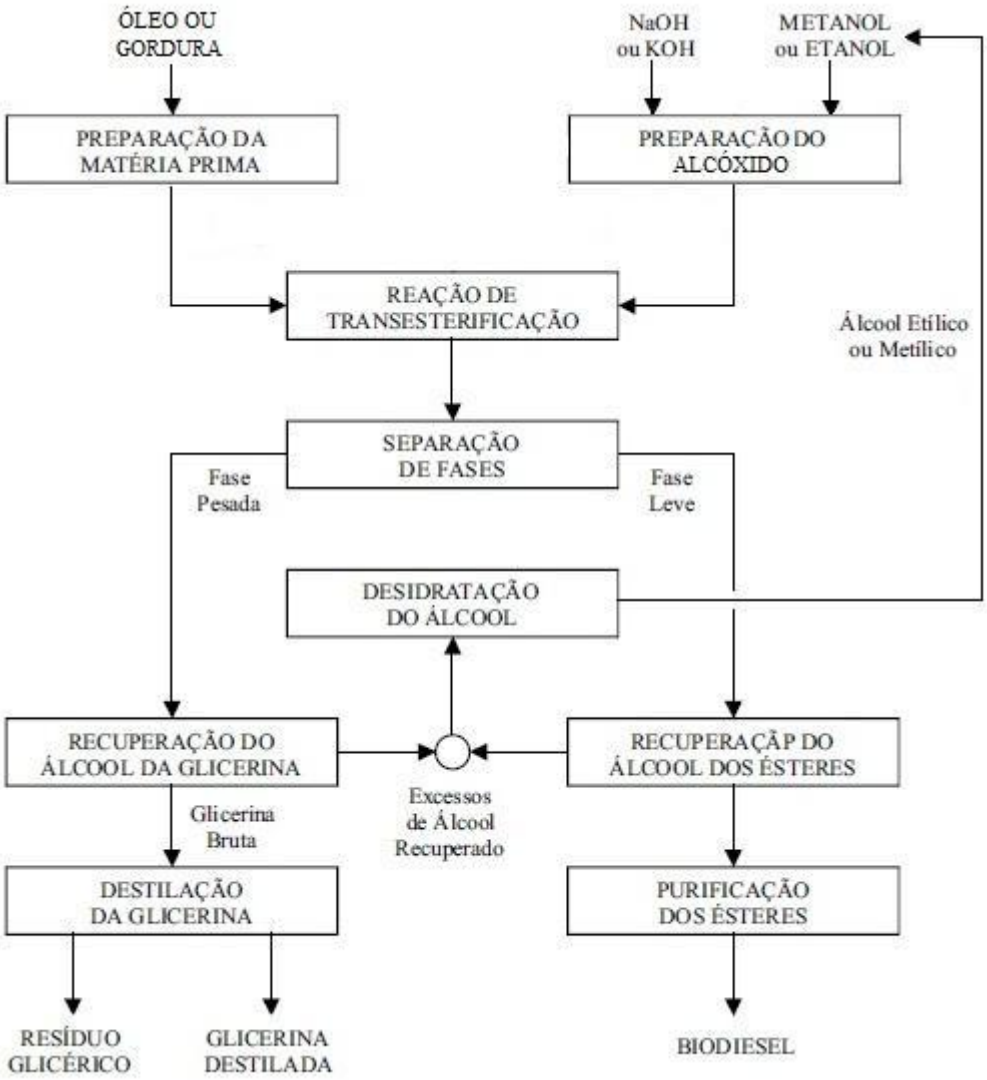


Figura 3.6 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel
Fonte: Adaptado de PARENTE, 2003

A etapa de preparação da matéria prima tem como objetivo colocar os óleos e gorduras que serão convertidos em biodiesel em condições adequadas para que a reação de transesterificação ocorra de forma eficiente e com boa taxa de conversão. Normalmente, consiste na redução dos níveis de acidez e de umidade dos óleos e gorduras. Esta etapa é de fundamental importância quando são utilizadas matérias primas de baixa qualidade, que apresentam altos teores de umidade e/ou acidez, como por exemplo óleos residuais de fritura, pois a presença de água e/ou de ácidos graxos livres pode comprometer seriamente o rendimento da reação de transesterificação ou até mesmo inviabilizá-la. As especificidades do tratamento que deve ser dado à matéria prima antes da sua conversão em biodiesel dependem fundamentalmente da sua natureza e do seu estado de degradação (PARENTE, 2003; KNOTHE; VAN GERPEN, 2006; HAAS; FOGLIA, 2006).

A preparação do catalisador consiste na dissolução da base (NaOH ou do KOH) com o álcool utilizado como agente de transesterificação (metanol ou etanol), promovendo a formação de íons alcóxidos, que catalisam a reação de transesterificação.

Assim, a reação de transesterificação é o processo químico através do qual os triacilgliceróis que constituem os óleos e gorduras são convertidos na mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos que irão compor o biodiesel.

Quando a reação de transesterificação é conduzida com o uso de catalisadores alcalinos, a presença de água no meio reacional é extremamente prejudicial para a reação de transesterificação, devido à formação de sabões, e esse é aspecto muito importante quando o etanol é utilizado como álcool transesterificante, dificultando e até mesmo impedindo o uso de etanol hidratado, que contém 5% de água, para a produção de biodiesel. Fillières et al (1995) observaram que o rendimento da transesterificação etílica do óleo de colza foi reduzido de 95% com o uso de etanol anidro (99,5%) para 30% com o uso de etanol hidratado (95%), mantidas as demais condições de operação constantes. Desse modo, a transesterificação etílica deve ser conduzida utilizando preferencialmente etanol anidro como reagente, o que eleva os custos de produção.

Após a reação de transesterificação, é formada uma massa reacional constituída de duas fases, que devem ser separadas por centrifugação ou por simples decantação. A fase inferior, mais densa, é composta pela glicerina bruta formada como coproduto da reação de transesterificação, impregnada com excesso reacional de álcool, água, catalisador e outras impurezas inerentes às matérias primas. A fase superior, menos densa, é composta pela mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, também impregnada com excessos reacionais de álcool e outras impurezas (PARENTE, 2003; KNOTHE; VAN GERPEN, 2006).

Quando o etanol é utilizado como álcool transesterificante, a separação entre a fase éster e a fase glicerol é mais difícil. Segundo Zhou et al (2003), as emulsões formadas durante a transesterificação etílica são mais estáveis do que as emulsões formadas durante a transesterificação metílica. Adicionalmente, a maior solubilidade entre os ésteres etílicos e o glicerol também dificulta a separação de fases quando o etanol é utilizado como álcool transesterificante (ATADASHI et al, 2010).

Após a separação das fases, o excesso de álcool reacional utilizado no processo, que está impregnado na glicerina bruta e na mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, deve ser recuperado por evaporação e desidratado por destilação, para que possa ser reutilizado. Quando o etanol é utilizado como álcool transesterificante, a etapa de recuperação e desidratação do excesso de álcool para reuso no processo se torna mais difícil, uma vez que o etanol forma mistura azeotrópica com a água quando atinge concentrações em torno de 95%, e não pode mais ser separado da água por destilação simples, exigindo o uso de processos mais complexos, como a destilação extrativa, que envolve o uso de reagentes químicos e maior número de equipamentos, implicando em maiores custos de produção. O uso de reagentes livres de água é muito importante para não prejudicar o rendimento da reação de transesterificação (PARENTE, 2003; KNOTHE; VAN GERPEN, 2006; CARRAMENHA, 2007).

Após a recuperação do excesso reacional de álcool, a mistura de ésteres alquílicos deve ser neutralizada, lavada e desumidificada, para que sejam removidos todos os resquícios que restaram de catalisador, água e outras impurezas, resultando finalmente em um produto que atende às especificações estabelecidas para o uso com combustível em motores Diesel e que pode ser denominado biodiesel (PARENTE, 2003; KNOTHE; VAN GERPEN, 2006).

A glicerina bruta formada como coproduto do processo, e que ainda se encontra impregnada de água, catalisador, e outras impurezas, pode ser purificada, resultando em um produto que possui valor comercial (PARENTE, 2003; KNOTHE; VAN GERPEN, 2006).

No caso da produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura, podem ser necessárias algumas adaptações no processo de produção de biodiesel, dependendo do nível de degradação desses óleos. Essas adaptações serão discutidas no Capítulo 5.

# 4 O PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL

A iniciativa do uso de óleos vegetais e de seus derivados como combustível não é nova no Brasil. Já na década de 1920, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) conduzia estudos e testes para avaliar a viabilidade do uso direto de óleos vegetais como combustível para motores Diesel, e existem relatos de que durante a segunda guerra mundial o óleo de algodão fora considerado um combustível de emergência para suprir a escassez de óleo diesel importado (SÁ FILHO et al, 1979; KNOTHE, 2006). Entretanto, foi na década de 1980, com o cenário energético abalado pelas crises internacionais do petróleo, que as pesquisas destinadas a viabilizar a produção e o uso em larga escala dos combustíveis derivados de óleos vegetais ganharam verdadeiro impulso no Brasil (NOGUEIRA; MACEDO, 2004).

Em 1980, como resultado de estudos e testes desenvolvidos ao final da década de 1970 na Universidade Federal do Ceará, o pesquisador e empresário Expedito José de Sá Parente depositou o primeiro pedido de patente brasileira referente à produção de biodiesel através do processo de transesterificação, intitulada “Processo de Produção de Combustível a Partir de Frutos e Sementes Oleaginosas”. Essa patente descreve ainda a possibilidade da separação dos ésteres produzidos em frações leves e pesadas através de um processo de destilação a vácuo, permitindo aproveitar da fração mais pesada como um substituto do óleo diesel e a fração mais leve como um substituto do querosene de aviação (PARENTE, 1980)

Ainda em 1980, foi instituído o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo), cujo objetivo era incentivar a produção de óleos vegetais em todas as regiões do país, e gerar um excedente de produção capaz de tornar o preço dos óleos vegetais competitivos com o preço do petróleo. Foi proposta a adição de 30% de óleos vegetais ao diesel mineral, buscando a substituição total no longo prazo. Entretanto, a viabilidade econômica desse programa era questionável, uma vez que os preços internacionais dos óleos vegetais superavam em mais de três vezes os preços internacionais do petróleo, e o programa foi progressivamente sendo abandonado (NOGUEIRA; MACEDO, 2004).

Em 1983, foi criado o Programa de Óleos Vegetais (OVEG), cuja finalidade específica era avaliar a viabilidade técnica e os efeitos do uso de combustíveis derivados de óleos vegetais nos motores Diesel. Durante esse programa, foram avaliados os resultados obtidos em

veículos que rodaram mais de um milhão de quilômetros utilizando como combustível ésteres metílicos e etílicos puros (B100) e em misturas de 30% em volume em relação ao diesel mineral (B30). Os resultados constataram a viabilidade técnica do uso do biodiesel como combustível para os motores Diesel, por não exigir grandes adaptações nos motores e por apresentar elevado rendimento energético. Entretanto, foi constatado que o elevado custo de produção perante o óleo diesel convencional impedia o uso do biodiesel em escala comercial (NOGUEIRA; MACEDO, 2004).

Durante a segunda metade da década de 80, e durante toda a década de 90, o Brasil careceu de um programa nacional consistente de incentivo à produção e ao uso do biodiesel. Apesar disso, diversas instituições de pesquisa e desenvolvimento tecnológico continuaram pesquisando e realizando testes com o intuito de viabilizar a produção e o uso do biodiesel em escala comercial (NOGUEIRA; MACEDO, 2004).

No início do século XXI, o governo brasileiro demonstrou novamente o seu interesse na criação de um programa de produção e uso de biodiesel em escala nacional. Em 2002, foi criado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (Probiodiesel), cujo intuito era o promover o desenvolvimento científico e tecnológico do biodiesel etílico no país. Entretanto, o Probiodiesel foi rapidamente descontinuado por não priorizar a inclusão da agricultura familiar, que veio a se tornar uma prioridade no PNPB, embora com resultados questionáveis (RAMOS et al, 2011).

Em 2003 foi instituído um Grupo de Trabalho Interministerial (GTI) com o objetivo de apresentar novos estudos sobre a viabilidade do uso de biodiesel como fonte alternativa de energia no país. Esses estudos apontaram que a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira poderia contribuir favoravelmente com o equacionamento de uma série de questões fundamentais para o país, como a geração de renda e emprego nas regiões rurais menos favorecidas, a redução das emissões de poluentes nos grandes centros urbanos, e a diminuição das importações de óleo diesel, envolvendo, portanto, aspectos de natureza social, ambiental, econômica e estratégica (GTI, 2003).

Com base nas conclusões apresentadas pelo Grupo de Trabalho Interministerial, foram estabelecidas ações visando à implementação de um programa nacional de biodiesel de caráter não restritivo e que priorizasse a inserção social dos agricultores familiares na cadeia

de produção do biodiesel, que culminaram com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), inaugurado oficialmente em 06 de dezembro de 2004.

O PNPB é um programa interministerial do governo federal que tem como objetivo promover a produção e o uso sustentável do biodiesel no Brasil, fomentando a inclusão social dos agricultores familiares e a geração de emprego e renda nas regiões rurais menos favorecidas do país através do cultivo de espécies oleaginosas (PNPB, 2004)

O PNPB se apóia  sobre tripé de sustentabilidade ambiental, social e mercadológica. Do ponto de vista ambiental, o programa busca reduzir a emissão de poluentes atmosféricos nos grandes centros urbanos e a emissão de gases de efeito estufa decorrentes do uso de combustíveis fósseis. Do ponto de vista social, busca incentivar a inclusão social dos agricultores familiares na cadeia de produção de matérias primas oleaginosas, fomentando a geração de renda e emprego nas regiões rurais menos favorecidas do país. Do ponto de vista mercadológico, busca garantir ao consumidor final suprimentos adequados, preços competitivos e um combustível de alta qualidade (PNPB, 2004).

A elaboração e a implementação do PNPB contou com o envolvimento e a participação de representantes dos principais grupos envolvidos na cadeia produtiva do biodiesel, incluindo instituições de pesquisa agropecuária, organizações de agricultores familiares, indústrias de processamento de óleos vegetais, e fabricantes de motores e de componentes automotivos. O arcabouço regulatório do PNPB foi estruturado de modo a caracterizar o programa como não restritivo, incentivando o uso de diferentes matérias primas e a participação tanto da agricultura familiar como do agronegócio (PNPB, 2004).

Nesse capítulo, são apresentados os principais aspectos do arcabouço regulatório que orienta o PNPB, e é apresentada uma análise crítica dos principais resultados e das principais dificuldades enfrentadas pelo programa.

## 4.1 Inserção do biodiesel na matriz energética

O arcabouço regulatório que orienta a produção e o uso do biodiesel no Brasil tem a sua origem com a Lei n°11.097, de 13 de janeiro de 2005.

A Lei 11.097 introduziu oficialmente o biodiesel na matriz energética brasileira ao determinar a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de 2% de biodiesel (em volume) a todo o óleo diesel comercializado ao consumidor final em qualquer parte do território nacional a partir de 2008, e de 5% de biodiesel (em volume) a todo o óleo diesel comercializado ao consumidor final em qualquer parte do território nacional a partir de 2013 (BRASIL, 2005a).

A Lei 11.097 estabeleceu ainda que esses prazos poderiam ser reduzidos pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) em função da disponibilidade de matérias primas, da capacidade industrial instalada para produção de biodiesel, da participação da agricultura familiar na oferta de matérias primas, da redução das desigualdades regionais, do desempenho dos motores com a utilização do biodiesel e das políticas industriais e de inovação tecnológica (BRASIL, 2005a). A Resolução CNPE nº 06, de 16 de setembro de 2009, antecipou o prazo para a adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel para 1 de janeiro de 2010 (CNPE, 2009).

Através da Lei 11.097, a Agência Nacional do Petróleo passou a ser denominada Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e foi incumbida de regulamentar a produção, a comercialização e o controle de qualidade do biodiesel. A ANP revisou então uma série de legislações já existentes referentes a combustíveis líquidos para inserir o biodiesel no seu escopo de regulação, e, além disso, regulamentou a cadeia de produção do biodiesel, definiu a figura do produtor de biodiesel, e estabeleceu as especificações técnicas exigidas para o combustível (BRASIL, 2005a).

A ANP também foi responsável pela regulamentação e pela realização dos leilões públicos de aquisição de biodiesel. Ao final de 2005, o sistema de leilões públicos foi criado com o objetivo de incentivar o desenvolvimento da capacidade de produção de biodiesel no país, e de garantir a existência de suprimentos adequados para atender às misturas compulsórias que começaram a vigorar a partir de janeiro de 2008.

Através do sistema de leilões, as usinas produtoras de biodiesel vendem antecipadamente, e a preços conhecidos, uma determinada quantidade de biodiesel que deverá ser entregue posteriormente para garantir o abastecimento do mercado e atender aos percentuais de mistura obrigatória. Dessa forma, as usinas têm a garantia de que toda a sua produção será comercializada a preços economicamente viáveis.

De acordo com dados da ANP, até agosto de 2011 foram realizados 23 leilões públicos de aquisição de biodiesel, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Resultado dos leilões públicos de aquisições de biodiesel realizados pela ANP

| | Data de realização | Volume arrematado ($m^3$) | Preço médio (R$/$m^3$) | Prazo de entrega |
|---|---|---|---|---|
| Leilão ANP nº 1 | nov/05 | 70.000 | 1.904,84 | jan/06 a dez/06 |
| Leilão ANP nº 2 | mar/06 | 170.000 | 1.859,65 | jul/06 a jul/07 |
| Leilões ANP nº 3 e 4 | jul/06 | 600.000 | 1.747,09 | jan/07 a dez/07 |
| Leilão ANP nº 5 | fev/07 | 45.000 | 1.862,14 | até dez/07 |
| Leilões ANP nº 6 e7 | nov/07 | 380.000 | 1.857,12 | jan/08 a jun/08 |
| Leilões ANP nº 8 e 9 | abr/08 | 330.000 | 2.690,41 | jul/08 a set/08 |
| Leilões ANP nº 10 e 11 | ago/08 | 330.000 | 2.605,65 | out/08 a dez/08 |
| Leilão ANP nº 12 | nov/08 | 330.000 | 2.386,52 | jan/09 a mar/09 |
| Leilão ANP nº 13 | fev/09 | 315.000 | 2.155,22 | abr/09 a jun/09 |
| Leilão ANP nº 14 | mai/09 | 460.000 | 1.892,97 | jul/09 a set/09 |
| Leilão ANP nº 15 | ago/09 | 460.000 | 2.265,98 | out/09 a dez/09 |
| Leilão ANP nº 16 | nov/09 | 575.000 | 2.326,67 | jan/10 a mar/10 |
| Leilão ANP nº 17 | mar/10 | 565.000 | 2.237,05 | abr/10 a jun/10 |
| Leilão ANP nº 18 | mai/10 | 600.000 | 2.105,58 | jul/10 a set/10 |
| Leilão ANP nº 19 | set/10 | 615.000 | 1.744,00 | out/10 a dez/10 |
| Leilão ANP nº 20 | nov/10 | 600.000 | 2.296,76 | jan/11 a mar/11 |
| Leilão ANP nº 21 | fev/2011 | 660.000 | 2.046,20 | abr/11 a jun/11 |
| Leilão ANP nº 22 | mai/2011 | 700.000 | 2.207,60 | jul/11 a set/11 |
| Leilão ANP nº 23 | ago/2011 | 700.000 | 2.207,60 | out/11 a dez/11 |

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2011)

A mistura compulsória de biodiesel ao óleo diesel mineral e o sistema de leilões antecipados foram elementos fundamentais para garantir o desenvolvimento da capacidade de produção do biodiesel no Brasil e estruturar esse novo setor industrial. Sem as garantias proporcionadas por esses mecanismos regulatórios, os agentes privados não estariam dispostos a assumir os riscos de investir massivamente em unidades industriais de produção de biodiesel, e o setor não teria se desenvolvido da forma como se desenvolveu (PRATES et al, 2007).

Os preços negociados nos leilões de biodiesel superam significativamente o preço de produção do óleo diesel, e essa diferença de custos é coberta pela Petrobras, que adquire quase a totalidade do biodiesel negociado nos leilões. A Petrobras, por sua vez, repassa essa diferença de custos para as distribuidoras de combustível, que necessitam do biodiesel para atender aos percentuais de mistura obrigatórios.

Além dos leilões públicos de biodiesel realizados pela ANP, também foram realizados pelas empresas distribuidoras de combustíveis alguns leilões emergenciais, com o objetivo de formar estoques nos períodos mais críticos em que as entregas de biodiesel pelas usinas que venceram os leilões realizados pela ANP não eram suficientes para atender às misturas compulsórias estabelecidas pela legislação.

Conforme apresentado na Tabela 4.2 e na Tabela 4.3, a capacidade industrial de produção de biodiesel no Brasil se desenvolveu significativamente após a implementação do PNPB, de modo que o programa pode ser considerado bem sucedido sob esse aspecto. Anteriormente ao PNPB, o Brasil não dispunha de nenhuma unidade de produção industrial de biodiesel, e ao final do ano de 2010, seis anos após o lançamento do programa, o país contava com 66 unidades produtoras de biodiesel autorizadas a operar pela ANP, totalizando uma capacidade instalada de produção da ordem de 5,8 bilhões de litros de biodiesel por ano, o suficiente para substituir cerca de 14% de todo o óleo diesel consumido no país naquele ano (ANP, 2011b).

Tabela 4.2 - Unidades de produção de biodiesel autorizadas a operar no Brasil

| ANO | CO | N | NE | S | SE | BRASIL |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2005 | 1 | 1 | 3 | 1 | 2 | 8 |
| 2006 | 4 | 1 | 6 | 1 | 7 | 19 |
| 2007 | 21 | 4 | 6 | 6 | 11 | 48 |
| 2008 | 28 | 6 | 8 | 7 | 13 | 62 |
| 2009 | 28 | 6 | 8 | 7 | 13 | 62 |
| 2010 | 30 | 6 | 6 | 10 | 14 | 66 |

Fonte: Elaboração própria com base em dados da ANP (2011b)

Tabela 4.3 - Capacidade anual de produção de biodiesel autorizada pela ANP no Brasil (m³/ano)

| ANO | CO | N | NE | S | SE | BRASIL |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2005 | 7.200 | 10.800 | 33.984 | 10.800 | 21.600 | 84.384 |
| 2006 | 206.564 | 10.800 | 332.784 | 10.800 | 196.200 | 757.148 |
| 2007 | 954.151 | 156.240 | 607.464 | 572.760 | 711.374 | 3.001.990 |
| 2008 | 1.465.963 | 185.040 | 720.504 | 727.801 | 778.694 | 3.878.003 |
| 2009 | 1.759.723 | 185.040 | 824.695 | 931.439 | 839.171 | 4.540.068 |
| 2010 | 2.299.603 | 192.600 | 740.927 | 1.558.919 | 1.014.080 | 5.806.129 |

Fonte: Elaboração própria com base em dados da ANP (2011b)

Do ponto de vista regional, como pode ser observado na Tabela 4.2 e na Tabela 4.3, a região Centro-Oeste é a região que detém o maior número de unidades de produção autorizadas a operar e também a maior capacidade instalada para produção de biodiesel do Brasil. Ao final de 2010, aproximadamente 46% das unidades de produção autorizadas a operar e 40% da capacidade de produção de biodiesel instalada no Brasil estavam concentradas na região Centro-Oeste.

A região Sul, embora possua um número menor de unidades de produção do que a região Sudeste, detém a segunda maior capacidade de produção instalada. Concentrando 15% das unidades de produção autorizadas a operar no Brasil, a região Sul responde por 27% de toda a capacidade industrial instalada para a produção de biodiesel no país, enquanto a região Sudeste detém 21% das unidades de produção autorizadas a operar e 18% da capacidade de produção instalada.

A região Nordeste detém 9% das unidades de produção e 12% da capacidade de produção instalada, e a região Norte detém 9% das unidades de produção e apenas 3% da capacidade de produção instalada no país.

Conforme apresentado na Tabela 4.3, do ponto de vista regional é possível observar que houve uma grande concentração da capacidade industrial de produção de biodiesel nas regiões Centro-Oeste e Sul do país, que em 2010 responderam respectivamente por 40% e 27% da capacidade de produção total instalada no Brasil. Em contrapartida, as regiões Norte e Nordeste concentraram, respectivamente, apenas 3% e 12% da capacidade de produção de biodiesel instalada no Brasil em 2010. Esse é um resultado que de certa forma contraria os objetivos iniciais do PNPB, que pretendia incentivar a produção de biodiesel nas regiões

Norte e Nordeste do país. Como será apresentado nas próximas seções, o óleo de soja é a principal matéria prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil, e o fato de as regiões Centro-Oeste e Sul abrigarem os grandes pólos sojicultores do país explica a grande concentração geográfica da capacidade de produção de biodiesel nessas regiões.

Apesar disso, é possível concluir que o PNPB obteve sucesso em promover o desenvolvimento da capacidade de produção de biodiesel no Brasil e em inserir o biodiesel na matriz energética nacional. Ao final de 2010, a capacidade industrial de produção de biodiesel instalada no Brasil seria suficiente para substituir aproximadamente 14% do consumo nacional de óleo diesel naquele ano. Além disso, PNPB conseguiu antecipar para 2010 a meta de substituição de 5% do óleo diesel consumido no país por biodiesel, inicialmente prevista apenas para 2013, o que significou a produção e o consumo de aproximadamente 2,4 bilhões de litros de biodiesel no ano de 2010. Esse resultado situou o Brasil entre os maiores produtores e consumidores mundiais de biodiesel, ao lado de países como a Alemanha, a França e os Estados Unidos, que investem na produção de biodiesel há cerca duas décadas.

## 4.2 Selo Combustível Social

A inclusão social dos agricultores familiares na cadeia de produção do biodiesel e a geração renda e emprego nas regiões menos favorecidas do país do Brasil foram apresentados como objetivos importantes do PNPB.

A produção de biodiesel a partir do óleo de mamona foi alvo de intensa propaganda na ocasião do lançamento do PNPB. Afirmava-se que a região Nordeste possuía um grande potencial para o cultivo de mamona, e que essa atividade poderia gerar grande volume de emprego e de renda para os agricultores familiares residentes nessa região. Sob essa argumentação, o PNPB era apresentado também como um programa de desenvolvimento social para a região Nordeste.

Holanda (2004) estimou que para cada 1% de participação de agricultura familiar no mercado de biodiesel, poderiam ser criados 45.000 empregos diretos no campo, com uma renda anual média de R$ 4.900 por emprego, e apontou que o cultivo de mamona por pequenos agricultores familiares na região Nordeste poderia ser uma importante fonte de geração de renda e emprego naquela região. Todavia, como será discutido a seguir, até 2010 o PNPB não

foi capaz de inserir a agricultura familiar das regiões Norte e Nordeste de forma consistente na cadeia produtiva do biodiesel, e os objetivos sociais almejados pelo programa ainda não foram logrados.

A ferramenta criada pelo PNPB para fomentar a inclusão social da agricultura familiar e a geração de renda emprego nas regiões menos favorecidas do país é o Selo Combustível Social. O Selo Combustível Social foi instituído no arcabouço regulatório do PNPB através do Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004, e é um componente de identificação concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) ao produtor de biodiesel que atender a determinados critérios de inclusão da agricultura familiar no seu processo de produção.

O produtor de biodiesel que for detentor do Selo Combustível Social possui o direito de usufruir dos benefícios de políticas públicas específicas, tais como alíquotas diferenciadas de impostos, linhas especiais de financiamento e prioridade na participação dos leilões públicos de biodiesel realizados pela ANP.

Segundo dados do Ministério do Desenvolvimento Agrário, apresentados na Tabela 4.4, ao final de 2010 havia 33 usinas de produção de biodiesel certificadas com o Selo Combustível Social, respondendo por 87% da capacidade de produção instalada no país naquele ano (MDA, 2011).

Tabela 4.4 - Unidades de produção de biodiesel detentoras do Selo Combustível Social

| | |
|---|---|
| 2005 | 3 |
| 2006 | 9 |
| 2007 | 26 |
| 2008 | 30 |
| 2009 | 32 |
| 2010 | 33 |

Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA, 2011)

Para ter direito ao Selo Combustível Social, o produtor de biodiesel deve cumprir três pré-requisitos:

i. adquirir de agricultores familiares um percentual mínimo de matéria prima definido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário, que pode ser diferenciado para cada região e deve ser estipulado em relação às aquisições monetárias anuais de matéria prima efetuadas pelo produtor;
ii. celebrar com os agricultores familiares contratos que atendam aos requisitos estabelecidos pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário;
iii. assegurar assistência e capacitação técnica aos agricultores familiares.

Inicialmente, os percentuais mínimos de aquisições de matéria prima da agricultura familiar estipulados pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário eram de 50% na região Nordeste e no semiárido, 30% nas regiões Sudeste e Sul, e 10% nas regiões Norte e Centro-Oeste (BRASIL, 2005d). Todavia, em 2009 o Ministério do Desenvolvimento Agrário reduziu o percentual mínimo de aquisições na região Nordeste e no semiárido para 30% e elevou para 15% o percentual mínimo nas regiões Norte e Centro-Oeste (BRASIL, 2009).

Essa redução no percentual mínimo de aquisições da agricultura familiar necessário para obter o Selo Combustível Social na região Nordeste e no semiárido, é um indicador da dificuldade que o PNPB enfrenta para inserir os agricultores familiares dessas regiões na cadeia de produção do biodiesel, e vai na contramão dos objetivos sociais previstos pelo PNPB, uma vez que era justamente nessas regiões que o programa buscava priorizar a inserção da agricultura familiar e a geração de renda e emprego.

Os dados apresentados na Tabela 4.5 indicam que grande parte dos estabelecimentos de agricultura familiar que participam do PNPB estão localizados na região Nordeste. Em 2008, quando a mistura B2 tornou-se obrigatória no país, havia um total de 27.858 estabelecimentos de agricultura familiar participantes do PNPB, sendo que 17.187 (cerca de 62%) estavam localizados na região Nordeste. Já em 2010, quando mistura B5 tornou-se obrigatória, o número de estabelecimentos passou para 100.371, sendo que 41.253 (cerca de 41%) estavam localizados na região Nordeste (MDA, 2011).

Tabela 4.5 - Número de estabelecimentos de agricultura familiar participantes do PNPB

| | S | NE | CO | SE | N | BRASIL |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2005 | - | 15.000 | - | 914 | 414 | 16.328 |
| 2006 | 8.736 | 30.226 | 1.441 | 7 | 185 | 40.595 |
| 2007 | 27.928 | 6.850 | 1.690 | 55 | 223 | 36.746 |
| 2008 | 8.767 | 17.187 | 1.662 | 27 | 215 | 27.858 |
| 2009 | 29.150 | 17.711 | 2.550 | 1.457 | 179 | 51.047 |
| 2010 | 52.187 | 41.253 | 3.388 | 3.297 | 246 | 100.371 |

Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA, 2011)

Entretanto, apesar de a região Nordeste abrigar grande parte dos estabelecimentos de agricultura familiar que participam do PNPB, a análise da participação regional no valor monetário das aquisições de matérias primas oriundas da agricultura familiar no ano de 2010 revela que o PNPB não foi capaz de promover a inclusão social e a geração de renda nessa região. Conforme os dados apresentados na Tabela 4.6, no ano de 2010 o montante de aquisições da agricultura familiar pelas usinas produtoras de biodiesel foi de aproximadamente R$ 1,06 bilhões. Entretanto, desse total, apenas R$ 52,9 milhões foram adquiridos de agricultores familiares da região Nordeste (cerca de 5%), e o montante adquirido de agricultores familiares da região Norte foi desprezível (cerca de 0%). Por sua vez, as aquisições provenientes de agricultores familiares da região Sul ligados à cadeia produtiva da soja atingiu a cifra de R$ 719,9 milhões (cerca de 68% do total) e as aquisições provenientes de agricultores familiares da região Centro-Oeste, também ligados à cadeia produtiva da soja, foi de R$ 243,5 milhões (cerca de 23% do total) (MDA, 2011).

Tabela 4.6 - Aquisições de matérias primas oriundas da agricultura familiar (Milhões de R$)

| | S | NE | CO | SE | N | BRASIL (Milhões de R$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2006 | - | - | - | - | - | 68,6 |
| 2007 | - | - | - | - | - | 117,5 |
| 2008 | - | - | - | - | - | 276,5 |
| 2009 | - | - | - | - | - | 677,3 |
| 2010 | 719,9 | 52,9 | 243,5 | 42,4 | 0 | 1.058,7 |

Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA, 2011)

Essa análise indica que a agricultura familiar que está efetivamente inserida no PNPB não está vinculada às regiões Norte e Nordeste do país e nem à produção de palma ou mamona, e sim à cadeia produtiva da soja nas regiões Sul e Centro-Oeste. Novamente, esse é um resultado contrário às expectativas de inclusão social do PNPB, pois a agricultura familiar ligada à cadeia produtiva da soja nas regiões Sul e Centro-Oeste do Brasil já constitui uma cadeia produtiva consolidada há muito tempo, de modo que não houve nenhuma inclusão social nesse sentido. Os objetivos de inclusão social inicialmente previstos pelo PNPB referiam-se, sobretudo, à inserção da agricultura familiar ligada à cadeia produtiva da mamona na região Nordeste do país, cuja participação no PNPB ainda é ínfima.

Entre 2005 e 2010, não foi possível observar nenhum desenvolvimento expressivo do cultivo de mamona na região Nordeste para a produção de biodiesel. Pelo contrário, durante esse período, foi observado um decréscimo tanto da área cultivada com mamona quanto da produção de mamona nessa região. De acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), durante a safra 2004/2005, foram cultivados 209,8 mil hectares de mamona e produzidos 202 mil toneladas de mamona na região Nordeste do Brasil. Durante a safra 2009/2010, a área cultivada caiu para 146,8 mil hectares e a produção para 88,3 mil toneladas (CONAB, 2011).

Hall et al (2009) apontam que a produção de óleo de mamona no Brasil ainda é muito pequena, e é direcionada para outras aplicações que não a sua transformação em biodiesel, visto que o óleo de mamona é um produto que possui diversas aplicações alternativas na indústria química que lhe conferem um preço de mercado muito mais atraente.

Rathmann et al (2011) concluíram que até 2010 não foi possível observar a geração de emprego e de renda de forma significativa na região Nordeste do Brasil atrelada ao cultivo de mamona por agricultores familiares ligados ao PNPB, e que as unidades de biodiesel destinadas a processar óleo de mamona na região Nordeste do país operam com elevadas taxas de ociosidade e basicamente processam óleo de soja como matéria prima.

Segundo Vedana (2011), a assistência técnica e a capacitação dos agricultores familiares são aspectos fundamentais para que a agricultura familiar possa ser inserida de forma consistente na cadeia de produção de oleaginosas destinadas à fabricação de biodiesel, principalmente no caso de espécies cuja cadeia produtiva ainda não está plenamente consolidada no país, como é o caso da mamona. A organização de pequenos produtores em arranjos produtivos eficientes e

a transferência de tecnologia necessária para formação de novas cadeias de produção agrícola baseadas na agricultura familiar demanda investimentos expressivos, e pode levar um tempo bastante longo para se consolidar.

A atual regulamentação do Selo Combustível Social transfere para o produtor de biodiesel a tarefa de capacitar e de transferir tecnologia para os agricultores familiares, e como consequência, os produtores de biodiesel acabaram optando por adquirir matérias primas de agricultores familiares ligados à cadeia produtiva da soja, que já está consolidada nas regiões Sul e Centro-Oeste do país e que não necessita de transferência de tecnologia. Novamente, esse resultado não corrobora os objetivos sociais almejados pelo PNPB (VEDANA, 2011).

Conforme é possível observar na Tabela 4.7, de acordo com dados da ANP, o óleo de soja representou 82,34% das matérias primas destinadas à produção de biodiesel no Brasil no ano de 2010, seguido pelo sebo bovino, que contribuiu 12,91% do total de matérias primas, e pelo óleo de algodão, que contribuiu com 2,40%. As demais matérias primas tiveram participação muito pequena, e o óleo de mamona sequer consta na lista de matérias primas utilizadas (ANP, 2011a).

Tabela 4.7 - Participação percentual das diferentes matérias primas na produção de biodiesel no Brasil em 2010

| Matéria prima | Participação (%) |
|---|---|
| Óleo de soja | 82,34 |
| Sebo bovino | 12,91 |
| Óleo de algodão | 2,40 |
| Outros materiais graxos | 1,63 |
| Óleo de fritura usado | 0,21 |
| Óleo de palma | 0,21 |
| Gordura de porco | 0,11 |
| Gordura de frango | 0,10 |
| Óleo de nabo forrageiro | 0,06 |
| Óleo de amendoim | 0,02 |
| Óleo de girassol | 0,01 |
| Óleo de sésamo | 0,01 |

Fonte: Elaboração própria com base em ANP (2011a)

Esses dados indicam que a produção de biodiesel no Brasil depende fundamentalmente do uso de óleo de soja como matéria prima graxa. A indústria da soja é uma indústria amplamente difundida e desenvolvida no país, e que conta com ampla infraestrutura tecnológica, produtiva e logística já implementada e consolidada. De fato, até o ano de 2010 a soja foi a única oleaginosa produzida em escala suficientemente grande para sustentar a produção brasileira de biodiesel. Deve-se notar ainda que o cultivo de soja não tem como objetivo principal a produção de óleo, e sim a produção de farelo proteico utilizado na produção de ração animal, de modo que o óleo de soja pode ser considerado um coproduto da produção de ração animal. Aproximadamente de 80% da massa dos grãos de soja é constituída pelo farelo proteico, e apenas 20% é constituída de óleo.

A segunda matéria prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil no ano de 2010 foi o sebo bovino, um coproduto da indústria de processamento de carnes, que também é uma indústria amplamente desenvolvida e consolidada no país.

As demais matérias primas tiveram participação muito pouco expressiva para a produção de biodiesel em 2010, com destaque para o óleo de algodão, que contribuiu com uma parcela de 2,4%. O algodão é também uma cultura bem desenvolvida no país e o caroço de algodão, a partir do qual é obtido o óleo de algodão, é um coproduto resultante da extração do algodão em pluma.

Com relação aos óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura, o PNPB sequer menciona essa fonte matéria-prima em seu arcabouço regulatório.

Entretanto, em países pioneiros na produção de biodiesel, como, por exemplo, a Áustria, esses óleos residuais são vistos como uma matéria prima importante para complementar a produção de biodiesel. Segundo Mittelbach (2008), os primeiros experimentos com o uso óleos residuais de fritura para a produção de biodiesel na Áustria datam de 1983, e, desde 2005, todos os ônibus que compõem a frota de transporte público da cidade de Graz operam utilizando biodiesel puro (B100) produzido a partir de óleos residuais provenientes de processos de fritura (MITTELBACH, 2008; BIOFUEL CITIES, 2009)

Vedana (2007) sugere que o Selo Combustível Social deveria ser estendido às usinas de biodiesel que utilizarem óleos e gorduras residuais provenientes de fritura como matéria prima, sob a argumentação de que a coleta seletiva desse material por cooperativas de

reciclagem, associações de catadores e outra associações do gênero poderia ajudar a promover a inclusão social também nas cidades e zonas urbanas, onde muitas pessoas vivem abaixo da linha de pobreza.

Apesar de o uso de etanol como álcool transesterificante para a produção de biodiesel no Brasil contribuir de forma mais significativa para a geração de renda e emprego no país, ao contrário do uso do metanol, que é um insumo importado, o Selo Combustível Social não contempla o etanol como matéria prima capaz de contribuir com a inclusão social nas regiões rurais do pais, e o PNPB não possui nenhuma medida de incentivo ao uso da rota etílica.

## 4.3 Regime tributário

A estrutura tributária que rege o PNPB foi elaborada como uma ferramenta para auxiliar o programa a alcançar os objetivos de incentivar a produção de biodiesel nas regiões Norte e Nordeste do país, de inserir a agricultura familiar na cadeia de produção do biodiesel, e de incentivar a produção de biodiesel a partir da palma e da mamona.

Desse modo, a estrutura tributária do PNPB oferece incentivos fiscais diferenciados para os produtores de biodiesel localizados nas regiões Norte e Nordeste, para o produtores que possuem o Selo Combustível Social, e para os produtores que utilizam mamona ou palma como matéria prima. Entretanto, conforme será apresentado a seguir, as dificuldades de inserção da agricultura familiar de palma e de mamona das regiões Norte e Nordeste acabaram forçando o PNPB a flexibilizar o seu mecanismo de incentivos tributários para os produtores dessas regiões.

Além desse mecanismo de incentivos fiscais diferenciados, todos os produtores de biodiesel são isentos da cobrança do Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI).

A Lei n°11.116, em conjunto com os decretos que a regulamentam, constituem os principais dispositivos legais que determinam o sistema de tributação incidente sobre o biodiesel.

Esta lei prevê que a Contribuição para o PIS/Pasep e a Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social – Cofins devem incidir uma única vez sobre a receita bruta auferida com a venda de biodiesel em alíquotas de 6,15% e 28,32%, respectivamente (BRASIL, 2005b).

Entretanto, a Lei 11.116 também permite ao produtor ou importador de biodiesel optar por um regime especial de incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da Cofins, no qual as alíquotas para essas contribuições ficam fixadas, respectivamente, em R$ 120,14 e R$ 553,19 por metro cúbico de biodiesel vendido. Adicionalmente, o Poder Executivo fica autorizado a estabelecer coeficientes de redução para as alíquotas de incidência desses tributos no regime especial, além de estabelecer coeficientes de redução diferenciados em função da matéria prima utilizada, da posse do Selo Combustível Social, da região de produção, ou da combinação entre esses fatores (BRASIL, 2005b).

A Lei 11.116 estabelece ainda que a soma das alíquotas efetivas da Contribuição ao PIS/Pasep e da Cofins incidentes sobre o biodiesel, após a aplicação dos coeficientes de redução, não podem ser superiores à soma das alíquotas da Contribuição ao PIS/Pasep, da Cofins e da Contribuição de Intervenção do Domínio Econômico (CIDE) incidentes sobre o óleo diesel de origem mineral (BRASIL, 2005b).

O coeficiente de redução citado na Lei 11.116 foi inicialmente estabelecido em 0,67 através do Decreto 5.297, de 06 de dezembro de 2004, sendo posteriormente alterado para 0,6763 através do Decreto 5.457, de 06 de junho de 2005, e para 0,7357 através do Decreto 6.606, de 21 de outubro de 2008 (BRASIL, 2004a; 2005c; 2008a).

A aplicação do coeficiente de redução de 0,7357 implica em alíquotas efetivas de incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da Cofins de R$ 31,75 e de R$ 146,20 por metro cúbico de biodiesel, respectivamente (BRASIL, 2008a).

Através do Decreto 5.297, de 06 de dezembro de 2004, os coeficientes de redução diferenciados em função da região de produção, do tipo de matéria-prima e da posse do Selo Combustível Social foram inicialmente estabelecidos em 0,775 para o biodiesel fabricado a partir de mamona ou de palma nas regiões Norte, Nordeste, incluindo a região semiárida; em 0,896 para o biodiesel fabricado por usinas detentoras do Selo Combustível Social; e em 1,0 para o biodiesel fabricado por usinas detentoras do Selo Combustível Social a partir de mamona ou palma nas regiões Norte, Nordeste e semiárido (BRASIL, 2004a).

Posteriormente, o Decreto 6.458, de 14 de maio de 2008 estendeu a aplicação do coeficiente de redução de 1,0 para o biodiesel fabricado por usinas detentoras do Selo Combustível Social a partir de qualquer matéria prima nas regiões Norte, Nordeste e semiárido (BRASIL, 2008b).

Essa flexibilização é um indicador das dificuldades enfrentadas pelo PNPB em promover a inclusão da palma e da mamona oriundas da agricultura familiar como matérias primas para a produção de biodiesel nas regiões Norte, Nordeste e semiárido, e na prática, permitiu que as usinas dessas regiões pudessem usufruir da isenção fiscal total mesmo utilizando o óleo de soja como matéria prima, o que é contraditório com os objetivos inicialmente previstos pelo PNPB.

Apesar de o Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI) incidir sobre a industrialização ou importação de biodiesel, a alíquota de incidência é de 0%, conforme estabelecido inicialmente através do Decreto 5.298, de 06 de dezembro de 2004, e posteriormente pelo Decreto 6.006, de 28 de dezembro de 2006 (BRASIL, 2005b; 2006).

A Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico (CIDE), que incide sobre o óleo diesel mineral, não incide sobre o biodiesel.

A Tabela 4.8 apresenta a incidência de impostos federais incidentes sobre o biodiesel e sobre o óleo diesel mineral.

Tabela 4.8 - Tributos incidentes sobre o biodiesel de acordo com o tipo e origem da matéria prima (R$/m³)

| | Regra Geral | Mamona ou Palma no Norte, Nordeste ou Semiárido | Agricultura Familiar no Sul e Sudeste ou Centro-Oeste | Agricultura Familiar no Norte, Nordeste ou Semiárido | Diesel mineral |
|---|---|---|---|---|---|
| IPI | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | Não incide |
| CIDE | Não incide | Não incide | Não incide | Não incide | 47,00 |
| PIS/PASEP | 31,75 | 27,03 | 12,49 | 0,00 | 26,36 |
| COFINS | 146,20 | 124,46 | 57,53 | 0,00 | 121,64 |
| TOTAL | 177,95 | 151,49 | 70,02 | 0,00 | 195,00 |

Fonte: Elaboração própria com base em Brasil (2004a; 2004c; 2006; 2008a; 2008b; 2011)

## 4.4 Custo de oportunidade dos óleos vegetais

Na década de 1980, apesar de constatada a viabilidade técnica da substituição parcial do óleo diesel consumido no Brasil por biodiesel, o elevado custo do biodiesel perante o óleo diesel mineral, decorrente do alto custo dos óleos vegetais, impediu o seu uso do biodiesel em escala comercial (MACEDO; NOGUEIRA, 2004). Portanto, este tem sido como o principal entrave à penetração maciça do biodiesel na matriz energética brasileira e mundial.

Atualmente, no Brasil, apesar de alguns óleos vegetais serem produzidos a custos competitivos com o custo do óleo diesel mineral, as indústrias química, alimentícia, farmacêutica e cosmética estão dispostas a pagar pelos óleos vegetais um preço superior ao preço que o mercado de combustíveis está disposto a pagar por um substituto do óleo diesel.

A Tabela 4.9 apresenta uma estimativa feita para os custos de produção e de oportunidade dos óleos vegetais de mamona, soja e palma em 2004. Como é possível observar, o custo de oportunidade desses três óleos é muito superior ao custo de produção do óleo diesel. Mesmo o óleo de palma, cujo custo de produção é competitivo com o custo de produção do óleo diesel, mostra-se economicamente inviável para a produção de biodiesel em função do seu alto custo de oportunidade, que pode chegar ao dobro do custo do óleo diesel de referência (MACEDO; NOGUEIRA, 2004).

Tabela 4.9 - Custo de produção e custo de oportunidade dos óleos vegetais de mamona, soja e palma

| | Custo de produção (US$/l) | Custo de oportunidade (US$/l) |
|---|---|---|
| Óleo de mamona | 0,43 – 0,57 | 0,92 – 0,94 |
| Óleo de soja | Não informado | 0,37 – 0,46 |
| Óleo de palma | 0,17 – 0,20 | 0,44 – 0,52 |
| Óleo diesel de referência | 0,25 | |

Fonte: Macedo e Nogueira (2004)

Dessa forma, o alto preço que os mercados de produtos químicos, alimentícios, farmacêuticos e cosméticos estão dispostos a pagar pelos óleos vegetais produzidos no Brasil tornam o custo de oportunidade desses óleos muito elevado para competir no mercado de combustíveis, tornando a produção brasileira de biodiesel refém das políticas públicas de uso compulsório e de incentivos fiscais. Esse problema só pode ser solucionado com o desenvolvimento de novas matérias primas graxas que possam ser produzidas em grande escala a um custo

reduzido, e que não possam ser utilizadas em aplicações alternativas capazes de lhes conferir maior valor agregado.

A produção de biodiesel a partir do óleo extraído de microalgas representa uma alternativa promissora no longo prazo, todavia, essa tecnologia ainda está fase de desenvolvimento e se encontra no início de sua curva de aprendizagem, necessitando ganhar escala para se tornar viável de vista econômico, o que não deve ocorrer no curto e médio prazo (MENDES; COSTA, 2010).

No curto prazo, uma opção possível é o uso de matérias primas residuais tais como gorduras animais, borras resultante do processo de refino de óleos vegetais, óleos utilizados em processos de fritura e materiais graxos presentes nos esgotos. Essas são matérias primas prontamente disponíveis, e por serem matérias primas residuais e de baixa qualidade, podem ser obtidas a custos reduzidos. Apesar de não serem matérias primas disponíveis em grande escala, considerando-se a magnitude do consumo de óleo diesel no Brasil, elas podem ser úteis como matérias primas complementares para a produção de biodiesel no âmbito do PNPB.

Macedo e Nogueira (2004) estimam que em geral o custo do óleo vegetal corresponde a aproximadamente 85% dos custos de produção do biodiesel quando este é produzido em plantas de alta capacidade, e que, portanto, há interesse econômico em reduzir o custo da matéria prima graxa e eventualmente obtê-la a partir de rejeitos como gorduras animais resultante dos processos de abate, óleos residuais provenientes de processos de fritura, borras resultantes do refino óleos vegetais e até mesmo águas servidas.

# 5 ÓLEOS RESIDUAIS DE FRITURA COMO MATÉRIA PRIMA COMPLEMENTAR PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

## 5.1 Benefícios da revalorização de rejeitos para produção de biocombustíveis nos grandes centros urbanos

Os grandes centros urbanos enfrentam dificuldades para destinar de forma adequada a quantidade enorme de resíduos gerados diariamente pela população, sobretudo nos países em desenvolvimento, nos quais a infraestrutura de coleta e destinação é deficiente e a população cresce em número e em capacidade de consumo. Nesse contexto, a revalorização dos resíduos urbanos através da sua transformação em matérias primas que podem ser inseridas nos sistemas produtivos está ganhando espaço cada vez maior, não apenas porque esses resíduos podem constituir matérias primas de baixo custo para a produção de diversos bens e serviços, mas principalmente porque os efeitos da degradação socioambiental decorrente da produção desenfreada de resíduos já atingem níveis alarmantes (COSTA NETO et al, 2000).

Cada vez mais, torna-se imprescindível que estratégias ambientais sejam aplicadas a todo o ciclo de vida dos produtos, processos e serviços com o intuito de minimizar a geração de resíduos e o desperdício dos recursos naturais, tornando a produção e o consumo mais limpos e sustentáveis (UNEP, 1999).

O aproveitamento do bagaço de cana para a geração de energia elétrica renovável, do sebo bovino para a produção de biodiesel, e de dejetos agropecuários e lixo urbano para a produção de biogás, são ótimos exemplos de como resíduos que no passado representavam potenciais fontes de poluição para o meio ambiente podem ser revalorizados mediante a sua transformação em matéria prima de baixo custo capaz de fomentar atividades produtivas economicamente viáveis.

Os óleos vegetais utilizados em processos de fritura por imersão figuram entre os resíduos gerados diariamente nos grandes centros urbanos, e representam riscos ambientais significativos quando descartados no meio ambiente de forma inadequada. Grande parte dos resíduos gordurosos provenientes dos processos de fritura residencial e comercial é descartada de modo inadequado em pias de cozinha, junto ao lixo, ou até mesmo diretamente nos corpos d’água ou no solo (CASTELLANELLI, 2008; MURTA; DO Ó, 2009).

Segundo Murta e Do Ó (2009), estima-se que o tratamento de esgoto torna-se aproximadamente 45% mais oneroso pela presença de óleos comestíveis nas águas servidas. Quando não há uma estação de tratamento de esgoto, este óleo vai direto para os cursos d'água, lagoas ou baías, poluindo grandes porções de água. Caso este óleo venha ser depositado no solo, como no caso dos lixões, haverá a infiltração do material no solo, contaminando as reservas subterrâneas de água. Todavia, ao invés de serem descartados no meio ambiente ou na rede de esgotos, poluindo os corpos d'água, obstruindo as tubulações da rede e encarecendo o serviço de tratamento das águas servidas, os óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura podem ser revalorizados através da sua coleta e aproveitamento como matéria prima de baixo custo para a produção de biodiesel.

O presente capítulo discute a possibilidade de utilização de óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura como matéria prima complementar para a produção de biodiesel nos grandes centros urbanos, buscando ao mesmo tempo livrar a rede de esgotos e os lixões de um resíduo potencialmente poluidor, e contribuir com a melhoria da qualidade do ar através da substituição de parte do óleo diesel consumido pelos veículos que trafegam nesses centros por um combustível de origem renovável cuja queima é mais limpa.

## 5.2 Caracterização dos óleos residuais de fritura

A fritura é um procedimento de cocção no qual os alimentos são imersos em óleo ou gordura quente, em temperaturas que normalmente variam entre 180°C e 190°C. Por ser um método relativamente simples e rápido de preparar os alimentos, e por conferir a estes características únicas de saciedade, aroma, sabor e palatabilidade, a fritura é um processo culinário amplamente utilizado entre as mais diversas classes sociais (ANS et al, 1999).

O procedimento de fritura normalmente empregado pela maioria dos estabelecimentos comerciais, tais como *fast-foods*, restaurantes, bares, lanchonetes, padarias e pastelarias, é um processo descontínuo no qual os óleos e gorduras são submetidos a sucessivos aquecimentos e resfriamentos ao longo do seu período de uso. Já o processo de fritura industrial, utilizado para a produção em larga escala de *snacks*, batatas, empanados, massas e outros gêneros alimentícios pré prontos, é um procedimento contínuo no qual não ocorre o resfriamento intermediário do óleo ou gordura (MATSUOKA, 2009).

Durante o procedimento de fritura, os óleos e gorduras são expostos a três agentes que contribuem para a sua degradação: a água presente nos alimentos, o oxigênio presente no ar e as altas temperaturas envolvidas no processo. Esses três agentes desencadeiam as principais vias de degradação que afetam os óleos e gorduras utilizados nos procedimentos de fritura: a hidrólise, a oxidação e a polimerização, que promovem a formação de uma série de compostos químicos capazes de alterar significativamente a composição e as características do óleo residual, tornando-o uma matéria prima bastante heterogênea (MATSUOKA, 2009; MOREIRA et al, 1999).

A água presente nos alimentos provoca reações de natureza hidrolítica nos triacilgliceróis que compõem os óleos e gorduras. Durante o processo de fritura, ocorre o arraste de vapor d'água para o óleo, e as altas temperaturas favorecem as reações de hidrólise. A reação de hidrólise provoca o rompimento das ligações éster que unem ácidos graxos ao glicerol, resultando na formação de ácidos graxos livres que são responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras (MATSUOKA, 2009; MOREIRA et al, 1999).

Particularmente, óleos e gorduras ricos em ácidos graxos insaturados e de cadeia carbônica mais curta são mais suscetíveis à hidrólise, por serem mais solúveis em água em comparação com os óleos e gorduras ricos em ácidos graxos de cadeia mais longa e saturada (MATSUOKA, 2009).

Quando em contato com oxigênio presente no ar, os triacilgliceróis sofrem reações de natureza oxidativa. Apesar das reações de natureza oxidativa serem um processo de ocorrência natural nos óleos e gorduras sob condições normais de armazenamento, as altas temperaturas envolvidas no procedimento de fritura aceleram enormemente esse processo (MATSUOKA, 2009; MOREIRA et al, 1999).

A degradação oxidativa dos triacilgliceróis ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação, formam-se radicais livres a partir dos ácidos graxos insaturados, que reagem com o oxigênio produzindo peróxidos. Na propagação, ocorre o acúmulo de radicais do tipo peróxido e a oxidação de grande concentração de ácidos graxos insaturados. Na terminação, os radicais livres procedentes da decomposição dos peróxidos associam-se, formando compostos não radicais de baixos pesos moleculares, como aldeídos e cetonas, que são responsáveis pelos odores e sabores desagradáveis presentes nos óleos e gorduras deteriorados (MATSUOKA, 2009; MOREIRA et al, 1999).

Óleos e gorduras cuja composição é rica em ácidos graxos poli-insaturados são muito mais suscetíveis às reações de oxidação do que os óleos saturados ou monoinsaturados, uma vez que estas reações têm origem justamente nos carbonos bis alílicos (MATSUOKA, 2009).

Com o uso prolongado dos óleos e gorduras em processos de fritura, os diversos compostos originados através das reações de hidrólise e oxidação dos triacilgliceróis se acumulam no óleo, e na presença das elevadas temperaturas envolvidas no processo de fritura, entram em processo de polimerização gerando dímeros, trímeros, monômeros cíclicos e outros produtos de maior peso molecular que resultam no aumento da viscosidade do óleo, na formação de fumaça e na alteração da cor e das propriedades organolépticas do óleo (MATSUOKA, 2009; MOREIRA et al, 1999). Na presença de elevadas temperaturas, os ácidos graxos insaturados também podem reagir entre si e dar origem dar origem a dímeros e trímeros através de reações Diels-Alder. A presença de compostos poliméricos no biodiesel pode aumentar a sua viscosidade e diminuir a sua volatilidade, acarretando problemas como a formação de depósitos e gomas e o entupimento de componentes do motor e do sistema de injeção (KULKARNI; DALAI, 2006; MITTELBACH; ENZELSBERGER, 1999)

A forma como é conduzido o processo de fritura também influencia na degradação dos óleos e gorduras utilizados. O processo descontínuo de fritura favorece a solubilização do oxigênio no óleo ou gordura durante os períodos resfriamento, gerando uma série de compostos de degradação que, quando aquecidos, acelerarão outras reações de degradação no óleo. No processo contínuo, há menor solubilização do oxigênio no meio de fritura, protegendo por mais tempo o óleo da degradação oxidativa (MATSUOKA, 2009).

O tempo e a temperatura de fritura são outros dois fatores importantes. As temperaturas empregadas geralmente variam de 160° a 200°C, sendo que temperaturas superiores aceleram ainda mais a degradação e a perda de qualidade do óleo ou gordura (GREGÓRIO; ANDRADE, 2004)

A relação superfície/volume no equipamento utilizado para conduzir a fritura tem efeito na velocidade de alteração no óleo. Quanto maior esta razão, maior a superfície do óleo exposta ao contato com ar, o que favorece a ocorrência das reações de oxidação (MALACRIDA; JORGE, 2006).

No Brasil, não há regulamento que defina legalmente os critérios para determinar o ponto de

degradação a partir do qual os óleos e gorduras utilizados em processos de fritura devem ser descartados (ANS et al, 2006).

ANS et al (1999) analisaram o nível de degradação de 60 amostras de óleos residuais utilizados em processos de fritura, coletadas em restaurantes, lanchonetes, bares e pastelarias da cidade de São José do Rio Preto. As análises laboratoriais indicaram que 81,7% das amostras analisadas apresentaram teor de ácidos graxos livres inferior a 1%, sendo que o valor médio obtido para nas amostras analisadas foi de 0,4% e o valor máximo observado foi de 5,4%.

Knothe e Steidley (2009) estudaram as principais mudanças que podem ocorrer na estrutura química e nas propriedades dos óleos vegetais após a sua utilização em procedimentos de fritura, com o objetivo de avaliar a sua viabilidade como matéria prima para a produção de biodiesel. Foram coletadas 25 amostras de óleos vegetais antes do uso e após o descarte em 16 estabelecimentos comerciais da cidade Peoria, Illinois, incluindo *fast-foods*, restaurantes comuns e restaurantes de alta classe. Foram comparados o perfil de ácidos graxos, o teor de ácidos graxos livres e a viscosidade dinâmica dos óleos vegetais antes do uso e após o seu descarte. Os ensaios laboratoriais mostraram que os procedimentos de fritura elevaram o nível de saturação, o teor de ácidos graxos livres e a viscosidade dos óleos vegetais utilizados. Com relação ao perfil de ácidos graxos, os ensaios de cromatografia de fase gasosa mostraram maior presença de ácidos graxos saturados e monoinsaturados e menor presença de ácidos graxos poli-insaturados no perfil de ácidos de ácidos graxos dos óleos vegetais usados. O teor de ácidos graxos livres nos óleos vegetais antes do uso variou de 0% a 0,41% e após o descarte, variou de 0,13% a 4,57%. A viscosidade dinâmica determinada a 39,2°C variou de 26,38 cP a 40,22 cP nas amostras analisadas antes do uso e de 33,30 cP a 49,49 cP nas amostras analisadas após o descarte.

Silva (2008) analisou as propriedades de 32 amostras de óleos de descarte utilizados para conduzir processos de processos de fritura em 4 restaurantes localizados no campus da Universidade Federal de Alagoas e nos seus arredores, visando o seu uso como matéria prima para a produção de biodiesel. O teor de ácidos graxos livres das amostras coletadas variou entre 0,23% e 0,73%, e a viscosidade cinemática medida a 38°C variou entre 34,3 cSt a 52,2 cSt.

Mendonça (2007) avaliou a qualidade de 11 amostras de óleo de soja utilizado em processos de fritura em duas unidades de produção de refeições de médio porte localizadas em Brasília. Para cada unidade de produção de refeições, foi coletada uma amostra de óleo a cada dois dias de uso, até o descarte do óleo pelos estabelecimentos. Durante o período de uso do óleo, os estabelecimentos adicionaram óleo virgem ao óleo usado para manter o volume de óleo adequado. O teor de ácidos graxos livres observado nas amostras foi de 0,14% e 0,19% para as amostras que ainda não haviam sido utilizadas em processos de fritura, e de 0,91% e 1,20% quando os óleos foram descartados pelos estabelecimentos, respectivamente após o oitavo e o décimo dia de uso.

Ao estudar a viabilidade da produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura no município de Guaratuba, no litoral paranaense, Christoff (2006) constatou um teor médio de 1,8% de ácidos graxos livres nas amostras de óleo de descarte coletadas nos 28 principais estabelecimentos comerciais que utilizam processos de fritura naquele município.

Jorge e Del Ré (2007) realizaram testes para avaliar a qualidade dos óleos refinados de girassol, milho e soja após a sua utilização em processos descontínuos de fritura de produtos cárneos empanados pré-fritos congelados. Após aproximadamente 12 horas de uso em procedimentos descontínuos de fritura conduzidos a 180°C e com reposição de óleo novo para manter o volume adequado, os óleos de girassol, milho e soja apresentaram, respectivamente, um teor de ácidos graxos livres da ordem 0,25%, 0,28% e 0,37%.

Tiritan e Ferreira (2007), ao avaliarem a viabilidade da produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura cedido por um estabelecimento comercial da cidade de Pato Branco, Paraná, constataram que o óleo de descarte cedido apresentava teor de ácidos graxos livre de aproximadamente 0,66% e teor de umidade de 0,11%.

Alves et al (2007), ao estudarem a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais em planta piloto da Universidade Federal da Bahia, observaram que os óleos residuais provenientes de processos de fritura coletados em hospitais, restaurantes, baianas de acarajé e hotéis da região apresentaram um teor médio de ácidos graxos livres da ordem de 1,65%.

Santos et al (2007), em estudo acerca da produção de biodiesel a partir de óleos residuais usados em frituras, coletaram amostras de óleo de descarte provenientes de dois restaurantes e de duas residências do município de Vitória e constataram um teor de ácido graxos livres de

0,15% e 0,35% nas amostras provenientes dos restaurantes e de 0,15% e 0,25% nas amostras provenientes das residências.

Matsuoka (2009), em estudo sobre a qualidade do óleo de fritura de mandioca, verificou a presença de 0,27% de ácidos graxos livres no óleo de soja após 15 horas e 40 minutos de tempo acumulado em processos de fritura de mandioca a 170°C, com reposição de óleo novo para manter o volume adequado.

Segundo Mittelbach e Tritthart (1988), testes conduzidos em motores Diesel utilizando o biodiesel produzido partir de óleos residuais de fritura apresentaram bons resultados, e apesar de originado a partir de matérias primas parcialmente degradadas, o biodiesel derivado de óleos residuais de fritura apresentou características semelhantes às do biodiesel produzido a partir de óleos vegetais virgens.

## 5.3 Produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura

De modo geral, a transesterificação via catálise alcalina é o processo tradicionalmente utilizado para a produção de biodiesel, pois é um processo tecnicamente simples, de baixo custo e capaz de promover a conversão dos triacilgliceróis presentes nos óleos e gorduras em ésteres alquílicos de ácidos graxos de forma bastante eficiente.

Para que a transesterificação via catálise alcalina possa ser utilizada para a produção de biodiesel, é indispensável que o óleo ou gordura utilizado como matéria prima possua baixos teores de umidade e de ácidos graxos livres, como é o caso dos óleos vegetais refinados. Entretanto, os óleos vegetais refinados constituem uma matéria prima de custo muito elevado para ser utilizada no mercado de energia, o que torna o biodiesel um biocombustível economicamente inviável perante o óleo diesel mineral.

Os óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura residencial e industrial, constituem uma matéria prima de custo reduzido e até mesmo nulo e, em algumas localidades, estão disponíveis em quantidades que podem permitir o seu aproveitamento como insumo complementar para a produção de biodiesel, sobretudo nos grandes centros urbanos. Todavia, os óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura normalmente apresentam

maiores teores de ácidos graxos livres sua composição, resultantes do processo de degradação hidrolítica que ocorre nos triacilgliceróis em função da sua exposição à água presente nos alimentos e às elevadas temperaturas envolvidas nos procedimentos de fritura.

Para que a reação transesterificação possa ser conduzida satisfatoriamente com o uso de catalisadores alcalinos, alcançando altos rendimentos, é recomendado que o óleo ou gordura utilizado no processo possua um teor de ácidos graxos livres inferior 0,5%, o que corresponde a um índice de acidez de 1 mg KOH/g. Essa limitação ocorre devido ao fato de que os catalisadores básicos reagem com os ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras formando sabão e água, através da reação de saponificação (FREEDMAN et al, 1984).

A reação de saponificação consome parte do catalisador que seria utilizado para promover a reação de transesterificação, reduzindo o rendimento da conversão dos óleos e gorduras em biodiesel. Adicionalmente, a presença excessiva de sabões no meio reacional forma emulsões que inibem a separação de fases entre o biodiesel e o glicerol formados, dificultando ou até mesmo impedindo as etapas posteriores de recuperação e purificação do biodiesel (VAN GERPEN; KNOTHE, 2006; HAAS; FOGLIA, 2006).

A água formada através da reação de saponificação também é prejudicial para a reação de transesterificação pois a presença de água no meio reacional provoca a hidrólise tanto dos ésteres alquílicos que compõem o biodiesel como dos triacilgliceróis que compõem os óleos e gorduras, resultando na formação de ácidos graxos livres e dando origem a um círculo vicioso de reações que competem com a reação de transesterificação e acabam por inviabilizar a produção de biodiesel (VAN GERPEN; KNOTHE, 2006; HAAS; FOGLIA, 2006).

Segundo Haas e Foglia (2006), óleos e gorduras com teores de ácidos graxos livres entre 0,5% e 4%, como, por exemplo, óleos residuais não muito degradados provenientes de processos de fritura, ainda são toleráveis para a produção de biodiesel através da transesterificação com catálise básica. Para isso, é necessário acrescentar ao meio reacional, além da quantidade de catalisador necessária para conduzir a reação de transesterificação, uma quantidade adicional de catalisador que será consumido pelas reações de saponificação, neutralizando os ácidos graxos livres. Os sabões formados se precipitarão e poderão ser removidos junto com o glicerol formado no processo. Caso não seja acrescentada uma quantidade adicional de álcali no meio reacional, a perda de catalisador decorrente das reações de saponificação pode resultar na diminuição significativa do rendimento da reação de transesterificação.

Tiritan e Ferreira (2007), através da transesterificação de 500 ml de óleo de fritura usado com teor de ácido graxos livres de aproximadamente 0,66%, utilizando 250 ml de etanol hidratado (96°GL) como álcool transesterificante (proporção molar etanol:triacilgliceróis de aproximadamente 8:1), 3,91g de hidróxido de sódio como catalisador (aproximadamente 0,85% em relação à massa de óleo), temperaturas de 45°C e 60°C, e tempos de reação de 20 e 40 minutos, alcançaram rendimentos da reação de 88,55% ± 3,27% em massa e taxa de conversão em ésteres de 91,9% ± 3,61%, que foi considerada satisfatória pelos autores, mesmo tendo sido utilizado etanol hidratado no processo. No entanto, os autores observaram que os valores de monoacilgliceróis e diacilgliceróis detectados no biodiesel produzido não foram considerados satisfatórios  e apontaram que isso poderia ser solucionado com o uso de maior excesso de álcool e a adição de mais catalisador para promover uma reação mais completa.

Alves et al (2007), conduziram a transesterificação de óleos residuais de fritura com teor de ácido graxos livres de aproximadamente 1,65%, utilizando metanol em proporção molar de 4:1 em relação aos triacilgliceróis, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio em proporções de respectivamente 0,5% e 1% em relação à massa de óleo, temperatura de 60°C e tempo de reação de 1 hora. Segundo os autores, das seis amostras de biodiesel produzidas, duas foram consideradas de qualidade satisfatória e quatro apresentaram níveis de triacilgliceróis elevados, indicando que a reação não ocorreu de forma completa. A presença de níveis elevados de triacilgliceróis no biodiesel pode resultar em problemas como formação de depósitos, entupimento do motor e degradação do combustível. Embora os autores não tenham comentado a possível causa da presença elevada de triacilgliceróis em quatro das seis amostras de biodiesel produzidas, é notável que proporção molar metanol:triacilgliceróis utilizada (4:1) foi inferior à proporção molar tradicionalmente 0recomendada na literatura para a transesterificação metílica com catálise alcalina, que é de 6:1.

Santos et al (2007), obtiveram a conversão completa de óleos residuais de fritura em biodiesel através da transesterificação com o uso de metanol em proporção molar de 6:1 em relação aos triacilgliceróis, 1% de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo, temperatura 55°C e tempo de reação de 60 minutos. Os rendimentos em massa das reações foram da ordem de 70% a 80% e , mesmo não otimizados, foram considerados satisfatórios pelos autores, assim como a qualidade do biodiesel obtido. Apesar de terem sido utilizados em procedimentos de

fritura, os óleos utilizados apresentavam baixo nível de degradação, com teor de ácidos graxos livres entre e 0,15% e 0,35%.

Silva (2008) alcançou bons resultados na conversão de óleos residuais de fritura em biodiesel através da transesterificação metílica com catálise alcalina. As amostras de óleos residuais de fritura selecionadas para a conversão em biodiesel continham teor de ácidos graxos livres de aproximadamente 0,15% , 0,23% , 0,35% e 0,73% , e as reações foram conduzidas utilizando hidróxido de sódio como catalisador. Foram empregadas proporções molares de metanol:triacilgliceróis:hidróxido de sódio de 6:1:0,2 (aproximadamente 0,85% de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo), temperatura 60°C e tempos de reação de 1 e 2 horas para cada amostra. O rendimento em massa do processo variou entre 94,2% e >99%, e o rendimento em biodiesel variou entre 88,9% e >98%. Não foram observadas dificuldades acentuadas na purificação do biodiesel produzido, entretanto, o biodiesel produzido a partir da amostra de óleo residual que continha teor de 0,73% de ácidos graxos livres apresentou teor de ésteres inferior ao valor mínimo especificado pela ANP. Apesar de não ter sido apontado pelo autor, esse resultado pode ser um indício de que óleos residuais de fritura, cujo teor de ácidos graxos livres é superior a 0,5%, exigem uma quantidade adicional de álcali no meio reacional para que a reação ocorra de forma completa.

Christoff (2006) converteu óleo de soja residual proveniente de processos de fritura em biodiesel utilizando etanol anidro como álcool transesterificante e hidróxido de sódio como catalisador. A amostra de óleo utilizada apresentava teor de ácidos graxos livres de 1,8%, um valor relativamente alto. Foi utilizada proporção molar etanol:triacilgliceróis de 12:1, 0,5% de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo para catalisar a reação e mais uma quantidade adicional de hidróxido de sódio suficiente para neutralizar os ácidos graxos livres da amostra (que, no caso, foi equivalente 0,25% de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo), temperatura de 40°C a 55°C e tempo de reação de 1 hora. Após a reação, a massa de biodiesel obtida foi equivalente a 85% da massa inicial de óleo, o que indica um bom rendimento da reação de transesterificação, visto que aproximadamente 10,5% da massa do óleo de soja corresponde ao glicerol e que o óleo utilizado apresentava teor de ácidos graxos livres de 1,8%, que foram convertidos em sabão. A análise cromatográfica do biodiesel obtido revelou que o combustível não apresentava impurezas. As análises físico-químicas realizadas indicaram que estabilidade à oxidação do biodiesel produzido foi muito inferior ao valor especificado pela ANP, entretanto, as demais propriedades estavam em conformidade com as

especificações. Os autores apontaram que a baixa estabilidade à oxidação já era esperada, uma vez que o óleo de soja perde seus antioxidantes naturais durante o processo de refino e é rico em ácidos graxos poli-insaturados, que são mais suscetíveis à oxidação. Foi apontado ainda que esse problema pode ser corrigido através da adição de aditivos antioxidantes ao biodiesel.

Óleos e gorduras com teores de ácidos graxos livres superiores a 4% não podem ser convertidos em biodiesel pelo processo convencional de transesterificação via catálise alcalina, nem com a estratégia de acrescentar uma quantidade adicional de catalisador para precipitar os ácidos graxos livres na forma de sabões. Além da perda significativa do rendimento da reação e do consumo excessivo de álcali, a grande quantidade de sabões formados inibiria a separação de fases entre o biodiesel e o glicerol, tornando o processo impraticável (HAAS; FOGLIA, 2006). Portanto, para que os óleos e gorduras com teor de ácidos graxos livres superior a 4%, como, por exemplo, óleos residuais utilizados de processo de fritura com maior nível de degradação e gorduras animais residuais provenientes dos processos de abate, possam ser aproveitados para a produção de biodiesel, são necessárias algumas modificações no processo convencional de transesterificação via catálise alcalina. Nesses casos a modificação necessária normalmente consiste em acrescentar uma etapa de pré-tratamento do óleo ou gordura para reduzir o seu nível de acidez.

Os ácidos graxos livres também podem reagir com o metanol ou com o etanol para formar biodiesel e água, através da reação conhecida como esterificação. Para que a reação de esterificação ocorra, é necessária a presença um catalisador de caráter ácido, como por exemplo, o ácido sulfúrico ($H_2SO_4$).

A reação de esterificação pode ser utilizada como uma etapa de pré-tratamento para reduzir o nível de acidez de óleos e gorduras com altos teores de ácidos graxos livres.

Os catalisadores ácidos são muito eficientes para promover a esterificação de ácidos graxos livres. Os catalisadores básicos, por sua vez, não são capazes de promover esterificação, mas são muito eficientes para promover a transesterificação. Dessa forma, uma alternativa para converter óleos e gorduras com altos teores de ácidos graxos livres em biodiesel é submetê-los inicialmente ao processo de esterificação com o uso de um catalisador ácido, o que fará com que os ácidos livres sejam convertidos em biodiesel. Após a esterificação, o óleo ou gordura apresentará baixo teor de ácidos graxos livres e poderá ser submetido normalmente ao processo convencional de transesterificação, com o uso de um catalisador básico.

Canakci e Van Gerpen (2001) conduziram testes para verificar a viabilidade técnica do pré-tratamento de óleos e gorduras com altos teores de ácidos graxos livres (12% e 33%) através do processo de esterificação, visando colocá-los em condições adequadas para serem transesterificados. Como a água formada durante a esterificação tem o poder de inibir a reação através da hidrólise dos ésteres formados e é o principal fator limitante para que a esterificação ocorra de forma completa, os pesquisadores conduziram o pré-tratamento em duas etapas, removendo a água formada na primeira etapa do processo. Na primeira etapa, foi utilizado excesso molar de álcool reacional de 20:1 (relação metanol : ácidos graxos livres), 5% de ácido sulfúrico em relação à massa de ácidos graxos livres, temperatura de 60°C e 1 hora de tempo de reação. A massa reacional descansou e a mistura água/álcool foi removida do meio. Na segunda etapa, metanol e ácido sulfúrico foram adicionados novamente nas mesmas proporções utilizadas na primeira etapa, e a reação ocorreu durante mais 1 hora a 60°C. Através desse procedimento em duas etapas, a graxa amarela (*yellow grease*) obtida de um abatedouro teve o seu teor de ácidos graxos livres reduzido de 12% para 0,82%, o que a colocou em condições de ser utilizada em um processo transesterificação através de catálise alcalina. Utilizando o mesmo procedimento em duas etapas, com excesso molar de álcool reacional de 20:1 (metanol : ácidos graxos livres), 1 hora de tempo de reação para cada etapa e temperatura de 60°C, mas alterando a quantidade ácido sulfúrico para 10% relação à massa de ácidos graxos livres, foi possível reduzir o nível de ácidos graxos livres de uma graxa marrom (*brown grease*), obtida do mesmo abatedouro, de 33% para 0,99%, colocando-a também em condições de ser transesterificada com o uso de catalisadores alcalinos.

Meng et al (2008) testaram a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura com teor de ácidos graxos livres de 3,6%, obtido de um restaurante da cidade chinesa Tianjin. Através de uma etapa de pré-tratamento via esterificação com uso de metanol e ácido sulfúrico, os pesquisadores conseguiram reduzir o teor de ácidos graxos livres do óleo residual para menos de 1%, e o óleo pré-tratado foi submetido normalmente ao processo de transesterificação com o uso de catalisadores alcalinos. O biodiesel obtido atendeu às especificações europeias regulamentadas pela norma EN14214.

Charoenchaitrakoola e Thienmethangkoona (2010) investigaram produção de biodiesel a partir de óleo de palma residual proveniente de processos de fritura com teor de 0,73% de ácidos graxos livres, proveniente de uma cafeteria da Universidade de Kasetsart, na Tailândia. Os pesquisadores julgaram esse teor de ácidos graxos livres suficientemente alto para

promover a formação indesejada de sabões na presença de catalisadores básicos e, dessa forma, optaram por realizar o pré-tratamento do óleo residual através da esterificação com metanol e ácido sulfúrico para reduzir o seu teor de ácido graxos livres a um nível de aproximadamente 0,5%, antes de submetê-lo à transesterificação com uso de hidróxido de potássio. O biodiesel obtido atendeu às especificações técnicas adotadas na Tailândia.

Wang et al (2007) conduziram testes com a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura coletado pela agência de proteção ambiental chinesa nas principais cidades da China, que coleta esse material para descarta-lo adequadamente. O teor de ácidos graxos livres das amostras coletadas foi de aproximadamente 38%, indicando um óleo altamente degradado. Para conduzir a etapa de pré-tratamento do óleo coletado, os pesquisadores utilizaram sulfato férrico (um catalisador ácido heterogêneo) e metanol para promover a esterificação dos ácidos graxos livres, reduzindo o seu teor para aproximadamente 1%. Foi utilizada relação molar metanol:óleo de 10:1, sulfato férrico na proporção de 2% em relação à massa de óleo, temperatura de 95°C e 4 horas de reação. O óleo pré-tratado foi então submetido à transesterificação com hidróxido de potássio, resultando em um produto final com 97% de biodiesel.

Demirbas (2008) sugere que a transesterificação metílica em condições supercríticas, sem o uso de catalisadores, é uma alternativa tecnicamente viável para a produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura. A transesterificação com o uso de álcool em condições supercríticas é um processo no qual os óleos e gorduras reagem com metanol (ou etanol) para formar biodiesel, entretanto, ao invés do uso de catalisadores, o álcool utilizado como reagente é submetido condições reacionais de temperatura e pressão extremamente elevadas e um grande excesso molar de álcool é utilizado. Através desse processo, tanto os triacilgliceróis como os ácidos graxos livres são convertidos em ésteres alquílicos de ácidos graxos sem a necessidade de uso de catalisadores. Entretanto, os equipamentos exigidos são muito caros e os gastos com energia são elevados, o que torna o processo pouco competitivo do ponto de vista econômico.

Uma tecnologia que vem sendo desenvolvida recente para a produção de biodiesel a partir de matérias primas residuais é a hidroesterificação. Nesse processo, os óleos e gorduras passam por uma etapa inicial de hidrólise, formando ácidos graxos e glicerol. Em seguida, o glicerol e a água são separados do meio e os ácidos graxos remanescentes são submetidos à esterificação com metanol ou etanol em meio homogêneo ou heterogêneo. Através desse

processo, óleos e gorduras residuais podem ser convertidos em biodiesel com elevadas taxas de conversão independentemente do nível de acidez e de umidade que possuem, o que é uma grande vantagem. Outro benefício da hidroesterificação é o alto grau de pureza do biodiesel e, sobretudo, da glicerina gerada no processo (ENCARNAÇÃO, 2008; RAMOS et al, 2011)

## 5.4 Disponibilidade dos óleos e gorduras residuais de fritura

Os óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura são resíduos produzidos diariamente por indústrias, residências e estabelecimentos comerciais. Os dados coletados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) através da Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009, apontaram que a aquisição domiciliar *per capita* anual de óleos e gorduras para fins alimentícios no Brasil foi de 8,9 kg. Considerando a estimativa de que a população residente no Brasil é de 190.519.297 habitantes, o montante anual de óleos e gorduras consumidos para fins alimentícios somente nas residências brasileiras é da ordem de 1,7 bilhões de litros (IBGE, 2010).

No Brasil, de acordo com informações da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp), os dados de dezembro de 2009 da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE) indicam que a produção anual de óleos vegetais no Brasil é da ordem de 6,1 bilhões de litros, dos quais 2,4 bilhões são destinados para fins alimentícios. Estimou-se que metade do volume de óleo destinado para fins alimentícios é descartado, o que representa um volume potencial de 1,2 bilhões de litros óleo descartados anualmente no Brasil (SABESP, s/d).

O lançamento de óleos e gorduras nos corpos d’água provoca aumento da carga orgânica, consumindo o oxigênio dissolvido da água e contribuindo para a asfixia da vida aquática. A demanda bioquímica de oxigênio (5 dias) dos óleos residuais provenientes de processos de fritura é de cerca de 1.500.000 mg/l, um valor bastante elevado quando comparado com a demanda bioquímica de oxigênio (5 dias) do esgoto bruto, que é de cerca de 200 a 400 mg/l (SABESP, 2007).

De acordo com a Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, o limite máximo óleos vegetais e gorduras animais presentes nos efluentes lançados direta ou indiretamente nos corpos d’água é de 50 mg/l (CONAMA, 2005). Considerando esse limite máximo de

lançamento, é possível inferir que 1 kg de óleos e gorduras de descarte é capaz de poluir 20.000 litros de água. Considerando uma densidade média de 0,92 g/cm³ para os óleos e gorduras, é possível inferir que 1 litro de óleos e gorduras de descarte é capaz de poluir 18.400 litros de água.

Em virtude desse grande potencial poluidor, diversos municípios do Brasil já proíbem o descarte indevido de óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura no meio ambiente. No município de São Paulo, por exemplo, a Lei nº 14.698, de 12 de fevereiro de 2008 proíbe as empresas e entidades que utilizam óleo comestível no preparo de alimentos de lançarem óleos vegetais de qualquer espécie, gordura hidrogenada e gordura animal no solo, nos cursos d'água, no sistema público de coleta e tratamento de esgoto, em fossas assépticas, e em qualquer outro sistema de coleta ou de tratamento de esgoto. As empresas e entidades que utilizam óleos e gorduras comestíveis no preparo de alimentos devem depositar o óleo servido em recipiente próprio, com rótulo contendo a indicação "resíduo de óleo comestível", o nome e o número de inscrição no Cadastro Nacional de Pessoa Jurídica (CNPJ) do agente que realizará a coleta (SÃO PAULO, 2008).

Além da proibição do descarte indevido dos óleos e gorduras utilizados em processos de fritura por parte de empresas e instituições, também é crescente o número de iniciativas voltadas a conscientizar a população acerca dos prejuízos causados à rede coletora de esgotos e ao meio ambiente devido ao descarte incorreto desses óleos e gorduras, a educar a população sobre como descartar corretamente esse resíduo, a promover a coleta dos óleos residuais domiciliares através da criação de Pontos de Entrega Voluntária, e a incentivar iniciativas voltadas ao processamento e à reciclagem desse resíduo. Entretanto, de acordo com informações da Sabesp, estima-se que apenas uma pequena parcela do total de óleos vegetais comestíveis descartados no Brasil são reciclados, algo em torno de 2,5% a 3,5%, segundo levantamento feito pelo instituto Pensamento Nacional de Bases Empresariais (PNBE) (SABESP, s/d). Isso indica que o mercado brasileiro de óleos e gorduras reciclados apresenta um grande potencial de crescimento.

Segundo Gabiroba (2009), em diversas partes do mundo vêm surgindo iniciativas para coletar óleos residuais de fritura, buscando atender a aspectos inclusão social, preservação ambiental, e, mais recentemente, a aspectos energéticos relacionados à produção de biocombustíveis a partir de resíduos urbanos. As experiências internacionais revelam que a coleta geralmente é feita através empresas especializadas em grandes pontos geradores, como hotéis, *pubs*, redes

de *fast-food* e estabelecimentos comercias em geral, e, também, em pontos de coleta alimentados por pequenos geradores, normalmente residências.

No Brasil, um número crescente de organizações voltadas à coleta de óleos residuais de fritura vem atuando na coleta desse resíduo nos grandes centros geradores e em pontos de maior concentração, bem como em escolas, residências, terminais de ônibus e pontos de coleta de menor concentração, buscando viabilizar o seu uso como matéria prima em determinadas em cadeias produtivas, como, por exemplo, a produção de produtos de limpeza e de biodiesel (MURTA; DO Ó, 2009 ; GABIROBA, 2009). Entretanto, verifica-se que a maior parte do óleo residual não está concentrada em pontos únicos de coleta, e sim, dispersa em diversos locais em quantidades reduzidas, o que dificulta a coleta por parte das empresas existentes e faz com que a maior parte desse resíduo continue sendo descartada diretamente no ralo das pias ou junto ao lixo comum, provocando entupimento nas tubulações da rede coletora de esgotos e poluindo os corpos d'água sem qualquer controle (MURTA; DO Ó, 2009; CASTELLANELLI, 2008).

De acordo com Duarte (2010), um levantamento feito pelo instituto Pensamento Nacional de Bases Empresariais (PNBE) apontou que cerca de 60% a 70% dos óleos residuais de fritura descartados no Brasil são provenientes de residências que não são submetidas a regulamentações específicas de descarte e normalmente descartam o resíduo de forma inadvertida no ralo das pias. Assim, são necessários esforços no sentido de conscientizar e educar a população a respeito dos problemas relacionados ao descarte incorreto dos óleos residuais e da necessidade de destinar esse resíduo de forma adequada para que o mesmo possa ser reciclado.

Uma série de iniciativas já vem acontecendo no Brasil nesse sentido. Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, a cooperativa Disque Óleo Vegetal Usado, que conta com catadores devidamente uniformizados e identificados, recolhe óleo residual de fritura em estabelecimentos comerciais e residências cadastradas que acondicionam o óleo em galões ou garrafas PET. A cooperativa e coleta e recicla cerca de 80.000 litros de óleo residual por mês, que são submetidos a processos de filtragem e decantação para a remoção de resíduos. Depois de limpo, o óleo é acondicionado em tanques de armazenamento e vendido para as indústrias (DISQUE ÓLEO VEGETAL USADO, 2012).

Outro programa de destaque é o Programa de Reaproveitamento de Óleos Vegetais do Estado

do Rio de Janeiro. De acordo com dados do programa, o montante de óleos residuais coletado anualmente em diversos municípios do Rio de Janeiro pelas 40 cooperativas filiadas ao programa atinge 5 milhões de litros (RIO DE JANEIRO, 2011).

Na cidade de Indaiatuba, no estado de São Paulo, através do programa Biodiesel Urbano, foram coletados mensalmente cerca de 8.000 litros de óleo residual de fritura em 2011 que foram utilizados para a produção de biodiesel. O óleo residual é coletado pela prefeitura através de diversos ecopontos espalhados pela cidade em locais como repartições públicas, igrejas, escolas, parques, condomínios, shoppings e supermercados, nos quais a população pode entregar o óleo residual acondicionado em garrafas PET fechadas. Quantidades acima de 10 litros de óleo residual podem ser coletadas diretamente no local gerador, mediante agendamento com o Serviço Autônomo de Água e Esgotos de Indaiatuba. O biodiesel produzido a partir do óleo residual coletado é utilizado para abastecer veículos e máquinas da Prefeitura de Indaiatuba e do Serviço Autônomo de Água e Esgotos de Indaiatuba (PREFEITURA DE INDAIATUBA, 2011).

Na cidade Porto Alegre, capital do estado do Rio Grande do Sul, o projeto de reciclagem de óleo residual de fritura conduzido pelo Departamento Municipal de Limpeza Urbana realiza a coleta do resíduo em diversos postos de entrega espalhados pela cidade. O óleo residual é descartado pela população nos postos de coleta, acondicionado em garrafas plásticas ou de vidro fechadas. Em 2010, o volume de óleo coletado pelo programa foi de aproximadamente 14.000 litros por mês, que foram destinados à produção de sabão, ração animal e biodiesel (PREFEITURA DE PORTO ALEGRE, 2010).

Segundo Duarte (2010), o estado de São Paulo conta com pontos de coleta de óleo residual em todos os seus 645 municípios, e na cidade de São Paulo, a maioria dos bares e restaurantes destinam o óleo a alguma empresa recicladora, e a adesão de condomínios ao programas de reciclagem de óleo de cozinha usado é cada vez maior. Segundo levantamento realizado em 2010 pela Associação Brasileira para Sensibilização, Coleta e Reciclagem de Resíduos de Óleo Comestível, a coleta de óleos residuais de fritura na cidade de São Paulo atingiu a marca de 20,4 milhões de litros anuais (DUARTE, 2010).

Todavia, apesar dessas iniciativas e dos resultados favoráveis que estão sendo alcançados através delas, a viabilização da produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais provenientes de processos de fritura requer uma escala muito maior de coleta e, exigindo

maior coordenação e tecnificação das atividades relacionadas à logística de coleta e armazenamento dos óleos descartados, que ainda é muito incipiente no país.

Pitta Júnior et al (2009), ao estudarem os processos logísticos de coleta e reciclagem de óleos residuais no Brasil, particularmente na Região Metropolitana de São Paulo, constataram que as empresas coletoras estudadas não utilizam os métodos logísticos mais eficientes e não conseguem atingir economias de escala, visto que concorrem entre si em uma mesma região, não compartilham recursos como armazéns e meios de transporte, não utilizam técnicas computacionais de otimização de rotas, e não utilizam os equipamentos mais adequados para efetuar as coletas. Além disso, os autores constataram que os consumidores não estão conscientes dos problemas causados pela disposição inadequada dos óleos e muitas vezes não dispõem dos meios para descartá-los adequadamente.

Dessa forma o maior desafio a ser enfrentado pelo setor de coleta e reciclagem de óleos residuais de fritura para a produção de biodiesel no Brasil ainda é a logística de coleta e armazenamento do óleo descartado.

# 6 CONCLUSÕES

O objetivo desta dissertação foi realizar um estudo acerca da viabilidade técnica e dos aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais provenientes de processos de fritura como combustível alternativo para substituir parte do óleo diesel consumido nos grandes centros urbanos do Brasil, no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).

Foram analisados os principais aspectos técnicos e ambientais inerentes ao uso do biodiesel como substituto parcial do óleo diesel utilizado no setor de transportes, feita uma análise crítica sobre o PNPB, e discutida a possibilidade do uso de óleos residuais de fritura e etanol como insumos para a produção de biodiesel no Brasil.

Foi constatado que, do ponto de vista técnico, o biodiesel é um biocombustível adequado para substituir parcialmente o óleo diesel automotivo, pois as suas propriedades como combustível para motores ciclo Diesel são semelhantes às do óleo diesel mineral. O biodiesel etílico, quando comparado com o biodiesel metílico, possui número de cetano e poder calorífico ligeiramente superiores, além de melhores propriedades lubrificantes, melhores propriedades de fluxo a frio e maior estabilidade à oxidação. Apesar do biodiesel etílico apresentar viscosidade um pouco mais elevada, ele pode ser utilizado em misturas com o óleo diesel mineral da mesma forma que o biodiesel metílico, sem comprometer o bom funcionamento dos motores.

Do ponto de vista do processo de produção, o uso de etanol como insumo para a produção de biodiesel apresenta algumas desvantagens com relação ao uso do metanol, relacionadas principalmente às dificuldades inerentes à separação de fases entre o biodiesel e o glicerol e à recuperação e desidratação do excesso de etanol para reuso no processo. A presença de água no etanol também é um aspecto negativo para a produção de biodiesel, exigindo o uso de etanol anidro. Do ponto de vista econômico observa-se que o uso de etanol eleva o custo de produção do biodiesel.

Ambientalmente, a substituição parcial do óleo diesel mineral por biodiesel apresenta uma série de vantagens, visto que o biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e que pode reduzir significativamente a emissão de gases de efeito estufa e de poluentes atmosféricos nos grandes centros urbanos, particularmente CO, MP, HC e $SO_x$. Todavia, o

aumento na emissão de $NO_x$ decorrente do uso do biodiesel representa um problema a ser resolvido, visto que os $NO_x$ são percursores do ozônio troposférico, poluente cujo nível de concentração nos grandes centros urbanos é preocupante e que responde significativamente pela má qualidade do ar nessas regiões.

Do ponto de vista ambiental, o uso do biodiesel etílico demonstra-se vantajoso. Quando comparado com o uso do biodiesel metílico, o biodiesel etílico pode diminuir a emissão de $NO_x$, CO e reduzir a densidade da fumaça emitida pelos motores, apesar de poder aumentar a emissão de HC. Ademais, o etanol é um álcool menos tóxico do que o metanol, e o biodiesel etílico é mais facilmente biodegradado do que o biodiesel metílico. Entretanto, o benefício ambiental mais significativo do biodiesel etílico decorre do fato de que, no Brasil, o etanol é um insumo renovável e produzido a partir de processos sustentáveis e eficientes, enquanto o metanol é atualmente um insumo importado e produzido a partir de matérias primas fósseis.

Quanto ao PNPB, foi possível observar que apesar do sucesso do programa em introduzir o biodiesel na matriz energética nacional, o PNPB não foi capaz de atingir os objetivos sociais a que se propôs, depende do óleo de soja como matéria prima e enfrenta dificuldades relacionadas ao alto custo de produção do biodiesel.

Como já mencionado, embora o Brasil seja um grande produtor de etanol a partir de processos eficientes e sustentáveis, praticamente todo o biodiesel produzido no país utiliza metanol importado e de origem fóssil como álcool transesterificante, e o PNPB não apresenta em seu arcabouço regulatório nenhuma medida com o objetivo de incentivar a adoção e o desenvolvimento tecnológico da rota etílica de produção de biodiesel.

O uso de óleos residuais de fritura matéria prima para complementar a produção de biodiesel no Brasil apresenta-se como uma alternativa vantajosa do ponto de vista ambiental, uma vez que proporciona a retirada de um resíduo com elevado potencial de poluição do meio ambiente e promove a sua revalorização utilizando-o como insumo para a produção de um biocombustível que pode substituir parte do óleo diesel de origem fóssil consumido no país. Ademais, por ser um insumo de origem residual, os óleos utilizados em processos de fritura podem ser obtidos a um custo inferior ao dos óleos virgens.

Entretanto, do ponto de vista técnico, o uso de óleos residuais de fritura para a produção de biodiesel ainda apresenta alguns problemas, como a grande heterogeneidade da composição

química dos óleos residuais e a presença de contaminantes resultantes dos processos de degradação química do óleo, que podem comprometer o bom funcionamento do motor e causar problemas como a formação de depósitos e gomas, prejudicando os componentes do motor e do sistema de injeção. Do ponto de vista do processo de produção de biodiesel, os elevados teores de ácidos graxos livres presentes nos óleos residuais de fritura, resultantes do processo de degradação dos óleos, exigem tecnologias distintas da transesterificação em meio alcalino, como por exemplo a transesterificação com o uso de catalisadores ácidos ou a hidroesterificação. O uso dessa matéria prima em maior escala para a produção de biodiesel no Brasil enfrenta ainda problemas relacionados à logística de coleta e armazenamento do óleo descartado.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se mencionar a necessidade de:

- estudos voltados à proposição de políticas públicas de incentivo ao uso de óleos residuais de fritura e da rota etílica de produção de biodiesel no âmbito do PNPB;

- estudos voltados ao desenvolvimento de tecnologias capazes de eliminar os gargalos técnicos e econômicos da produção do biodiesel a partir da rota etílica;

- estudos voltados ao desenvolvimento de tecnologias de produção de biodiesel tolerantes ao uso matérias primas com alto nível de acidez, ampliando a possibilidade de aproveitamento de óleos e gorduras residuais para a produção de biodiesel.

## REFERÊNCIAS

ALVES, C. T.; TORRES, E. A.; CAMELIER, L. (2007). Produção de Biodiesel a Partir de OGR em Planta Piloto. In: **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, Brasília, 2007.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2008). Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 mar. 2008. Seção 1, p. 37.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2011a). **Anuário Brasileiro Estatístico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - 2011**. Rio de Janeiro: ANP, 2011.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2011b). **Dados estatísticos mensais**. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 21/10/2011.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2011c). Resolução ANP Nº 65, de 9 de dezembro de 2011. Regulamenta as especificações dos óleos diesel de uso rodoviário, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 8/2011, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Seção 1, p. 195.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (2012). Resolução ANP nº 14, de 11 de maio de 2012. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mai. 2012, Seção 1, p. 79.

ANS, V. G.; MATTOS, E. S. de; JORGE, N. (1999)Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n.3, p. 413-419, 1999.

ATADASHI I. M.; AROUA M. K.; AZIZ A. A. (2010). Biodiesel separation and purification: a review. **Renewable Energy**, v.36, n. 2, p. 437-443, 2010.

BIOFUEL CITIES (2009). **The local implementation of clean(er) fuels policies in Europe** – A Handbook with guidelines. Biofuel Cities Reports & Recommendations, Utrecht: SenterNovem, 2009.

BOCKISH, M. (1998). **Fats and Oils Handbook**. American Oil Chemists' Society Press. Champaign: American Oil Chemists' Society Press, 1998. 838 p.

BP (British Petroleum) (2010). **BP Statistical Review of World Energy June 2010**.

BRASIL (2004a). Decreto n° 5.297, de 6 de dezembro de 2004. Dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel, sobre os termos e as condições para a utilização das alíquotas diferenciadas, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 dez. 2004, Seção 1, p. 2.

BRASIL (2004b). Decreto n° 5.298, de 6 de dezembro de 2004. Altera a alíquota do Imposto sobre Produtos Industrializados incidente sobre o produto que menciona. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 dez. 2004, Seção 1, p. 3.

BRASIL (2004c). Decreto nº 5.059, de 30 de abril de 2004. Reduz as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e a comercialização de gasolina, óleo diesel, gás liquefeito de petróleo (GLP) e querosene de aviação. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 abr. 2004, Edição Extra, 2011, Seção 1, p. 24.

BRASIL (2005a). Lei nº 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 jan. 2005, Seção 1, p. 195.

BRASIL (2005b). Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005. Dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda, de produtor ou importador de biodiesel e sobre a incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da Cofins sobre as receitas decorrentes da venda desse produto. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 mai. 2005, Seção 1, p. 2-3.

BRASIL (2005c). Decreto nº 5.457, de 6 de junho de 2005. Dá nova redação ao art. 3º do Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004, que reduz as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e a comercialização de biodiesel. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 jun. 2005, Seção 1, p. 1.

BRASIL (2006). Decreto n° 6.006, de 28 de dezembro de 2006. Aprova a Tabela de Incidência do Imposto sobre Produtos Industrializados - TIPI. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 dez. 2006, Seção 1, p. 39.

BRASIL (2008a). Decreto nº 6.606, de 21 de outubro de 2008. Dá nova redação ao art. 3º do Decreto n° 5.297, de 6 de dezembro de 2004, que reduz as alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes sobre a importação e a comercialização de biodiesel. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 out.. 2008, Seção 1, p. 1.

BRASIL (2008b). Decreto nº 6.458, de 14 de maio de 2008. Altera o art. 4º do Decreto n° 5.297, de 6 de dezembro de 2004, que dispõe sobre os coeficientes de redução diferenciados das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 mai. 2008, Seção 1, p. 1.

BRASIL (2009). Ministério do Desenvolvimento Agrário. Instrução Normativa n° 1, de 19 de fevereiro de 2009. Dispõe sobre os critérios e procedimentos relativos à concessão, manutenção e uso do selo combustível social. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 25 fev. 2009, Seção 1, p. 71.

BRASIL (2011). Decreto n 7.591, de 28 de outubro de 2011. Dá nova redação ao art. 1º do Decreto nº 5.060, de 30 de abril de 2004, que reduz as alíquotas da Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico incidente sobre a importação e a comercialização de petróleo e seus derivados, gás natural e seus derivados, e álcool etílico combustível - CIDE, e dá outras providências. – DOU n°209 31/10/11 p2. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 31 out.. 2011, Seção 1, p. 2.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. (2012). Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 283-301, 2012.

CAMARGO, A. M. (2007) **Inventário do ciclo de vida do metanol para as condições brasileiras**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

CANAKCI, M; J. VAN GERPEN, J (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of ASAE**, v. 44, p. 1429–1436, 2001.

CARRAMENHA, F. (2007). **Estudo de viabilidade técnica e econômica da produção de biodiesel em escala industrial no Brasil**. 386 f. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais), Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2007.

CASTELLANELLI, C. A. (2008). **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS**. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

CESAR A. S.; BATALHA M. O. (2010) Biodiesel production from castor oil in Brazil: a difficult reality. **Energy Policy**, v. 38, p. 4031–4039, 2010.

CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) (2009). **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2008**. São Paulo: Cetesb, 2009.

CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKOON, J. (2011). Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 112-118, 2011.

CHRISTOFF, P. (2007). **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial.** Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. 82 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia) - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, 2007.

CLEMENTS, D; KNOTHE, G.; PRUSZKO, R.; SHANKS, B.; VAN GERPEN, J. (2004). **Biodiesel Production Technology**. National Renewable Energy Laboratory – NREL, NREL/SR-510-36244, 2004.

CNPE (Conselho Nacional de Política Energética) (2009). Resolução CNPE nº 6, de 16 de setembro de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 out. 2009, Seção 1, p. 99.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) (2011). **Séries Históricas**. Disponível em: www.conab.gov.br. Acesso em:12/11/2011.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (2005). Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005**.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005, Seção 1, p. 58-63.

COSTA NETO, P.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. (2000). Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.

DEL RÉ, P., JORGE N. (2007) Comportamento dos óleos de girassol, soja e milho em frituras de produto cárneo empanado pré-frito congelado. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, p. 1774-1779, 2007.

DEMIRBAS, A. (2009) Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 923-927, 2009.

DISQUE ÓLEO VEGETAL USADO (2012). **Reciclagem de óleo vegetal usado de cozinha**. Disponível em: http://www.disqueoleo.com.br. Acesso em:01/02/2012.

DUARTE (2010). Prioridade: organização. **Biodieselbr**, n. 18, p. 52-55, 2010.

DUNN, R. O. (2006). Propriedades a Baixas Temperaturas e Desempenho do Biodiesel. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. (2007). **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica**. 2003. 144 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2007.

ENCINAR J.M.; GONZÁLEZ J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES A. (2007). Ethanolysis of used frying oil: biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 5, p. 513-522, 2007.

EPA (United States Environmental Protection Agency) (2002). **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions**. Draft Technical Report, EPA420P-02-001, 2002.

EPE (Empresa de Pesquisa Energética) (2010). **Balanço Energético Nacional 2010** – Ano Base 2010. Rio de Janeiro: EPE, 2011.

FERREIRA, P. (2008). Fertibom faz biodiesel 100% renovável com tecnologia própria. **Revista Inovação em Pauta**, n.3, p. 44-47, 2008.

FERRES, J. D. (2003). Apresentação feita na 2º reunião do GTI realizada em 21 de agosto de 2003. In: **Atas das Reuniões do Grupo de Trabalho Interministerial Biodiesel**. Governo Federal, 2003.

FILLIÈRES R.; BENJELLOUN-MLAYAH B.; DELMAS M. (1995). Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 4, p. 427-432, 1995.

FOGLIA, T; NELSON, L; DUNN, R; MARMER, W. (1997). Low-temperature properties of alkyl esters of tallow and grease. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 8, p. 951-955, 1997.

FREEDMAN, B; MOUNTS, T. L.; PRYDE E. H. (1984). Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, n. 61, p.1638-1643, 1984.

GOLDEMBERG, J. (1998). **Energia, meio ambiente e desenvolvimento**. São Paulo: EDUSP, 1998. 234p.

GOLDEMBERG, J; LUCON, O. (2007). Energias renováveis: um futuro sustentável. **Revista USP**, n. 72, p.6-15.

GREGÓRIO, B. M.; ANDRADE, E. C. B. (2004) Influência do aquecimento sobre as propriedades físico-químicas de óleos comestíveis. **Higiene Alimentar**, v. 18, p. 78-84, 2004.

GRISOLI, R. P. S. (2010). **Relatório de Visita Técnica Fertibom – 22/09/2011**. Centro Nacional de Referência em Biomassa - Cenbio, 2011.

GRISOLI, R. P. S. (2011). **Comparação das emissões de gases de efeito estufa no ciclo do etanol de cana-de-açúcar no Brasil e os critérios da Diretiva Europeia para Energias Renováveis**. 110 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – EP / FEA / IEE / IF da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

GTI (Grupo de Trabalho Interministerial) (2004). **Relatório final do grupo de trabalho interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal – biodiesel como fonte alternativa de energia**. Governo Federal, 2004.

HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A. (2006). Matérias-Primas Alternativas e Tecnologias para a Produção de Biodiesel. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

HALL, J.; MATOS S.; SEVERINO, L.; BELTRÃO, N. (2009) Brazilian biofuels and social exclusion: established and concentrated ethanol versus emerging and dispersed biodiesel. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. S77–S85. Supplement 1.

HOEKMAN S. K.; ROBBINS, C. (2012). Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 237-249, 2012.

HOLANDA, A. (2004). **Biodiesel e inclusão social**. Coordenação de Publicações. Brasília: Câmara dos Deputados, Série Cadernos de Altos Estudos n°1, 2004.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) (2010). **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009** – Aquisição Alimentar Domiciliar *Per Capita* – Brasil e Grandes regiões. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.

IEA (International Energy Agency) (2009). **World Energy Outlook 2009**. Paris: OECD/IEA, 2009.

IEA (International Energy Agency) (2011). **Key World Energy Statistics 2011**. Paris: OECD/IEA, 2011.

IFQC (International Fuel Quality Center) (2011). **IFQC's Annual Global Ranking of Diesel Sulfur Standards**. Houston: Hart Energy Publishing, 2011

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2007). **IPCC Fourth Assessment Report**: Climate Change 2007 (AR4). The AR4 Synthesis Report. Cambridge and New York: Cambridge University Press, 2007.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2011). **IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation.** Summary for Policymakers. Cambridge and New York: Cambridge University Press, 2011.

JOSHI, H., MOSER, B. R., TOLER, J., WALKER, T. (2010). Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 1, p. 14-20, 2010.

KEMP, W. H. (2006). **Biodiesel basics and beyond**: a comprehensive guide to production and use for the home and farm. Ontario: Aztext Press, 2006. 586 p.

KNOTHE G.; STEIDLEY K. R. (2009). A comparison of used cooking oils: a very heterogeneous feedstock for biodiesel. **Bioresource Technology**, Vol. 100, Issue 23, pp. 5796-5801.

KNOTHE, G. (2006a). Número de cetano e Calor de Combustão – Por Que Óleos Vegetais e Seus Derivados são Combustíveis Diesel Apropriados. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, G. (2006b). A Viscosidade do Biodiesel. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, G. (2006c). Estabilidade à Oxidação do Biodiesel. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, G. (2006d). A História dos Combustíveis Derivados de Óleos Vegetais. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KNOTHE, G. (2008). "Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1358–1364, 2008.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J.; RAMOS, L. P. (Ed.) (2006). **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

KUCEK K.T.; APARECIDA M.; OLIVEIRA C.; WILHELM H. M.; RAMOS L. P. (2007). Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 4, p. 385–392, 2007

KUCEK, K. T. (2004). **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. (2006). Waste Cooking Oil - An Economical Source for Biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 2901–2913, 2006.

LASCALA, T. L. S. (2011). **Externalidades da substituição do diesel pelo etanol no transporte público urbano da região metropolitana de São Paulo.** 2011. 269 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MACEDO, I.; NOGUEIRA, L. A. H. (2004). Avaliação do biodiesel no Brasil. In: NAE (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República). **Biocombustíveis**. Cadernos NAE nº 2, Seção 1, Brasília: NAE, 2004.

MAKAREVICIENE, V., JANULIS, P. (2003). Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. **Renewable Energy**, v. 28, n. 15, p. 2395-2403.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. (2006) Influência da relação superfície/volume e do tempo de fritura sobre as alterações da mistura azeite de dendê-óleo de soja. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, p. 724-730, 2006.

MARJANOVIC A.V., STAMENKOVIC O.S., TODOROVIC Z.B., LAZIC M.L., VELJKOVIC V.B. (2010). Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 89, p. 665-671, 2010.

MARTINS, G. G. N (2010). Produção de biodiesel pela rota etílica. In: **2º Seminário "Bioenergia: Desafios e Oportunidades de Negócios"**, São Paulo, 2010.

MATSUOKA, C. R. (2009). **Qualidade do óleo de fritura de mandioca:** correlação entre dados analíticos e sensoriais para determinação do ponto de descarte. 156 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

MDA (Ministério do Desenvolvimento Agrário) (2011). **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel –** inclusão social e desenvolvimento territorial. Secretaria da Agricultura Familiar, 2011.

MENDES, A. P. A.; COSTA, R. C. C. (2010). Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. **BNDES Setorial**, v. 31, p. 253-280, 2010.

MENDONÇA M. A. (2007). **Avaliação das alterações físico-químicas em óleos submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição em Brasília - DF**. 33 f. Monografia (Curso de Especialização em Tecnologia de Alimentos) – Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. (2008). Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 9, p. 851-857, 2008.

MIRAGLIA, S. G. E. K. (2002). **O ônus da poluição atmosférica sobre a população do município de São Paulo**: uma aplicação do método Daly; estimativa em anos de vida perdidos e vividos com incapacidades. São Paulo, 2002. 126 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação da Faculdade de Medicina. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

MITTELBACH, M. (2008). Biodiesel Production Technologies**. In: 2nd Carbon Labeling Workshop in Slovenia,** Ljubljana, 2008.

MITTELBACH, M.; ENZELSBERGER, H. (1999). Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel Fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 5, p. 545-550., 1999.

MITTELBACH, M; TRITTHART, (1988). Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.65, p. 1185-l l87.

MOREIRA, R. G.; CASTELL-PEREZ, M. E.; BARRUFET, M. (1999) **Deep Fat Frying:** Fundamentals and Applications. Maryland: Aspen Publishers, 1999, 350 p.

MORETTO, E; FETT, R. (1998) **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Livraria Valera. 1998.

MOSER, B. R. (2009). Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 7, p. 699-706, 2009.

MURTA, A. L. S.; DO Ó, A. G. (2009). Reaproveitamento de Óleo Residual de Fritura para Produção de Biodiesel na Marinha. In: **SPOLM - Simpósio de Pesquisa Operacional da Marinha**, 2009, Rio de Janeiro. SPOLM - Simpósio de Pesquisa Operacional da Marinha, 2009.

NBB (National Biodiesel Board) (2011). **Soybean Methyl Ester Formula and Molecular Weight**. National Biodiesel Board. Disponível em: http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Weight&Formula.PDF. Acesso em: 12/03/2011.

PAHL, G. (2005). **Biodiesel**: Growing a New Energy Economy. Chelsea Green: White River Junction, 2005. 282 p..

PARENTE E. J. S. J. E BRANCO, P. T. C. (2003*).* Análise comparativa entre etanol e metanol visando sua utilização como coadjuvante químico na produção de biodiesel. In: HOLANDA. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Série Cadernos de Altos Estudos n°1, 2004.

PARENTE, E. J. S. (1980). Expedito José de Sá Parente. **Processo de produção de combustível a partir de frutos ou sementes oleaginosas**. PI 8007957-1, 1980.

PARENTE, E. J. S. (2003). **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio. 68 p.

PETERSON C.L.; COOK J.L.; THOMPSON J.C.; TABERSKI J.S. (2002). Continuous flow biodiesel production. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 18, n. 1, p. 5-11, 2002.

PETERSON, C. L.; MÜLLER, G. (2006). Biodiesel: Biodegradabilidade, Demandas Química e Biológica de Oxigênio e Toxicidade. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

PITTA JUNIOR, O.S.R.; NOGUEIRA NETO, M., S.; SACOMANO, J. B.; LIMA, J. L. A. (2009). Reciclagem do óleo de cozinha usado: uma contribuição para aumentar a produtividade do processo. In: **International Workshop Advances in Cleaner Production**, São Paulo, 2010.

PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel) (2004). **Biodiesel: o novo combustível do Brasil**. Apresentação da ministra de minas e energia Dilma Rousseff no lançamento do PNPB. Ministério de Minas e Energia, 2004.

PRANKL, H. (2006). Estabilidade do Biodiesel. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

PRATES, C. P. T.; PIEROBON, E. C.; COSTA, R. C. (2007): Formação do Mercado de Biodiesel no. Brasil. **BNDES Setorial**, n. 25, p. 39-64, 2007.

PREFEITURA DE INDAIATUBA (2011). **Produção de Biodiesel ultrapassa 19 mil litros no primeiro semestre de 2011.** Disponível em: http://www.indaiatuba.sp.gov.br/governo/imprensa/noticias/14266/. Acesso em: 01/02/2012.

PREFEITURA DE PORTO ALEGRE (2010). **DMLU anuncia o 151º posto de coleta de óleo de fritura**. Disponível em: http://www2.portoalegre.rs.gov.br/portal_pmpa_novo/default.php?p_noticia=135451&DMLU+ANUNCIA+O+151O+POSTO+DE+COLETA+DE+OLEO+DE+FRITURA. Acesso em: 01/02/2012.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. (2011). Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Quimica**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RAMOS, L. P.; WILHELM, H. M. (2005). Current Status of Biodiesel Development in Brazil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 123, n. 1-3, p. 807-819, 2005.

RATHMANN, R.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. (2011). Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program – Has it reached the Promised Land?. **Applied Energy**, 2011. In press.

RIO DE JANEIRO (Estado) (2011). **Programa de Reaproveitamento de Óleos Vegetais do Estado do Rio de Janeiro – PROVE**. Secretaria de Estado do Ambiente – SEA, Governo do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: http://www.rj.gov.br/web/sea/exibeconteudo?article-id=180508. Acesso em: 14/12/2011.

SÁ FILHO, H. L.; ROTENBERG, B.; ALBUQUERQUE, S. F.; MENDONÇA, M. C. G.; MEDEIROS, P. R. S. (1979). **Diagnóstico da viabilidade técnica de utilização dos óleos vegetais brasileiros como combustíveis/lubrificantes.** Informativo INT, Rio de Janeiro: [s.n.], v.12, n.22, p. 29-40, maio/ago 1979.

SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) (2010). **Reciclagem de óleo derruba número de desobstruções na rede de esgoto executadas pela Sabesp**. Disponível em: http://sabesp1.tempsite.ws/site/fique-por-dentro/Noticias-Detalhes.aspx?secaoId=65&id=307. Acesso em: 08/06/2010.

SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) (2007). **Efeitos de óleos e graxas para a tratabilidade de esgotos e poluição difusa**. Disponível em: http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=342. Acesso em: 06/12/2011.

SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) (s/d). **Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura da Sabesp**. Disponível em: http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/programa_reciclagem_oleo_completo.pdf. Acesso em: 07/10/2011.

SANTOS, R. B.; SERRATE, J.W.; CALIMAN, L. B.; LACERDA JR, V.; CASTRO, E. V. R. (2007). Avaliação do Uso de Óleo Residual Usado em Frituras para a Produção de Biodiesel e Estudo da Transesterificação de Óleo de Soja com Álcoois de Cadeia de até Quatro Carbonos. In: **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, Brasília, 2007.

SÃO PAULO (Município) (2008). Lei nº 14.698, de 12 de fevereiro de 2008. Dispõe sobre a proibição de destinar óleo comestível servido no meio ambiente. **Diário Oficial da Cidade de São Paulo**, São Paulo, SP, 13 fev. 2008, p. 3.

SCHUMACHER, L. (2006). Lubricidade do Biodiesel. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

SILVA, L. L. (2008). **Estudo de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (biodiesel)**. 52 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2008.

SWARC, A. (2003). Apresentação feita na 4º reunião do GTI, realizada em 4 de setembro de 2003. In: **Atas das Reuniões do Grupo de Trabalho Interministerial Biodiesel**. Governo Federal, 2003.

TIRITAN, M. G.; FERREIRA, E. S. (2007). Produção de Biocombustível de óleo de fritura com etanol hidratado utilizando planejamento fatorial. In: **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, Brasília, 2007.

UNEP (United Nations Environment Programme) (1999). **International Declaration on Cleaner Production**. United Nations, 1999.

VAN GERPEN, J. (2006). Conceitos Básicos Sobre Motores Diesel e Seus Combustíveis. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

VAN GERPEN, J.; KNOTHE, G (2006). Princípios da Reação de Transesterificação. In: KNOTHE et al. **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

VEDANA, U. (2007). Biodiesel com Óleo de Cozinha: Inclusão social também nas cidades. **Portal Biodieselbr.** Disponível em: http://www.biodieselbr.com/colunistas/vedana/biodiesel-oleo-cozinha-inclusao-social-cidades.htm. Acesso em: 01/02/2012.

VEDANA, U. (2011). O insucesso do selo social. **Biodieselbr**, n. 20, p. 30, 2011.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. (2006). Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 184-188, 2007.

WCED (World Commission on Environment and Development) (1987). **Our Common Future**. Oxford and New York: Oxford University Press, 1987.

ZHOU W.; KONAR, K. S.; BOOCOCK D. G. B. (2003). Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 4, p. 367-371, 2003.