

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
Especialização em Saneamento e Meio Ambiente

MONOGRAFIA DE FINAL DE CURSO

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE ESTUDOS DE ANÁLISE
DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Thaís Baêta Costa Barbosa

**Belo Horizonte
2012**

Thaís Baêta Costa Barbosa

Avaliação Comparativa de Estudos de Análise do Ciclo de Vida da Produção de Biodiesel

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em **Saneamento e Meio Ambiente**.

Área de concentração: Controle Ambiental na Indústria

Orientadora: Profa. Dra. Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2012

***Para os meus pais,
minha família, namorado
e amigos, com carinho.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Camila Costa de Amorim pela ajuda na escolha desse tema que é bastante atual e interessante e que me desafiou até o final desta monografia, buscando por novos conhecimentos. E também pela ajuda para a conclusão deste trabalho, correções e oportunidades dadas, além das aulas durante o curso de especialização.

Agradeço também à professora Sílvia que me recebeu tão bem e com bastante entusiasmo na minha primeira visita ao DESA e juntamente com ela agradeço às professoras Lisete, Míriam e Mônica pelas aulas e conselhos dados durante todo o curso. E também aos professores Keller e Gilberto.

Agradeço aos colegas do curso de especialização pela companhia e compartilhamento de experiências em todas as segundas-feiras do ano de 2011.

Agradeço à minha mãe, ao meu pai e à Tê que sempre me apoiam e estão por perto quando eu preciso. Sem eles eu não chegaria até aqui. Agradeço pelo carinho, atenção, ajuda, força e tudo mais que eles me dão todos os dias.

Agradeço ao Rômulo, por todo o carinho, cuidado e incentivo. Agradeço principalmente pela paciência durante todo esse tempo e por me apoiar quando nem eu aguentava mais.

Agradeço à minha família que também me apóia sempre e vibra nas minhas vitórias comigo. Especialmente a tia Ló que foi sempre prestativa, desde um adaptador de tomada que tinha esquecido até mesmo cedendo sua sala e seu computador. E também com a obtenção dos artigos que precisei. À ela e à Tê, agradeço também pelos exemplos e incentivos.

E por último, mas não menos importante, agradeço aos meus amigos que de uma forma ou de outra me ajudaram a concluir esse trabalho. E em especial, à Laurinha que me ajudou desde o início do curso, seja com a sua companhia, suas dicas e até mesmo com os artigos essenciais para a conclusão deste trabalho.

“A história da vida na Terra tem sido uma história de interação entre os seres vivos e seu ambiente. Em grande parte, a forma física e os hábitos da vegetação e da vida animal terrestre têm sido moldados pelo meio ambiente. Considerando toda a duração da vida terrestre, o efeito oposto, em que a vida modifica na prática seu ambiente, tem sido relativamente insignificante. Apenas no período representado pelo século presente uma das espécies – o ser humano – adquiriu poder significativo para alterar a natureza do seu mundo.”

Rachel Carson, em *Primavera Silenciosa* (1962).

RESUMO

Desde a primeira crise do petróleo, no final da década de 60, até os dias de hoje, existe uma grande preocupação com novas alternativas energéticas que poluam menos, tenham menores custos e que sejam renováveis. Foi neste contexto que surgiram os biocombustíveis. O biodiesel é um desses biocombustíveis que tem atraído atenção de muita gente por ser um combustível renovável, biodegradável, não tóxico e praticamente livre de compostos sulfurosos e aromáticos. Além disso, o biodiesel reduz consideravelmente a emissão de gases do efeito estufa que afetam a camada de ozônio e causam o aquecimento global quando comparado ao diesel de petróleo. No Brasil já existem leis que obrigam a adição de 5 a 20% de biodiesel ao diesel de petróleo, com forte tendência de aumento dessa dosagem.

Neste trabalho foi realizada uma análise comparativa do impacto ambiental da produção do biodiesel por diferentes processos, através de dados obtidos em Análises do Ciclo de Vida (ACV) realizadas com a utilização de diferentes óleos, alcoóis (metanol e etanol) e catalisadores (ácidos e alcalinos). Ressalta-se que a ACV é uma importante ferramenta utilizada para análise de impactos ambientais de um produto, serviço ou processo. Essa análise é feita levando em consideração os limites do sistema definidos pela metodologia do estudo, podendo este ser desde a extração da matéria-prima até a disposição final do produto.

O objetivo deste estudo foi avaliar qual processo produtivo representa o menor impacto ambiental em todo o ciclo de vida desse biocombustível. Foram consideradas principalmente quatro categorias de impacto como saúde humana, qualidade do ecossistema, mudanças climáticas e recursos naturais. Os resultados encontrados demonstraram que o metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel por ser mais barato. Já no caso dos óleos, como já era esperado, os óleos usados de fritura trouxeram menos prejuízos ao meio ambiente. Além disso, entre os catalisadores usados nas reações, o catalisador alcalino se mostrou mais eficiente em muitos aspectos que foram comparados, mas o processo sem uso de catalisador foi o que causou menos impactos ambientais.

Palavras-chave: Biodiesel, Análise de Ciclo de Vida (ACV), Transesterificação, Catalisadores, Óleos Vegetais, Impactos Ambientais.

ABSTRACT

Since the first petroleum crisis in the late 60's until the present day, there is a great concern with new alternative energy sources that pollute less, have lower costs and are renewable. In this context, biofuels emerged. Biodiesel is one of those biofuels that have attracted attention of many people because it is a renewable, biodegradable, nontoxic and virtually free of sulfur and aromatic compounds. Moreover, biodiesel has a more favorable combustion emission profile than diesel. In Brazil, there are laws that require the addition of 5 to 20% biodiesel with petroleum diesel. And there is a tendency to increase this percentage.

In this study was made a comparative analysis of the environmental impact of biodiesel production by different processes, using data obtained from Life Cycle Analysis (LCA) performed with the use of different oils, alcohols (methanol and ethanol) and catalysts (acids and alkaline). It is noteworthy that LCA is an important tool used to evaluate the environmental impacts of a product, service or process. This analysis is made taking into account the limits of the system defined by the methodology of the study, which may be from the extraction of raw materials to final disposal of the product.

The objective of this study was to evaluate the production process which represents the lowest environmental impact throughout the life cycle of this biofuel. We considered four main categories of impacts, including human health, ecosystem quality, climate change and natural resources. The results showed that methanol is the most widely used alcohol for biodiesel production because it is cheaper. In the case of oils, as expected, waste cooking oils brought less damage to the environment. Furthermore, among the catalysts used in the reactions, the alkaline catalyst is more efficient in many aspects that have been compared, but the process without use of catalyst was the most environmentally favorable alternative.

Key-words: Biodiesel, Life Cycle Assessment (LCA), Transesterification, Catalysts, Vegetable Oils, Environmental Impacts.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 <i>Objetivo Geral</i>	3
2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	3
3 JUSTIFICATIVA	4
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1 <i>Biodiesel</i>	5
4.1.1 <i>Processo de Produção do Biodiesel (Transesterificação)</i>	6
4.1.2 <i>Matérias-Primas</i>	9
4.1.3 <i>O Biodiesel no Brasil</i>	12
4.1.4 <i>Usinas Produtoras de Biodiesel no Brasil</i>	14
4.1.5 <i>Situação da Produção do Biodiesel no Mundo</i>	17
4.1.5.1 <i>Europa</i>	17
4.1.5.2 <i>Estados Unidos da América (EUA)</i>	19
4.1.5.3 <i>Argentina</i>	20
4.2 <i>Análise do Ciclo de Vida (ACV)</i>	21
5 METODOLOGIA	26
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
6.1 <i>Comparação da utilização de distintos solventes e catalisadores nos processos produtivos que utilizaram o óleo virgem como matéria-prima</i>	31
6.2 <i>Comparação entre diferentes processos utilizando óleo usado de fritura como matéria-prima</i>	36
6.3 <i>Comparação da utilização de diferentes matérias-primas</i>	39
7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Amostras de biodiesel e a composição química do biodiesel	6
Figura 4.2 - Reação de Transesterificação	7
Figura 4.3 - Exemplos de oleaginosas cultivadas por regiões do Brasil	10
Figura 4.4 - Gráfico das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil ...	11
Figura 4.5 - Gráfico da produção (m ³ /dia) de biodiesel no Brasil	15
Figura 4.6 - Gráfico da quantidade de usinas autorizadas para produção de biodiesel nas regiões brasileiras	16
Figura 4.7 - Gráfico da quantidade de usinas autorizadas para produção de biodiesel nos estados brasileiros	17
Figura 4.8 - Colza	18
Figura 4.9 - Estágios do ciclo de vida do produto e as típicas entradas/saídas medidas	23
Figura 5.1 - Fluxograma do ciclo de vida do biodiesel e o limite da ACV.....	27
Figura 5.2 - Categorias de impactos de acordo com a metodologia <i>Impact 2002+</i>	28
Figura 6.1 - Processos de produção de biodiesel que utilizam óleo vegetal virgem classificados do menos impactante para o mais impactante.....	33
Figura 6.2 - Diferença entre as quantidades de diferentes solventes para produção de 1000L de Biodiesel.....	34

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 4.1 - Produção em toneladas de biodiesel na Europa no ano de 2010	18
Quadro 4.1 - Categorias de Impactos Ambientais	25
Quadro 5.1 – Processos de Produção de Biodiesel analisados no presente estudo	26
Tabela 6.1 - Processos analisados durante a primeira etapa dos resultados.....	30
Tabela 6.2 Processos analisados durante a segunda etapa dos resultados.....	30
Tabela 6.3 Processos analisados durante a terceira etapa dos resultados.....	31
Tabela 6.4 – Dados dos processos de transesterificação alcalina utilizando NaOH como catalisador.....	32
Tabela 6.5 – Dados dos processos de transesterificação alcalina utilizando KOH como catalisador.....	32
Tabela 6.6 - Comparação entre as rotas metílica e etílica.....	35
Quadro 6.1 – Vantagens e Desvantagens para o uso dos catalisadores NaOH e KOH.....	36
Quadro 6.2 – Vantagens e Desvantagens para o uso dos solventes Etanol e Metanol.....	36
Tabela 6.7 - Entradas no sistema nos processos de produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura, em kg por tonelada de biodiesel produzido.....	37
Tabela 6.8 - Saídas do sistema nos processos de produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura, em kg por tonelada de biodiesel produzido.....	37
Quadro 6.3 – Vantagens e Desvantagens dos três processos considerados para a produção de biodiesel a partir de óleo usado se fritura.....	39
Tabela 6.9 - Quantidade de reagentes das reações de produção de biodiesel a partir de catálises alcalinas com óleo virgem e com óleo usado.....	39
Tabela 6.10 - Quantidade de produtos e resíduos gerados pelas reações de produção de biodiesel a partir de catálises alcalinas com óleo virgem e com óleo usado.....	40
Quadro 6.4 – Vantagens e Desvantagens do uso de óleos vegetais virgens e do uso de óleos usados de fritura.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV	Análise do Ciclo de Vida
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
B2	Mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo
B5	Mistura de 5% de biodiesel ao diesel de petróleo
B8	Mistura de 8% de biodiesel ao diesel de petróleo
B20	Mistura de 20% de biodiesel ao diesel de petróleo
B100	Biodiesel puro
BA	Bahia
$C_{18}H_{34}O_2$	Ácido Oléico
$C_{19}H_{36}O_2$	Oleato de metil
$C_{20}H_{38}O_2$	Éster etílico
$C_{57}H_{104}O_6$	Trioleína
CE	Ceará
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de carbono (gás carbônico)
DOU	Diário Oficial da União
EBB	<i>European Biodiesel Board</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EUA	Estados Unidos da América
GO	Goiás
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
Ipea	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
ISSO	<i>International Organization for Standardization</i>
K_3PO_4	Fosfato de potássio
kg	Quilograma
kg/h	Quilograma por hora
kJ/s	Quilojoules por segundo

KOH	Hidróxido de potássio
kW	Quilowatt
kWh	Quilowatt-hora
LCA	<i>Life Cycle Assessment</i>
m ³	Metros cúbicos
m ³ /dia	Metros cúbicos por dia
MA	Maranhão
MG	Minas Gerais
MPa	Mega Pascal
MRI	<i>Midwest Research Institute</i>
MS	Mato Grosso do Sul
MT	Mato Grosso
N ₂ O	Óxido nitroso
Na ₃ PO ₄	Fosfato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBB	<i>National Biodiesel Board</i>
NBR	Norma Brasileira
PA	Pará
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PR	Paraná
ProÁlcool	Programa Nacional do Álcool
REPA	<i>Resource and Environmental Profile Analysis</i>
RJ	Rio de Janeiro
RO	Rondônia
RS	Rio Grande do Sul
SETAC	<i>Society of Environmental Toxicology and Chemistry</i>
SP	São Paulo
TO	Tocantins
UFOP	<i>Union for the Promotion of Oil and Protein Plants</i>

1 INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, uma fonte limitada, finita e não renovável. A cada ano que passa, aumenta o consumo de combustíveis derivados do petróleo e, conseqüentemente, aumentam os impactos ambientais associados à utilização de fontes de energia não renováveis (FERRARI *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2008 *apud* SANTOS & PINTO, 2009). O uso de energias alternativas é apontado como uma ótima opção, que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável do planeta.

Morais *et al.* (2010) ressaltam algumas vantagens do biodiesel sobre o diesel. De acordo com esses autores, além do biodiesel ser derivado de fontes renováveis, ele é biodegradável e tem um alto ponto de fulgor (temperatura em que ocorre a combustão), sendo menos volátil e mais seguro durante o seu transporte e manipulação. O biodiesel ainda oferece vantagens para o meio ambiente como a redução de emissões de dióxido de carbono (CO₂), o principal responsável pelo efeito estufa, e de materiais particulados. Essas vantagens são traduzidas em menos custos com a saúde pública e a melhoria da qualidade ambiental, visto o grande consumo de óleo diesel nos transportes rodoviários e automotivos nas grandes cidades (COSTA NETO *et al.*, 2000 *apud* SANTOS & PINTO, 2009).

A produção de biocombustíveis (ou agrocombustíveis) tem se tornado um tópico muito importante na discussão mundial sobre recursos energéticos. Em virtude da futura escassez de combustíveis fósseis e das preocupações com a diminuição nas emissões de dióxido de carbono (CO₂), o governo brasileiro vislumbra uma grande oportunidade para expandir a produção e exportação de biocombustíveis. Usualmente, o biodiesel é apresentado como uma opção adequada para suprimento energético podendo substituir uma parte da demanda de combustíveis fósseis, se adequadamente sustentado. A substituição de combustíveis fósseis por renováveis deve reduzir os impactos ambientais resultantes da queima do petróleo e, além disso deve-se obter benefícios sociais e ambientais, que no caso do Brasil, vão depender da escala e do modo de produção da biomassa a ser utilizada para fins energéticos. Porém, apesar de todos os benefícios citados, a produção de biodiesel gera alguns impactos ambientais como qualquer outro processo produtivo. (CAVALETT, 2008).

A produção de biodiesel é comumente feita através de um processo de transesterificação, onde um triglicerídeo (de origem vegetal ou animal) reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, formando o biodiesel e glicerol. Esse triglicerídeo usado como matéria-prima dessa reação pode vir de óleos vegetais variados, de gorduras animais ou até

mesmo de óleos vegetais já usados. Os álcoois de cadeia curta usados mais frequentemente são o metanol ou o etanol; em poucos casos pode ser também utilizado o butanol. Já o catalisador, define qual catálise acontecerá na reação. No caso de uma catálise alcalina são utilizados catalisadores alcalinos. No caso da catálise ácida, um catalisador ácido. E existem ainda catalisadores biológicos e heterogêneos. O glicerol é tratado como um subproduto da reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Neste trabalho foi feita uma análise comparativa do ciclo de vida de diferentes processos produtivos do biodiesel, com intuito de identificar qual o processo mais indicado para a produção de biodiesel em termos ambientais. Ressalta-se que a análise do ciclo de vida (ACV) é uma importante ferramenta para avaliação de impactos ambientais. Ela consegue apontar, no processo produtivo, pontos que podem ser melhorados para a realização de um processo produtivo menos impactante para a saúde humana e para o meio ambiente. A seguir é apresentado um resumo dos capítulos deste trabalho.

Na revisão bibliográfica do presente estudo é definido o que é o biodiesel e explicado detalhadamente os seus diferentes processos produtivos. É feito também um levantamento da situação atual da produção de biodiesel no Brasil e no mundo, além das diferentes matérias-primas que podem ser utilizadas na produção deste. Ainda na revisão bibliográfica são apresentadas informações sobre a ferramenta de avaliação de impactos, Análise do Ciclo de Vida (ACV); como ela surgiu e como deve ser utilizada para estudos de impactos ambientais. Os resultados dessa monografia apresentam os dados de ciclos de vida de diferentes estudos sobre os diversos processos produtivos, sendo realizada também uma discussão para avaliar qual o processo mais indicado para a produção de biodiesel entre os estudados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é realizar um estudo comparativo entre artigos publicados sobre a análise do ciclo de vida da produção do biodiesel considerando diferentes processos produtivos e o emprego de diferentes matérias-primas e catalisadores.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos destacam-se:

- apresentar os principais processos produtivos de biodiesel empregados no Brasil e no mundo;
- apresentar as principais matérias-primas empregadas para a produção do biodiesel, seus aspectos e impactos ambientais;
- levantar as principais usinas produtoras de biodiesel no Brasil;
- apresentar a situação do biodiesel no Brasil e no mundo;
- levantar os principais aspectos e impactos ambientais considerados em estudos de Análise de Ciclo de Vida;
- realizar uma análise comparativa entre os impactos ambientais inerentes dos diferentes processos de produção de biodiesel com diferentes reagentes e catalisadores.

3 JUSTIFICATIVA

Hoje em dia, o desenvolvimento de novas tecnologias que tem impactos menos negativos para o meio ambiente está ganhando espaço no mercado devido à grande preocupação com a futura escassez dos recursos naturais não renováveis e a poluição dos solos, ar e água que afetam a saúde humana e todos os outros seres vivos do planeta.

O biodiesel é uma dessas novas tecnologias que tem um impacto menos negativo para o meio ambiente, pois não emite tantos poluentes quando comparado com outros combustíveis fósseis. Apesar do menor impacto ao meio ambiente, esses impactos existem como em qualquer outro processo produtivo, e entre os seus diferentes métodos de produção, existem ainda uns que afetam mais do que outros o meio ambiente. Esses processos podem impactar o meio ambiente direta ou indiretamente, afetando os seres humanos e demais seres vivos.

Esse trabalho é justificado pela importância de se estudar os impactos ambientais que variam de acordo com os diferentes processos produtivos de biodiesel, sejam eles com metanol ou etanol, com catálise ácida ou básica ou a partir de óleos vegetais virgens ou usados.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Biodiesel

O inventor alemão Rudolph Christian Karl Diesel (1853-1913) criou, no fim do século XIX, um motor que ele chamou de “Ciclo Diesel”. Esse novo sistema de funcionamento foi apresentado na exposição internacional de Paris em 1900, que buscava apresentar as novas conquistas tecnológicas do mundo, fazendo um balanço de um século que progrediu enormemente. O motor de Diesel era movido a óleo de amendoim e, nas primeiras décadas do século XX, ainda foram utilizados outros óleos vegetais para o seu funcionamento. Porém, o alto custo de produção de sementes desde aquela época foi uma dificuldade para utilização do motor Diesel. Além disso a abundância de petróleo no início do século XX e o baixo custo para o refino de seu óleo fez com que os óleos vegetais fossem substituídos pelo óleo refinado de petróleo, que ficou conhecido, mais tarde, como “óleo diesel”. Segundo Ma & Hanna (1999), nas décadas de 30 e 40, os óleos vegetais eram utilizados apenas em casos de emergência.

Com as diversas crises do petróleo, a crise energética atual e a preocupação com o meio ambiente e fontes de energias mais limpas, os óleos vegetais voltaram a ser estudados e usados como alternativa energética. Foi nesse contexto que surgiram os biocombustíveis que são combustíveis derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia. O biodiesel é um dos principais biocombustíveis líquidos existentes, derivado de fontes renováveis como algumas espécies de plantas oleaginosas ou de gorduras animais e por isso são considerados biodegradáveis. É um combustível não tóxico e praticamente livre de compostos aromáticos e de enxofres, sendo considerado um combustível sustentável e ecologicamente correto. Em comparação com o diesel de petróleo ocorrem consideráveis reduções no nível das emissões de poluentes, tais como 100% relativas às de dióxido de enxofre, 48% de monóxido de carbono, 47% de material particulado e 67% de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (DRAPCHO, *et al.*, 2008).

De acordo com a Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, em seu artigo 4, inciso XXV, o biodiesel é definido como um “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005). Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de alquilésteres

de cadeia linear (Figura 4.1), obtido principalmente através da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta (KNOTHE, *et al.*, 2006).

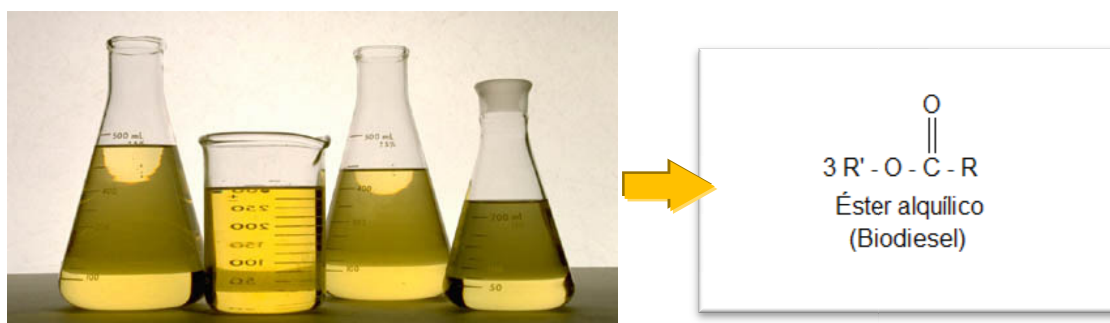


Fig 4.1 Amostras de biodiesel e a composição química do biodiesel
Fonte: Adaptado de SINPETRO, 2011

O biodiesel pode ser utilizado como combustível puro ou como complemento ao diesel de petróleo, reduzindo os impactos ambientais causados por esse combustível fóssil. A mistura de 2% biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2, a mistura de 5% biodiesel ao diesel de petróleo de B5 e assim sucessivamente até o biodiesel puro, denominado de B100. Uma das grandes vantagens do biodiesel é a sua adaptabilidade aos motores de diesel. Enquanto o uso de outros combustíveis limpos, como o gás natural ou biogás, requerem adaptações dos motores, a combustão de biodiesel pode dispensá-la, configurando-se em uma alternativa técnica capaz de atender a grande frota movida a diesel (KNOTHE, *et al.*, 2006).

4.1.1 Processo de Produção do Biodiesel (Transesterificação)

O biodiesel é produzido através da redução da alta viscosidade de óleos vegetais. A redução dessa alta viscosidade impede a formação de incrustações e depósitos, permitindo assim, que esse biodiesel formado possa ser usado em motores diesel sem prejudicar o sistema (KNOTHE, *et al.*, 2006).

A reação química que reduz essa alta viscosidade usada mais comumente para produção de biodiesel é a reação de transesterificação (Figura 4.2). Essa reação tem como reagentes qualquer triglicerídeo, ou seja, óleos vegetais ou gorduras animais, e um álcool de cadeia curta, que pode ser o metanol ou o etanol. Como produto da reação obtém-se o biodiesel propriamente dito que é um metil ou etil (varia conforme o álcool utilizado na reação) éster alquílico e o glicerol (ou glicerina).

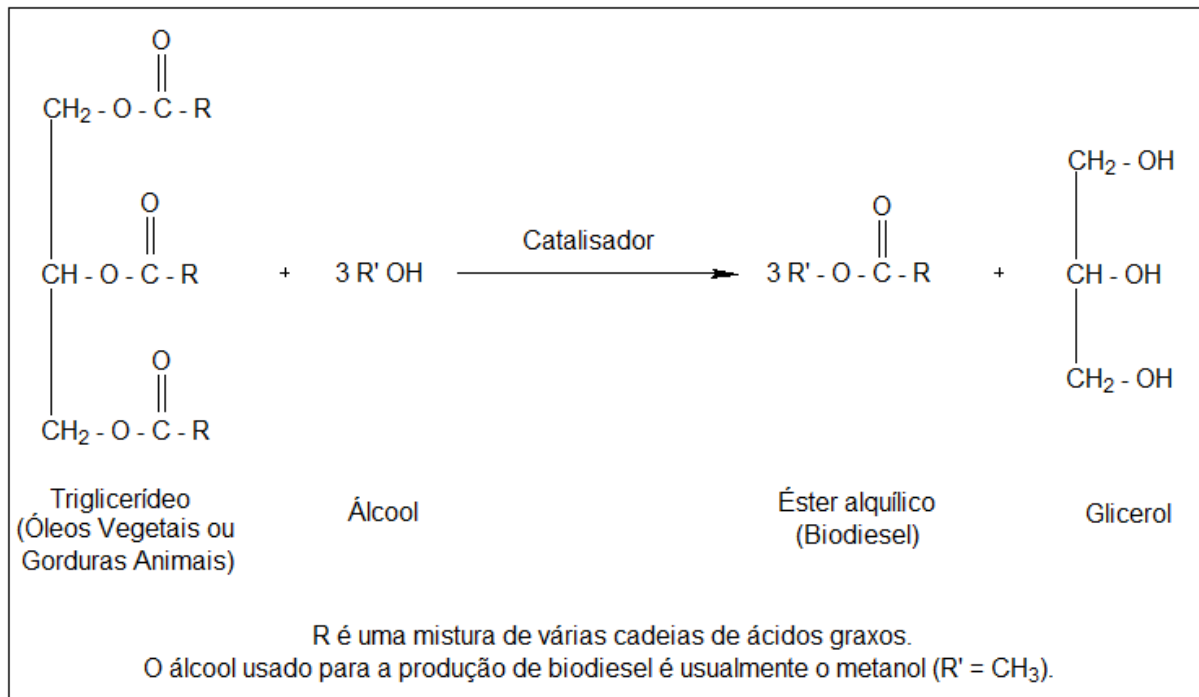


FIGURA 4.2 Reação de Transesterificação

Fonte: Adaptado de KNOTHE *et al.*, 2006.

Pode-se dizer que a transesterificação nada mais é do que a separação da glicerina do óleo vegetal. Durante o processo em que ocorre a transformação do óleo vegetal em biodiesel a glicerina, que compõe cerca de 20% da molécula do óleo vegetal, é removida, deixando o óleo mais fino e reduzindo sua viscosidade, e substituída pelo álcool proveniente do etanol ou metanol. A glicerina ou glicerol, sub-produto da produção de biodiesel, pode ser utilizada também como matéria-prima na produção de outros produtos da indústria química, como sabão, tintas, adesivos, produtos farmacêuticos e/ou têxteis (MEIRELLES, 2003).

A reação de transesterificação é classificada de acordo com o catalisador utilizado na mesma. No caso de um catalisador alcalino, a transesterificação é alcalina, no caso de um catalisador ácido, a transesterificação é ácida e assim por diante. Existem também catalisadores heterogêneos e catalisadores enzimáticos. A seguir é explicado um pouco de cada um desses catalisadores.

Os catalisadores alcalinos são os mais utilizados na indústria. Eles operam em baixas temperaturas e tem um tempo de reação menor que os catalisadores ácidos (a transesterificação alcalina ocorre aproximadamente 4000 vezes mais rápida que a transesterificação ácida). Eles também têm vantagens sobre os catalisadores ácidos, pois requerem menores concentrações de reagentes. Os catalisadores mais utilizados são o KOH (hidróxido de potássio) e o NaOH (hidróxido de sódio). Segundo Parente (2003), no Brasil o

NaOH é muito mais barato que o KOH, porém a escolha do catalisador ainda deve ser avaliada caso a caso, uma vez que é difícil pesar as vantagens e desvantagens de cada catalisador. Uma desvantagem dos catalisadores alcalinos é que eles fazem com que a reação fique sensível à pureza dos reagentes, isto é, ao conteúdo de ácidos graxos livres e água, uma vez que a presença desses leva à formação de sabão.

Quando se usa o KOH, ele resulta em um subproduto que pode ser aproveitado como fertilizante, o K_3PO_4 (fosfato de potássio). Além disso, o KOH faz com que a reação aconteça mais rapidamente. Já o NaOH tem como subproduto o Na_3PO_4 (fosfato de sódio), que é tratado como resíduo e não pode ser aproveitado. A vantagem do NaOH é que ele é mais barato e fácil de se obter e por isso é também mais utilizado que o KOH (VARANDA, *et al.*, 2011).

Os catalisadores ácidos são usados em catálises ácidas e não apresentam o risco de geração de sabão na presença de água, já que o sabão é produto de uma reação de uma gordura com o grupo hidroxila (-OH) de uma base. Quando comparada com a catálise alcalina a catálise ácida requer maior concentração de reagentes e de catalisadores, além de maiores temperaturas. Outra desvantagem dos catalisadores ácidos é o seu resíduo que corrói metais, tendo que ser removido completamente do produto final. Os catalisadores mais utilizados são H_2SO_4 (ácido sulfúrico) e HCl (ácido clorídrico).

Existem ainda os catalisadores enzimáticos (lipases). Esses têm vantagens sobre os outros por não serem afetados pela presença de água nos reagentes e pela fácil recuperação dos produtos finais. Porém, esses catalisadores são ainda muito caros e requerem um maior tempo de reação, inviabilizando assim, a sua utilização (VARANDA, *et al.*, 2011).

A reação de transesterificação também pode ocorrer sem a presença de um catalisador, porém não é muito comum. A vantagem é não ter que adicionar nem remover o catalisador, eliminando a inclusão de uma etapa de purificação por lavagem aquosa, porém a temperatura, a pressão e a concentração dos reagentes se tornam muito altas (pressão em torno de 20MPa e temperatura de 350°C), tornando difícil esse processo em escala industrial (KNOTHE, *et al.*, 2006). Esse processo com temperaturas e pressão elevadas é considerado um processo supercrítico. É comum, em processos supercríticos, adicionar um co-solvente à reação. Os co-solventes aceleram significativamente a velocidade da reação, uma vez que aumentam a solubilidade dos álcoois no óleo vegetal. Sendo assim, a presença do co-solvente faz com que

a temperatura, pressão e concentração dos reagentes necessárias para que ocorra a reação diminuam. Um co-solvente muito utilizado é o propano (MORAIS *et al.*, 2010).

Os catalisadores mais utilizados são os homogêneos, pois altas conversões são fáceis de serem atingidas a temperaturas entre 40 e 65°C em apenas algumas horas de reação. Porém, esses catalisadores são difíceis de serem removidos, e esta etapa de remoção implica em um aumento dos custos de produção de biodiesel, complicando a purificação do glicerol. Uma alternativa a esses catalisadores homogêneos são os catalisadores insolúveis, denominados heterogêneos. Esses catalisadores tem a vantagem de simplificar significativamente a limpeza dos produtos finais e reduzir a quantidade de material que vai ser descartado (KNOTHE, *et al.*, 2006). Segundo Drapcho *et al.* (2008) esses catalisadores também tem boas características de absorção, baixo custo e o principal é que podem ser reutilizados. Alguns exemplos desses catalisadores heterogêneos são óxidos de cálcio, gel de sílica, zeólitas e outras resinas aniônicas.

O álcool usado na reação de transesterificação também pode variar. Normalmente o álcool mais utilizado nessa reação é o metanol por ser mais barato, dependendo da disponibilidade desse insumo. Entretanto, no Brasil o etanol é relativamente mais barato que o metanol, uma vez que existem programas do governo que incentivam a produção desse álcool. Dessa forma, esse produto é potencialmente indicado para ser utilizado no mercado brasileiro. Porém, ressalta-se que o etanol exige uma maior temperatura para que ocorra a reação, o que pode implicar em maiores gastos e inviabilização do projeto (KNOTHE *et al.*, 2006).

4.1.2 Matérias-Primas

A produção de biodiesel pode ocorrer com matérias-primas diferentes, como óleos vegetais, dentre eles: óleo de soja, de canola, de milho, de palma (dendê), de babaçu, de algodão, de girassol, entre outros; gorduras animais como sebo bovino, banha de porco e gordura de frango, além de óleos de peixes; e até mesmo a partir de resíduos oleosos compostos de óleos usados de fritura (VARANDA, *et al.*, 2011).

No caso da produção de biodiesel a partir de óleos vegetais virgens o ciclo de vida tem início com a plantação das oleaginosas. Depois da colheita os grãos das oleaginosas são processados e o óleo vegetal é extraído para ser usado no processo de produção do biodiesel. No Brasil, devido ao seu grande território para agricultura e ao clima favorável a diversas espécies diferentes, existe uma grande diversidade de oleaginosas; sendo assim, o biodiesel pode ser

produzido a partir de diferentes tipos de óleos vegetais. Na figura a seguir (Figura 4.3) são exemplificadas algumas das oleaginosas cultivadas em cada uma das cinco regiões brasileiras (BARROS, *et al.*, 2006).



Fig 4.3 Exemplos de oleaginosas cultivadas por regiões do Brasil.
Fonte: Dados de CÂMARA e HEIFFIG, 2006.

No Brasil a maior parte da produção de biodiesel é feita a partir do óleo de soja. A oferta dessa matéria-prima disponibilizada para a fabricação de biodiesel colaborou para tornar a produção centralizada, aponta o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea). Somente nos estados de Mato Grosso, Goiás, Rio Grande do Sul e São Paulo, a produção de soja, uma das principais fontes para o biodiesel, supera a casa de 40 milhões de toneladas por ano. O estado de Mato Grosso é o que mais produz a oleaginosa (NASCIMENTO, 2012).

Observa-se nas usinas produtoras de biodiesel do Brasil uma maior produção utilizando o óleo de soja como matéria-prima devido à facilidade de obtenção dessa matéria-prima, ao seu baixo custo de produção, às grandes áreas plantadas e à grande disponibilidade de óleo no mercado. Essa matéria-prima representa 74,54% da produção nacional, seguida pela gordura bovina com 15,63%; e do óleo de algodão com 7,72%. O restante da produção (2,11%) se

divide em outros materiais graxos, óleo de fritura usado, gordura de porco, óleo de palma e gordura de frango, como mostra o gráfico a seguir (figura 4.4) baseado nos dados da produção de biodiesel brasileira no mês de janeiro de 2012 (ANP, 2012).

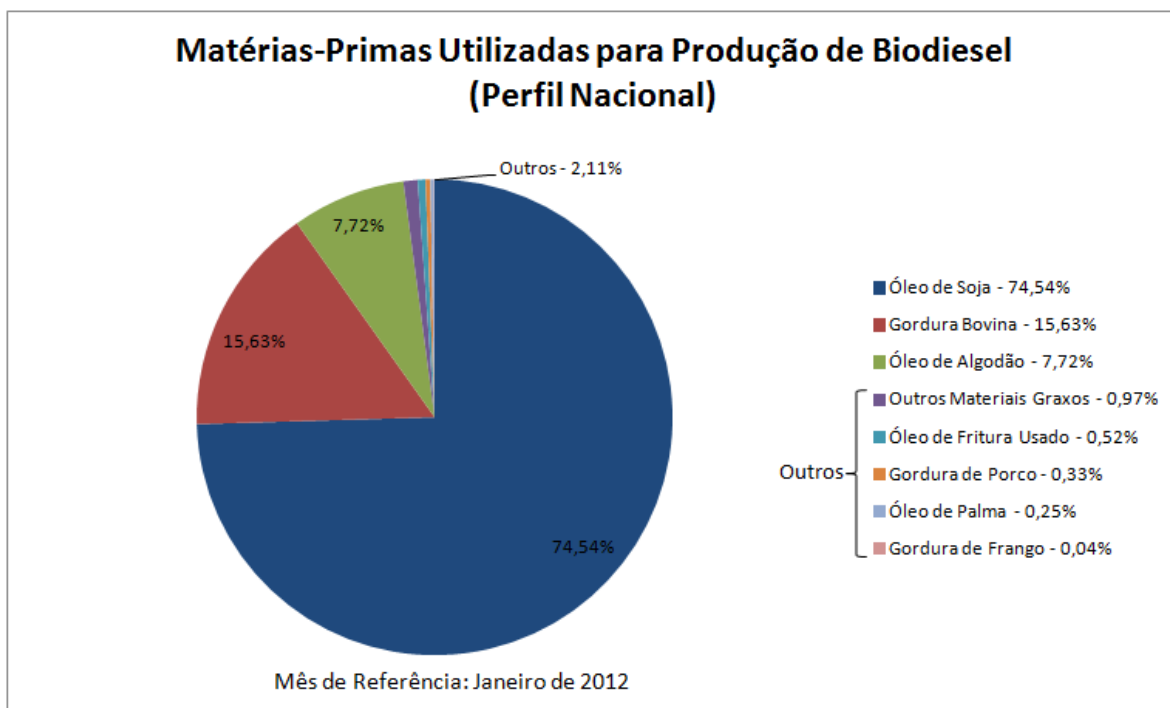


Fig 4.4 Gráfico das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil
Fonte: Dados da ANP, 2012

A gordura bovina é a segunda matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil. Por ser uma matéria-prima rica em ácidos graxos saturados, o biocombustível resultante da mesma possui a tendência de apresentar viscosidade e temperatura de congelamento elevada. Porém, devido ao fato do biodiesel ser misturado em pequena quantidade ao diesel (5%), o combustível resultante não apresenta problemas na sua utilização. Com o aumento do percentual de biodiesel no diesel surgirá a necessidade de alternativas que viabilizem o uso do sebo bovino, no sentido de serem evitados problemas nos motores dos veículos (MILLI, *et al.*, 2011).

O óleo de algodão é a terceira matéria-prima mais empregada na produção brasileira de biodiesel. As características físico-químicas desse óleo possuem boas condições para a obtenção de biodiesel, sendo o biodiesel produzido a partir desse óleo apto a ser utilizado como combustível. Além disso, o custo relativamente baixo do óleo de algodão é um atrativo

para a sua utilização como matéria-prima, apesar de apresentar uma quantidade de óleo menor quando comparada a outras oleaginosas disponíveis na região sudeste (MILLI, *et al.*, 2011).

Na escolha da matéria-prima existem algumas características que devem ser levadas em consideração, como o teor de óleo, a produtividade por unidade de área, a tecnologia de produção e a sua disponibilidade em cada região. Este último é um dos fatores mais importantes nessa escolha, pois geralmente utiliza-se a matéria graxa de maior abundância, não só pelo fato de poder produzir mais combustível, mas pela relação inversamente proporcional que há entre oferta e custo, ou seja, quanto maior a disponibilidade no mercado e mais fácil o acesso, menor o seu preço (KNOTHE, *et al.*, 2006).

De acordo com Phan & Phan (2008) os óleos vegetais virgens são muito caros, custando cerca de 75% de todo o processo de produção do biodiesel. Esse alto custo inviabiliza a produção de biodiesel em larga escala, já que esse valor chega a ser aproximadamente 1,5 vezes maior que a produção de diesel de petróleo. Uma alternativa para reduzir os gastos da produção de biodiesel é usar óleos vegetais usados em frituras. Além de reduzir os gastos no processo, a utilização dessa matéria-prima é também ecologicamente mais viável, pois reduz os óleos que seriam tratados como resíduos. De acordo com Varanda, *et al.* (2011), não existem muitas diferenças químicas e físicas entre o óleo usado e o óleo virgem. Normalmente um aquecimento e uma filtração são suficientes para a remoção de materiais particulados do óleo usado para que esse seja usado no processo de produção do biodiesel.

Uma desvantagem dos óleos usados de fritura é que possuem muitos ácidos graxos livres (AGL). Esses AGL, em contato com um catalisador alcalino, reagem com este formando sabão e água. Além dessa reação consumir o catalisador, também forma uma emulsão que torna ainda mais difícil a recuperação e a purificação do biodiesel. Uma solução para esse problema é o pré-tratamento ácido que pode ser feito com o óleo usado para redução dos AGL. Em contato com o catalisador ácido esses AGL são convertidos em ésteres metílicos. O óleo tratado ainda deve possuir aproximadamente 0,30% de AGL, que não reagem no pré-tratamento. Porém, esse valor é aceitável para um bom desempenho da reação de transesterificação (MORAIS, *et al.*, 2010).

4.1.3 O Biodiesel no Brasil

Expedito José de Sá Parente (1940-2011) foi um engenheiro químico brasileiro, considerado um dos mais importantes pesquisadores na área de biocombustíveis e pioneiro em estudos de

biodiesel no Brasil. No final da década de 1970, quando era professor adjunto da Universidade Federal do Ceará, Parente, com o objetivo de desenvolver as propostas do Prof. Melvin Calvin (Prêmio Nobel de Química de 1961), apresentadas no Seminário Internacional de Biomassa, em Fortaleza no ano de 1978, desenvolveu um método de produção de biodiesel, que mais tarde, em 1980, viria a submeter ao INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial). Em 1983 Parente obteve a patente PI-8007957 ("*Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas*"). Essa patente foi a primeira no mundo para um processo de produção em escala industrial de biodiesel (PARENTE, 2003). Apesar de seu esforço, devido ao desinteresse do governo brasileiro, que na época tinha como prioridade o desenvolvimento do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), o processo desenvolvido por Parente nunca foi efetivamente utilizado. Decorrido o prazo de validade da patente, a mesma entrou em domínio público.

No entanto, a escassez de petróleo estimulou a realização de diversos estudos que aconselhavam a utilização de biocombustíveis como substitutos dos combustíveis fósseis como o diesel. Alguns estudos já falavam sobre o uso de biocombustíveis líquidos como substitutos ao diesel de petróleo. A principal conclusão desses estudos foi que os óleos vegetais representavam uma alternativa energética viável.

No Brasil, o biodiesel só começou a ficar em evidência em 2003, com o lançamento dos carros movidos à biocombustíveis, aumentando o interesse do mercado brasileiro em relação a esse produto depois do lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) no ano de 2005. O PNPB visa implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social; garantir os preços competitivos, a qualidade e o suprimento; e produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas fortalecendo as potencialidades regionais para a produção de matéria prima.

Além disso, a Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005 (BRASIL, 2005), introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, tornando-se obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel (B2) até 2008 e a adição de 5% (B5) até 2013. Essa Lei ampliou ainda a competência administrativa da Agência Nacional do Petróleo, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), assumindo as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores. A Agência executa as diretrizes do Conselho Nacional de Política Energética para os biocombustíveis.

A ANP tem também as funções de estabelecer as normas regulatórias, autorizar e fiscalizar as atividades relacionadas à produção, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, importação, exportação, distribuição, revenda e comercialização e avaliação de conformidade e certificação de biocombustíveis.

Hoje em dia, a produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam a redução das importações de diesel resultando em uma economia de US\$ 410 milhões por ano, além de reduzir a dependência externa referente ao produto de 7% para 5% (GOMES, 2009).

Apenas seis anos após o lançamento do PNPB o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, no ano de 2010, atrás apenas da Alemanha. A produção brasileira neste mesmo ano foi de 2,4 milhões de m³, enquanto que a Alemanha produziu 2,6 milhões de m³ (uma diferença de apenas 8%). A Argentina ficou na terceira posição, com uma produção de 2,1 milhões de m³ em 2010 (ANP, 2012).

Além de ser o segundo maior produtor de biodiesel, o Brasil, em 2011, foi o principal mercado consumidor de biodiesel no mundo. Esse fato ocorreu em função do crescimento da demanda doméstica e da pequena redução do consumo de biodiesel na Alemanha.

Atualmente, a cidade de Curitiba tem sido um exemplo para o resto do Brasil e para todo o mundo, apresentando uma frota de ônibus que circula apenas com biodiesel. A cidade conta com 32 ônibus considerados ecologicamente corretos. Após muitos anos de estudos e parceria dos setores públicos e privados, o projeto que teve início no ano de 2009, com um consumo de 20 mil litros de biodiesel por mês e que abasteciam 6 ônibus no total hoje consome cerca de 150 mil litros do biocombustível por mês para atender os 32 ônibus que circulam pela cidade (BIODIESELBR, 2012).

4.1.4 Usinas Produtoras de Biodiesel no Brasil

O Boletim mensal do Biodiesel é um documento que apresenta dados das plantas (usinas) autorizadas para a produção do mesmo, valores da produção mensal de biodiesel, capacidade nominal autorizada e matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, sendo publicado pela ANP em seu site. De acordo com o boletim de fevereiro de 2012 (ANP, 2012), atualmente existem 65 usinas produtoras de biodiesel autorizadas pela própria ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 19.397,95 m³/dia.

De acordo com a Resolução ANP n° 25/2008 (ANP, 2008), art. 14, § 1°, as plantas produtoras de biodiesel só poderão comercializar sua produção após a publicação, no Diário Oficial da União (DOU), da autorização para comercialização do biodiesel produzido, condicionada à comprovação de sua qualidade. Ressalta-se que das 65 plantas produtoras de biodiesel no Brasil apenas quatro delas ainda não possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, o que corresponde a uma capacidade de 230,70 m³/dia, ainda não comercializada (Figura 4.5).

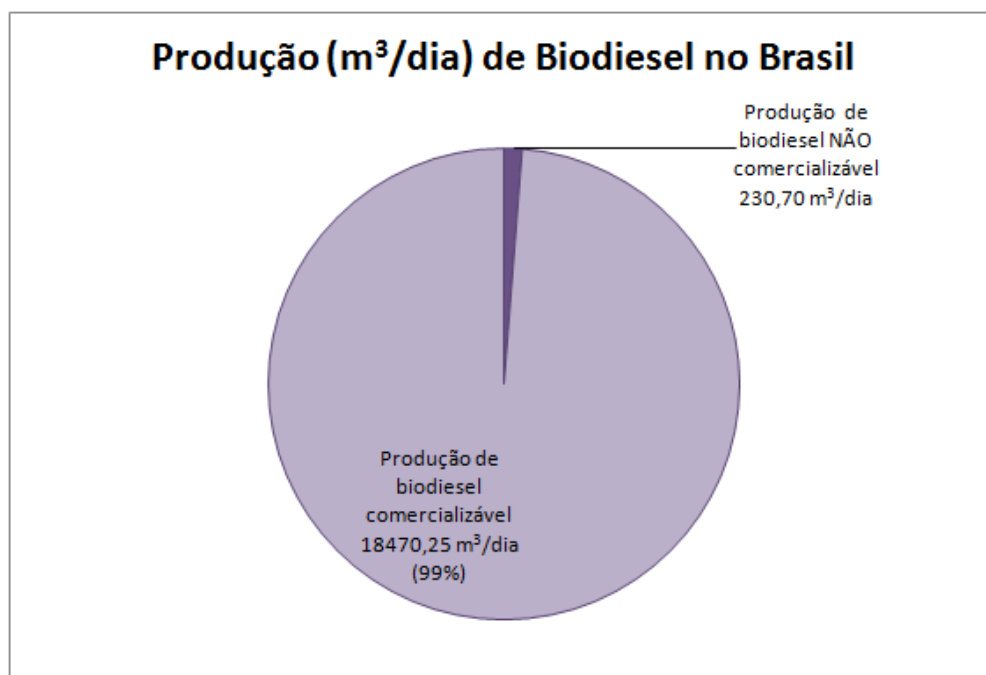


Fig 4.5 Gráfico da produção (m³/dia) de biodiesel no Brasil.
Fonte: Dados da ANP, 2012

Existem ainda dez novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e sete plantas de biodiesel autorizadas para ampliação de capacidade. Com a conclusão dessas obras a capacidade total autorizada de produção de biodiesel poderá ser aumentada em 4.457,79 m³/dia.

Ainda de acordo com os dados do Boletim mensal de biodiesel da ANP de fevereiro de 2012, a maior concentração de usinas autorizadas para produção de biodiesel se encontra na região Centro-Oeste do país, sendo 30 usinas autorizadas para produção de biodiesel, ou 46% do total de usinas do país. A segunda região com maior quantidade de usinas é o Sudeste com 14 usinas autorizadas pela ANP, ou 22% do total de usinas do país. O gráfico a seguir (figura

4.6) apresenta a distribuição das usinas autorizadas no país de acordo considerando todas as regiões brasileiras.

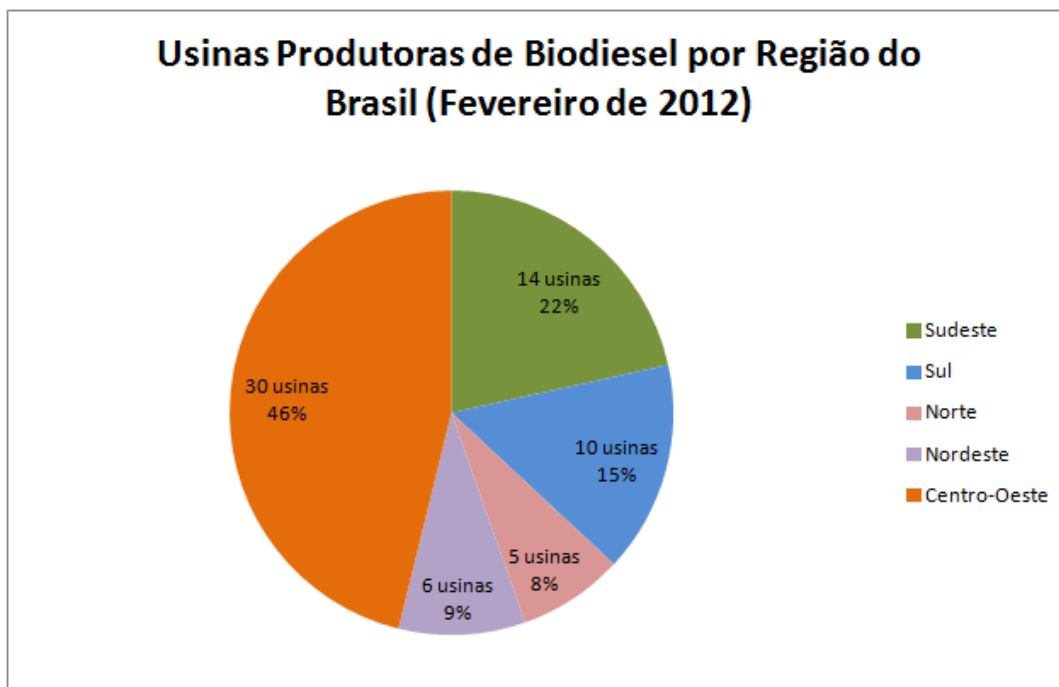


Fig 4.6 Gráfico da quantidade de usinas autorizadas para produção de biodiesel nas regiões brasileiras.

Fonte: Dados da ANP, 2012.

A Figura 4.7 apresenta a quantidade de usinas autorizadas para a produção de biodiesel de acordo com sua distribuição nos estados brasileiros. O estado do Mato Grosso (MT) possui a maior quantidade de usinas, sendo 20 ao todo, seguido pelo estado de São Paulo (SP), com 8 usinas e logo depois pelos estados do Rio Grande do Sul (RS) e de Goiás (GO), com 7 usinas cada. A produção de biodiesel desses quatro estados, considerados os maiores produtores nacionais, somou 5,86 bilhões de litros entre os anos de 2008 e 2011, segundo a ANP (ANP, 2012). Juntos, Mato Grosso (MT), Goiás (GO), Rio Grande do Sul (RS) e São Paulo (SP) concentram 82% da produção nacional do biocombustível.

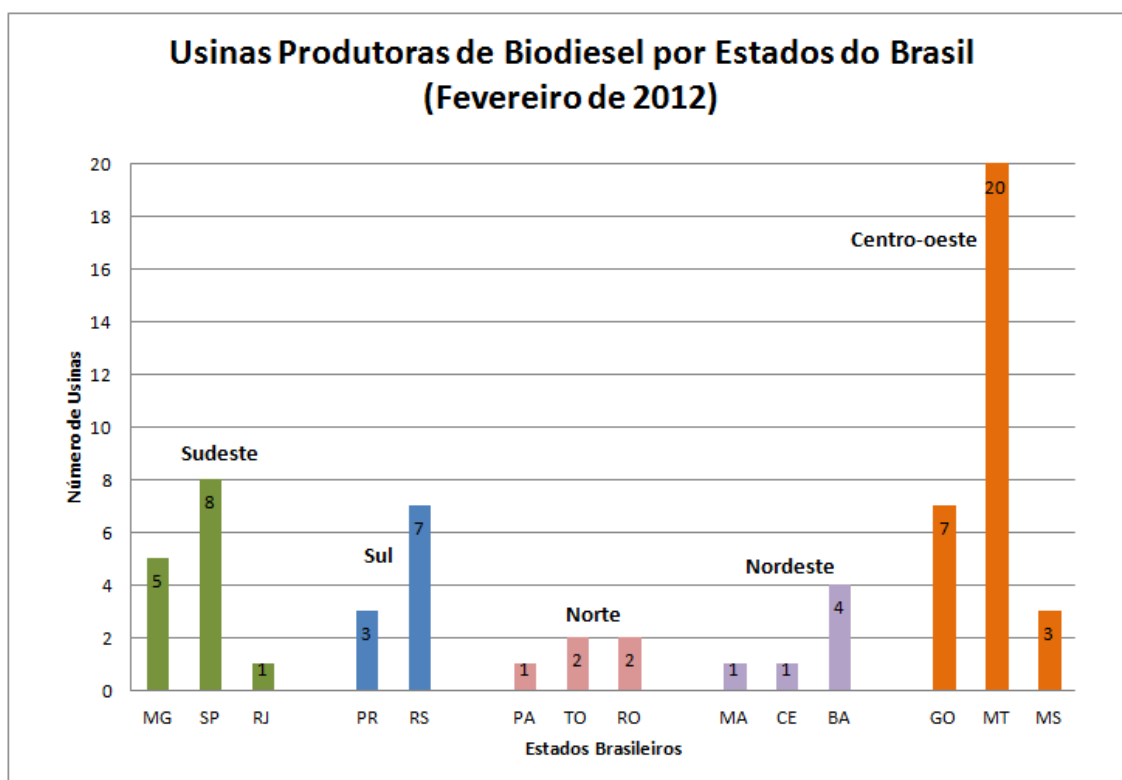


Fig 4.7 Gráfico da quantidade de usinas autorizadas para produção de biodiesel nos estados brasileiros.
Fonte: Dados da ANP, 2012.

Os estados brasileiros que não estão representadas no gráfico anterior não possuem nenhuma usina autorizada para produção de biodiesel em seu território pela ANP.

4.1.5 Situação da Produção do Biodiesel no Mundo

4.1.5.1 Europa

Com o cenário de necessidade de redução de emissões de poluentes, o biodiesel surgiu como alternativa energética renovável e ecologicamente correta em todo o mundo. Já no início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel teve início na Europa (HOLANDA, 2004). Os principais produtores nesse continente são: Alemanha, França, Espanha e Itália (EBB, 2012).

De acordo com dados da *European Biodiesel Board* (EBB), a produção europeia de biodiesel cresce a cada ano. No ano de 2010 a produção de biodiesel aumentou 5,5% quando comparada a produção do mesmo local no ano de 2009. A tabela a seguir (Tabela 4.1) mostra a quantidade, em toneladas, de produção de biodiesel, no ano de 2010, para os principais países produtores de biodiesel da Europa.

Tabela 4.1 – Produção em toneladas de biodiesel na Europa no ano de 2010

PAÍS	PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM 2010 (x10 ³ toneladas)*
Alemanha	2861
França	1910
Espanha	925
Itália	706
Bélgica	435
Polônia	370
Holanda	368
Áustria	289
Portugal	289
Demais países da União Européia	1417
TOTAL	9570

* Inclui a produção de Hidrodiesel

Fonte: Dados da EBB, 2012

Na Europa, segundo a Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu, a definição de biodiesel é mais restrita, sendo considerado como biodiesel apenas os “ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível” (PARLAMENTO EUROPEU, 2003). Observa-se portanto que para a produção do biodiesel europeu deve ser utilizado em seu processo apenas o álcool metanol.

O biodiesel é o principal biocombustível produzido e utilizado na Europa e é obtido principalmente a partir da transesterificação metílica do óleo de colza, uma flor semelhante à canola (Figura 4.7). O óleo da colza é extraído de suas sementes (EBB, 2012).



Fig 4.8 Colza

A porcentagem de biodiesel que é misturada com o diesel de petróleo varia de país para país. Na França, por exemplo, a proporção atual de biodiesel no diesel vendido em postos é de 5% (B5), mas esse percentual deverá ser aumentado para 8%. Além disso, atualmente os ônibus urbanos franceses consomem uma mistura com até 30% de biodiesel (HOLANDA, 2004). Já na Alemanha, maior produtora e consumidora do continente europeu, o consumidor é quem determina a proporção de biodiesel/diesel que quer colocar no seu veículo. Existem mais de 1700 postos vendendo biodiesel, inclusive com bombas de biodiesel puro (B100). Nesse país o biodiesel é mais barato que o diesel, fato explicado pela completa isenção de tributos na cadeia produtiva deste biocombustível e pela elevada tributação sobre o diesel (UFOP, 2003).

Em meio às dificuldades financeiras, no ano de 2011, vividas por várias potências europeias que são importantes produtoras de biodiesel, como a Espanha, as importações de biocombustíveis da União Europeia cresceram muito, atingindo um recorde de 2,6 milhões de toneladas no ano de 2011, sendo a Argentina a maior exportadora para esses países.

4.1.5.2 Estados Unidos da América (EUA)

Segundo a norma ASTM D-6751, 2008 (ASTM – American Society of Testing and Materials), nos EUA, o biodiesel é definido como sendo mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, para ser utilizado em motores de ciclo diesel. Esta norma também delimita as especificações para este produto (GOMES, 2009).

No país, o biodiesel é produzido utilizando-se como matérias-primas o óleo de soja e o metanol, sendo que a proporção mais aceita é a B20. O biodiesel nos EUA é utilizado em frotas de ônibus urbanos, serviços postais e órgãos do governo (HOLANDA, 2004). O biodiesel puro, B100, é designado como combustível alternativo pelos Departamentos de Energia e Transporte deste país (NBB, 2012).

O programa de biodiesel norte-americano é baseado em pequenos produtores e consumidores. No país existem cerca de 20 empresas não especializadas que produzem biodiesel para uso próprio ou para comercialização. A produção de biodiesel, no ano de 2011, atingiu um marco importante, produzindo mais de 1 bilhão de litros do biocombustível, de acordo com os números divulgados pela EPA (*Environmental Protection Agency*) em janeiro de 2012 (NBB, 2012).

O volume total de cerca de 1,1 bilhão de galões é de longe um recorde para a indústria e facilmente superou a meta de 800 milhões de galões exigido pela norma da EPA. O recorde anterior para a produção de biodiesel era de cerca de 690 milhões de galões em 2008.

Um recente estudo econômico encomendado pela *National Biodiesel Board* (NBB) descobriu que a produção de biodiesel de 1 bilhão de galões suporta 39,027 empregos em todo o país e mais de US\$ 2,1 bilhões em renda familiar. Sendo assim, cerca de 11.698 postos de trabalho poderiam ser acrescentados entre 2012 e 2013 só sob o crescimento contínuo da produção de biodiesel e com uma extensão do incentivo fiscal para o biodiesel.

4.1.5.3 Argentina

A Argentina é um dos principais exportadores mundiais de biodiesel. Em 2011, produziu 7,1 milhões de toneladas de óleo de soja e exportou 5,2 milhões de toneladas do mesmo, sendo que uma parcela grande desse óleo foi antes transformado em biodiesel. As exportações, nesse mesmo ano, totalizaram 1,7 milhão de toneladas de biodiesel, mais do que as 1,4 milhão de toneladas do ano de 2010 (BIODIESELBR, 2012).

A produção de biodiesel da Argentina está em constante desenvolvimento e deverá crescer 20% em 2012 atingindo uma produção recorde de 3 milhões de toneladas. Esse crescimento de produção deverá ser capaz de atender à crescente demanda local e da Europa, principal importador do biodiesel da Argentina. A capacidade das usinas argentinas que produzem o biodiesel à base do óleo de soja, principal matéria-prima utilizada no país, alcançará 4 milhões de toneladas já no início do ano de 2013, já que o país está investindo muito nesse setor. Existem previsões de que a produção de biodiesel no país ainda deverá crescer quase três vezes até o ano de 2015.

Ainda de acordo com a BIODIESELBR (2012) a Argentina usa a mistura obrigatória de 7% de biodiesel ao diesel de petróleo. Existem, ainda, planos para aumentar essa porcentagem de 7% para 10% e 20% até o ano de 2016.

As principais empresas produtoras de biodiesel que operam no país, como Cargill, Bunge, Noble e Louis Dreyfus, além de empresas locais, procuram explorar as abundantes colheitas de soja da Argentina e as vigorosas plantas instaladas para processar os grãos, o que tornou o país o maior fornecedor global de óleo e farelo da oleaginosa. No ano de 2011, cerca de 33% do óleo produzido no país foi transformado em biodiesel e por isso ainda há capacidade para aumentar a produção do biocombustível.

4.2 Análise do Ciclo de Vida (ACV)

De acordo com Chehebe (1997), durante a primeira crise do petróleo, no final da década de 60 e início da década de 80, o barril de petróleo teve um aumento muito grande no seu preço, o que causou uma crise econômica mundial. Durante essa crise ficou clara a importância de buscar novas fontes alternativas de energia e também a necessidade de melhor utilização dos recursos naturais

Foi neste contexto que, em 1965, a Coca-Cola custeou um estudo, realizado pela MRI (*Midwest Research Institute*), para avaliar os diferentes tipos de embalagens de refrigerante usados na época. Com o resultado desse estudo, esperava-se encontrar a embalagem com os índices mais adequados de emissão para o meio ambiente e melhor desempenho quanto aos recursos naturais. Este estudo ficou conhecido como REPA (*Resource and Environmental Profile Analysis*) e também por ser um dos precursores para o surgimento da ferramenta de avaliação de impacto ambiental que conhecemos hoje como Análise de Ciclo de Vida (ACV).

O modelo, então conhecido como REPA, continuou sendo aprimorado em algumas partes do mundo. Em 1974, em um estudo feito para a EPA (*Environmental Protection Agency*), o MRI avançou um pouco mais nos estudos de avaliação de impactos ambientais. Surgia na Europa, ao mesmo tempo, um procedimento similar conhecido como *Ecobalance*. Mas foi apenas depois da criação, pela Comunidade Econômica Européia, de uma diretiva que obrigava as empresas a monitorar o consumo de matéria-prima, energia e a geração de resíduos sólidos na produção de seus produtos em 1985, que os estudos da metodologia REPA se intensificaram. Nesse contexto, foi criado um sistema de ponderação conhecido como critério de volume crítico, em um estudo feito na Suíça sobre materiais para embalagens. Em 1991, esses dados foram atualizados e foi então criado o primeiro *software* sobre o assunto. Assim, nascia a Análise do Ciclo de Vida (ACV), ou em inglês, *Life Cycle Assessment* (LCA); termo que, de acordo com Hunt & Franklin (1996) *apud* Ferreira (2004), foi utilizado primeiramente nos Estados Unidos da América (EUA) em 1990.

Na década de 90, a ACV estava começando a ser bastante utilizada como ferramenta de impacto ambiental, porém algumas discrepâncias de resultados eram observadas em estudos de produtos similares, possivelmente por causa das diferenças de parâmetros utilizados na comparação dos resultados. Além disso, alguns países, como o Canadá e a Inglaterra, dispunham de normas nacionais sobre o assunto. Na União Européia começavam a surgir outras ferramentas, como a Rotulagem Ambiental (*Ecolabel*, 1992) e a Auditoria Ambiental

(EMAS, 1993). Com medo das barreiras técnicas ao livre comércio de produtos para a União Europeia e também para a padronização dos dados mundialmente, evitando discrepâncias nos resultados, foi necessária a criação de uma metodologia padronizada. A primeira entidade que se preocupou com essa padronização foi a SETAC (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*). Mas foi a ISO (*International Organization for Standardization*), baseada em seminários e publicações da SETAC e estudos de algumas outras entidades, que criou as normas mundialmente conhecidas sobre a ACV.

Ainda, segundo Chehebe (1997), todo produto, não importa de qual material seja feito, madeira, vidro, plástico, metal ou qualquer outro elemento, provoca um impacto no meio ambiente, seja em função de seu processo produtivo, das matérias-primas que consome, ou devido ao seu uso ou disposição final.

De acordo com Cavalett (2008) a ACV é uma ferramenta muito importante para avaliação ambiental das cadeias de produção. Esta metodologia é amplamente utilizada e reconhecida por um número cada vez maior de cientistas e engenheiros em um número incontável de aplicações em todo mundo.

Uma sistematização detalhada dos requerimentos e etapas da ACV está contida nas normas ISO 14040/2009 (ABNT, 2009a) e ISO 14044/2009 (ABNT, 2009b). As normas ISO 14041/2004, ISO 14042/2004 e ISO 14043/2005, que também tratavam sobre a ACV, estão canceladas. A série de normas ISO 14000 foi desenvolvida pela Comissão Técnica 207 da ISO (TC 207), como resposta à demanda mundial por uma gestão ambiental mais confiável, onde o meio ambiente foi introduzido como uma variável importante na estratégia dos negócios.

A norma NBR ISO 14040/2009 (ABNT, 2009a) define a ACV como uma técnica para avaliar aspectos ambientais e impactos potenciais associados a um produto ao longo de sua vida (isto é, do “berço ao túmulo”), desde a aquisição da matéria-prima, passando por produção, uso e disposição. As categorias gerais de impactos ambientais que necessitam ser consideradas incluem o uso de recursos, a saúde humana e as consequências ecológicas. Esse estudo da ACV ocorre mediante: a compilação de um inventário de entradas e saídas pertinentes de um sistema de produto; a avaliação dos impactos ambientais potenciais associados a essas entradas e saídas e a interpretação dos resultados das fases de análise de inventário e de avaliação de impactos em relação aos objetivos dos estudos.

A figura 4.9 ilustra os possíveis estágios de ciclo de vida que podem ser considerados numa ACV e as típicas entradas/saídas medidas (USEPA, 2001 *apud* FERREIRA, 2004).

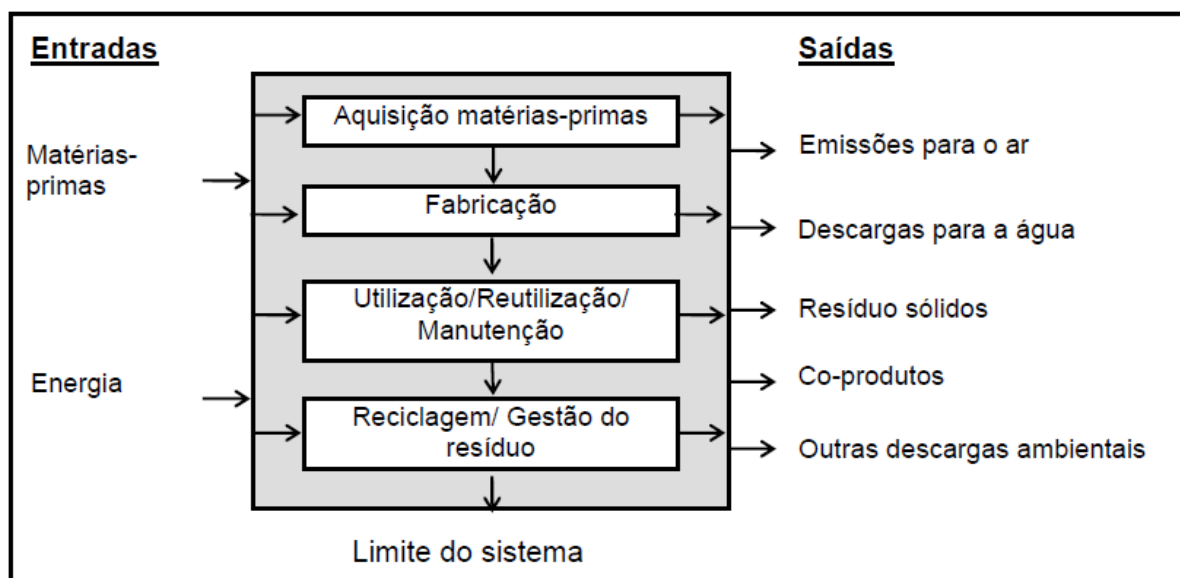


Fig 4.9 Estágios do ciclo de vida do produto e as típicas entradas/saídas medidas.
Fonte: USEPA, 2001 *apud* FERREIRA, 2004.

A norma NBR ISO 14040/2009 reconhece ainda que a ACV pode ajudar na identificação de oportunidades para melhorar os aspectos ambientais dos produtos em vários pontos de seu ciclo de vida; na tomada de decisões na indústria, organizações governamentais ou não-governamentais (por exemplo, planejamento estratégico, definição de prioridades, projeto ou reprojeção de produtos ou processos); na seleção de indicadores pertinentes de desempenho ambiental, incluindo técnicas de medição; e no *marketing*, como por exemplo, um programa de rotulagem ecológica ou uma declaração ambiental de um produto (ABNT, 2009a).

Vários países utilizam a ACV para traçar suas políticas governamentais como é o caso da Áustria, Canadá, Finlândia, França, Alemanha, Japão, Holanda, Noruega, Suécia e Estados Unidos. A Alemanha e a França estabeleceram políticas de responsabilidade dos produtos no que se refere às embalagens. Os governos desses países aprovaram legislações onde podem estabelecer metas e cronogramas para as indústrias implementarem além de programas de ciclo de vida para outros produtos que não embalagens. Não só os governos desses países, como também várias empresas utilizam a ACV como método de avaliação dos seus processos produtivos. É o caso das empresas Eastman Kodak, Protector & Gamble, Eletrolux, GE, Dow Chemical, The Body Shop, Hewlet Packard (HP), Scott Paper, Volvo, Ford, GM, Chrysler,

Mercedes-Benz, etc. No Brasil, as empresas que se destacam no uso da ACV são a Mercedes-Benz do Brasil e o Instituto Técnico de Alimentação – ITAL (CHEHEBE, 1997).

A Análise do Ciclo de Vida de Produtos consiste basicamente em quatro fases: definição do objetivo e do escopo, análise do inventário, avaliação de impacto e interpretação dos resultados (ABNT, 2009a).

Na fase de definição do objetivo e do escopo é definida a razão principal do estudo, sua abrangência e limites, a unidade funcional, a metodologia e os procedimentos adotados. Em princípio, a ACV abrange todos os estágios do ciclo de vida de um sistema de produção, porém devido à complexidade, às despesas e ao tempo gasto deve-se reduzir o estudo, de modo que seja gerenciável, prático, econômico, mas que ao mesmo tempo não descuide da confiabilidade do modelo. Portanto, deve-se deixar claro, por quem está realizando o estudo da ACV, os limites do sistema que determinam quais unidades de processo devem ser incluídas dentro do estudo. Deve-se deixar claro também, nessa fase, por que e para quem está sendo feito esse estudo (CHEHEBE, 1997).

Após os objetivos e escopo claramente definidos, é feita a análise do inventário que quantifica e identifica as entradas e saídas de e para o ambiente, do sistema em estudo (FERREIRA, 2004).

O resultado da etapa de análise do inventário é uma tabela de inventário para o sistema. Na terceira fase da ACV (avaliação de impacto), é feita uma avaliação dessa tabela que procura identificar, caracterizar e avaliar, quantitativa e qualitativamente, impactos potenciais das intervenções ambientais. Algumas avaliações podem ser feitas com base apenas nesses dados, porém quando existem grandes diferenças nos diferentes parâmetros de impacto, deve-se adotar uma metodologia de avaliação de impacto. Não existe um acordo geral internacional sobre metodologias específicas. O que normalmente é feito para resolver esse problema é atribuição de pesos para a transformação dos dados do inventário em categorias de impacto. Essa metodologia é muito discutida, pois pode envolver critérios muito subjetivos, sendo assim considerada por alguns especialistas no assunto como não científica, subjetiva e sujeita a distorções de caráter político-ideológico. Ainda assim, alguns valores podem não ser de fácil comparação e, portanto é necessário fazer a normalização desses dados em relação a uma referência que pode ser um determinado produto ou substância, uma determinada condição de referência, um determinado valor crítico ou uma expressão econômica da importância do

parâmetro. O resultado desse procedimento de normalização para cada problema ambiental é o perfil de impacto normalizado (CHEHEBE, 1997).

A seleção e definição das categorias de impacto que serão avaliadas no estudo devem levar em consideração as preocupações ambientais definidas na primeira fase da ACV. A seguir é apresentado no Quadro 4.1 alguns exemplos de categorias de impacto ambiental e seus respectivos aspectos ambientais.

Quadro 4.1 Categorias de Impactos Ambientais

Categorias de Impacto Ambiental	Aspectos Ambientais
Exaustão de recursos não renováveis	Extração de combustíveis fósseis ou minerais, minérios, etc.
Aquecimento Global	Quantidades crescentes de CO ₂ , N ₂ O, CH ₄ , aerossóis e outros gases na atmosfera terrestre.
Toxicidade humana	Substâncias tóxicas expostas através do ar, água ou solo, especialmente através da cadeia alimentar causando problemas à saúde humana.
Ecotoxicidade	Substâncias tóxicas que causam danos a flora e a fauna.
Acidificação	Emissão de óxidos de nitrogênio e enxofre para a atmosfera, para o solo ou para a água.
Oxidantes fotoquímicos	Emissão de óxidos de nitrogênio que reagem com as substâncias orgânicas voláteis.
Nitrificação	Adição de nutrientes à água ou ao solo aumentando a produção de biomassa.

Fonte: Adaptado de CHEHEBE, 1997.

A última fase da ACV, a de interpretação dos resultados, tem como objetivo tirar conclusões, explicar as limitações e fornecer recomendações para um estudo de inventário do ciclo de vida ou uma análise completa do ciclo de vida (ABNT, 2009a).

Os principais objetivos da ACV de combustíveis são comparar os combustíveis entre si e comparar os diferentes métodos de produção dos mesmos avaliando melhores técnicas, menores gastos e menores e/ou menos significativos impactos ambientais. Para que esse objetivo seja alcançado, é muito importante que se tenha bem definido o conjunto da investigação, o tempo, os limites físicos e espaciais, os procedimentos selecionados e o mais importante, a definição dos limites do sistema (KNOTHE *et al.*, 2006).

5 METODOLOGIA

A transesterificação é o processo mais comumente utilizado para produção de biodiesel, sendo esse o principal motivo de sua escolha como objeto de estudo desse trabalho. A transesterificação ocorre da reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, formando o biodiesel propriamente dito e o glicerol.

Para a realização dessa pesquisa foram utilizados estudos com o emprego da Análise de Ciclo de Vida (ACV) para avaliar os impactos causados ao meio ambiente pela produção de biodiesel. Foram selecionados trabalhos em que se avaliou o ciclo de vida do biodiesel produzido através de diferentes processos com diferentes matérias-primas, diferentes solventes e diferentes catalisadores. Sendo assim, os processos produtivos abordados foram a transesterificação alcalina e transesterificação ácida; duas diferentes matérias-primas foram analisadas, os óleos vegetais virgens e os óleos usados de fritura; além do uso de diferentes solventes como o metanol, o etanol e co-solventes. Já entre os catalisadores, foram analisadas reações alcalinas, ácidas e sem a presença de catalisadores.

Dentre todos os artigos estudados, dois foram escolhidos para utilização de seus dados para a realização da comparação entre os seus estudos de ACV, sendo eles: “*Life cycle analysis of biodiesel production*” de Varanda, *et al.* (2011) e “*Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils*” de Morais, *et al.* (2010).

Esses dois artigos foram escolhidos por apresentarem diferentes processos de produção de biodiesel e parâmetros semelhantes para avaliação dos dados do processo produtivo, facilitando a análise de impacto ambiental no presente estudo. Juntos, esses artigos continham dados e análises de sete processos diferentes de produção do biodiesel. Sendo eles: catálise alcalina de óleo virgem com metanol e NaOH, catálise alcalina de óleo virgem com etanol e NaOH, catálise alcalina de óleo virgem com metanol e KOH, catálise alcalina de óleo virgem com etanol e KOH, catálise alcalina de óleo usado com pré-tratamento ácido, catálise ácida de óleo usado e método de metanol supercrítico com propano como co-solvente. Na tabela a seguir (tabela 5.1) são descritos esses processos com suas respectivas matérias-primas, solventes e catalisadores.

Os processos produtivos estudados pelos autores Varanda, *et al.* (2011) estão representados neste estudo por algarismos romanos (Processos I, II, III, IV, V e VI). Já os processos

produtivos estudados pelos autores Morais, *et al.* (2010) estão representados por algarismos arábicos (Processos 1, 2 e 3). Essa diferenciação ocorre apenas para melhor visualização dos dados dos processos produtivos e consequente otimização do estudo.

Tabela 5.1 Diferentes processos de Produção de Biodiesel analisados no presente estudo

Processo	Matéria-prima	Solvente	Catalisador	Catálise	Outros
I	Óleo vegetal virgem	Metanol	NaOH	Alcalina	-
II	Óleo vegetal virgem	Metanol	KOH	Alcalina	-
III	Óleo vegetal virgem	Etanol	KOH	Alcalina	-
IV	Óleo vegetal virgem	Etanol	NaOH	Alcalina	-
V	Óleo usado de fritura com pré-tratamento ácido	Metanol	NaOH	Alcalina	-
VI	Óleo usado de fritura	Metanol	H ₂ SO ₄	Ácida	-
1	Óleo usado de fritura com pré-tratamento ácido	Metanol	NaOH	Alcalina	-
2	Óleo usado de fritura	Metanol	H ₂ SO ₄	Ácida	-
3	Óleo usado de fritura	Metanol	-	-	Propano como co-solvente

Os autores dos dois estudos fizeram análises utilizando um programa de simulação de reatores químicos, chamado *ASPEN Plus®* 2006. Na simulação de todos os processos foi utilizada a trioleína (C₅₇H₁₀₄O₆) para representar os óleos virgens, a trioleína e o ácido oléico (C₁₈H₃₄O₂) para representar os óleos usados de fritura que possuem alta concentração de ácidos graxos livres (AGL), o oleato de metil (C₁₉H₃₆O₂) para o biodiesel produto de uma transesterificação com metanol e o éster etílico (C₂₀H₃₈O₂) para o biodiesel produto de uma transesterificação com etanol. Os dados de inventário para energias, material de produção, transporte e tratamento de resíduos foram obtidos do banco de dados do site *Ecoinvent*, assumindo o cenário europeu.

Os limites de estudo da ACV de ambos os estudos são os diferentes processos de transesterificação para produção de biodiesel, levando em consideração todas as matérias-primas, como os diferentes álcoois, diferentes catalisadores e óleos virgens ou usados. Não foram consideradas, em nenhum dos estudos, a construção das usinas, a distribuição e uso do biodiesel e as emissões de poluentes do seu uso assim como mostra a figura 5.1 a seguir.

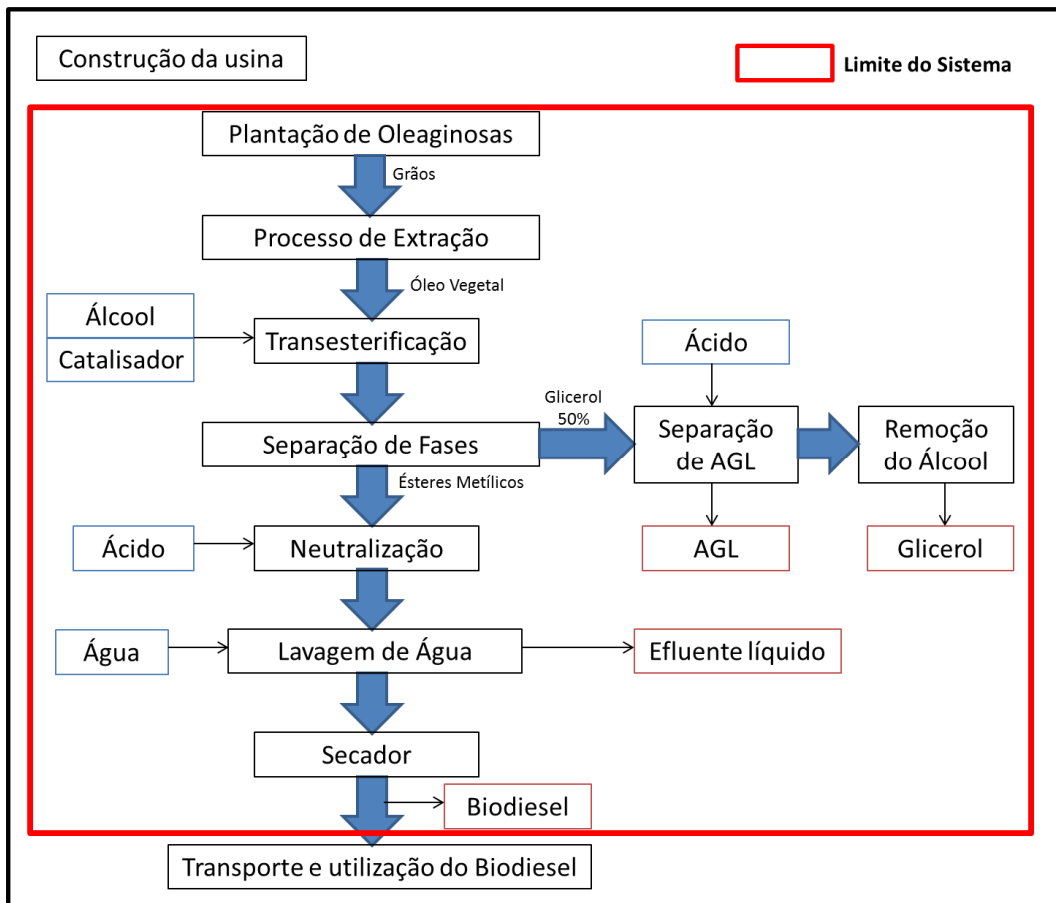


Fig 5.1 Fluxograma do ciclo de vida do biodiesel e o limite da ACV
Fonte: Adaptado de KNOTHE, *et al*, 2006.

Definido o limite do sistema, foi feita a coleta de dados dos processos produtivos nos artigos selecionados como explicado anteriormente. A análise dos resultados do inventário do ciclo de vida, etapa posterior à coleta dos dados foi feita utilizando a metodologia de avaliação de impacto *IMPACT 2002+* (JOLLIET, *et al.*, 2003). De acordo com essa metodologia os resultados do inventário do ciclo de vida são agrupados em categorias de impacto em nível de ponto médio, também chamada de categorias de ponto médio. Essas categorias são caracterizadas por impactos ambientais que contribuem para a mesma categoria de impacto ou para a mesma categoria de dano. A seguir, na figura 5.2, é exemplificado um esquema com as categorias de impacto comumente utilizadas nessa metodologia de avaliação de impactos de um estudo de ACV.

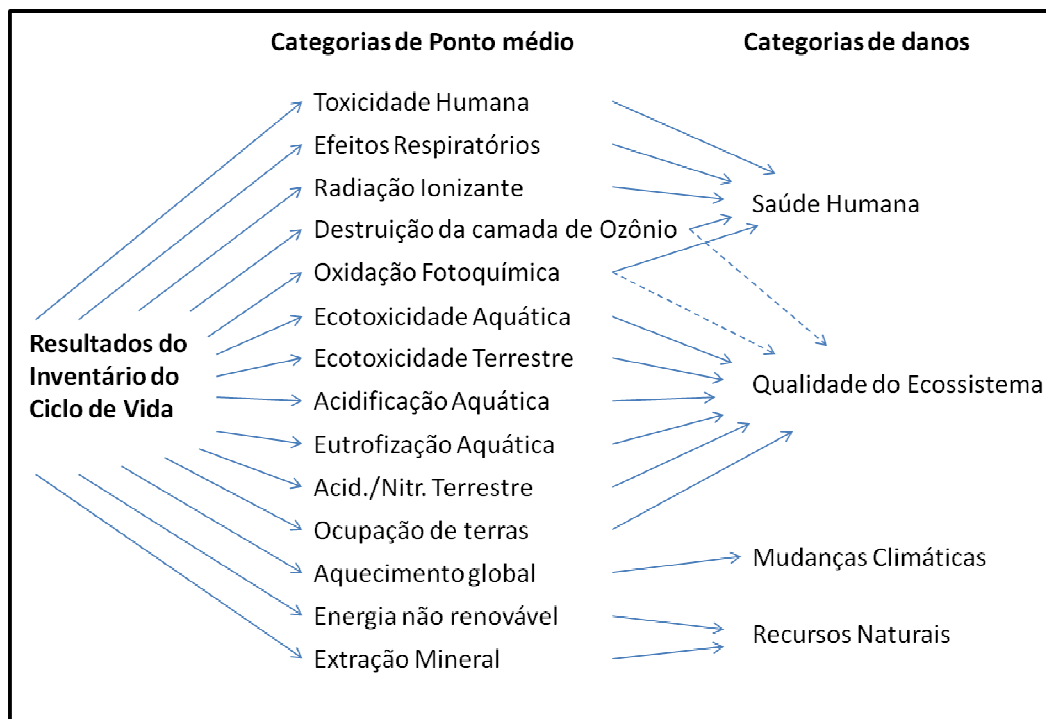


Fig 5.2 Categorias de impactos de acordo com a metodologia *Impact 2002+*.
Fonte: Adaptado de JOLLIET, *et al*, 2003.

Como pode ser observado na figura anterior, as categorias de impacto a nível de ponto médio estão entre os resultados do inventário do ciclo de vida e as categorias de dano e por isso são chamadas assim. Observa-se também que essas categorias de ponto médio podem afetar uma ou mais categoria de dano como é o caso da destruição da camada de ozônio e da oxidação fotoquímica que além de interferir na saúde humana também afeta a qualidade do ecossistema.

A análise comparativa dos resultados dos ciclos de vida dos diferentes processos produtivos do biodiesel do presente estudo foi feita levando em consideração as seguintes categorias de impacto: saúde humana, qualidade do ecossistema, alterações climáticas e recursos naturais. Já as categorias de ponto médio consideradas foram: toxicidade humana, efeitos respiratórios, radiação ionizante, destruição da camada de ozônio, oxidação fotoquímica, ecotoxicidade aquática e terrestre, acidificação aquática, eutrofização aquática, acidificação/nitrificação terrestre, ocupação de terras, aquecimento global, extração mineral e energias não renováveis.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a avaliação comparativa dos estudos de ACV, a análise dos resultados foi realizada em três etapas diferentes.

Durante a primeira etapa foram comparados apenas os processos que utilizaram óleo virgem como matéria-prima, buscando o melhor resultado entre os álcoois etanol e metanol e também o melhor resultado entre os catalisadores alcalinos KOH (Hidróxido de Potássio) e NaOH (Hidróxido de Sódio). Para isso foram utilizados os processos de números I a IV (Tabela 6.1) do estudo de Varanda *et. al.* (2011).

Tabela 6.1 Processos analisados durante a primeira etapa dos resultados

Processo	Óleo	Álcool	Catalisador	Catálise
I	Óleo vegetal virgem	Metanol	NaOH	Alcalina
II	Óleo vegetal virgem	Metanol	KOH	Alcalina
III	Óleo vegetal virgem	Etanol	KOH	Alcalina
IV	Óleo vegetal virgem	Etanol	NaOH	Alcalina

Já na segunda etapa foram analisados os processos de números 1 a 3 (Tabela 6.2) do estudo de Morais *et al.* (2010), buscando avaliar o melhor processo de produção entre os processos que utilizaram apenas óleos usados de fritura como matéria-prima. Além disso, para efeito de ratificação dos resultados foram utilizados também os processos de números V e VI (Tabela 6.2) dos estudos de Varanda, *et al.* (2011).

Tabela 6.2 Processos analisados durante a segunda etapa dos resultados

Processo	Óleo	Álcool	Catalisador	Catálise	Outros
1	Óleo usado de fritura com pré-tratamento ácido	Metanol	NaOH	Alcalina	-
2	Óleo usado de fritura	Metanol	H ₂ SO ₄	Ácida	-
3	Óleo usado de fritura	Metanol	-	-	Propano como co-solvente
V	Óleo usado de fritura com pré-tratamento ácido	Metanol	NaOH	Alcalina	-
VI	Óleo usado de fritura	Metanol	H ₂ SO ₄	Ácida	-

E para finalizar, durante a terceira etapa foram comparados processos que utilizaram óleo usado de fritura e óleo virgem, buscando avaliar qual seria a matéria-prima que causa menos

impacto ao meio ambiente no processo de produção do biodiesel. Para isso foram utilizados os processos de números I e V (Tabela 6.3) do estudo de Varanda, *et al.*(2011). Foram escolhidos esses dois processos pelo fato deles terem as mesmas características (catálise alcalina utilizando NaOH e metanol como solvente) e só se diferirem pela matéria-prima utilizada (óleo vegetal virgem e óleo usado de fritura).

Tabela 6.3 Processos analisados durante a terceira etapa dos resultados

Processo	Óleo	Álcool	Catalisador	Catálise
I	Óleo vegetal virgem	Metanol	NaOH	Alcalina
V	Óleo usado de fritura com pré-tratamento ácido	Metanol	NaOH	Alcalina

6.1 Comparação da utilização de distintos solventes e catalisadores nos processos produtivos que utilizaram o óleo virgem como matéria-prima

Na primeira fase de comparação, foi avaliado o impacto da utilização de diferentes solventes (metanol ou etanol) e catalisadores (NaOH e KOH) na produção do biodiesel a partir de óleos vegetais virgens. Vale ressaltar que entre os óleos virgens foi feita apenas uma comparação entre os processos de catálise alcalina. Para isso foi feita uma comparação entre os processos de números I a IV do estudo dos autores Varanda, *et al.* (2011). Dois desses processos foram realizados utilizando o metanol como matéria-prima e os outros dois utilizando o etanol. A diferença entre os dois processos de cada álcool foi o catalisador utilizado, apesar de em ambos os processos terem acontecidos catálises alcalinas, em um dos processos foi utilizado o KOH e no outro processo o NaOH como catalisador.

Na simulação destes processos foi utilizado a mesma quantidade de eletricidade (2.138 kW), a mesma quantidade de óleo vegetal (885.449 kg/h), e as mesmas quantidades de álcool e de catalisador. No caso do metanol, foram utilizados 128.169 kg/h e no caso do etanol 184.276 kg/h. Já entre os catalisadores, quando o NaOH foi utilizado, 2.800 kg/h do mesmo foram acrescentados ao sistema, e no caso do KOH, 3.927 kg/h. Portanto, para efeito de análise do processo menos impactante, foram utilizados os dados das quantidades dos produtos e dos resíduos.

Os processos que utilizaram o NaOH como catalisador tem os seus dados necessários para análise de inventário apresentados na tabela a seguir (Tabela 6.4) e estão representados na mesma de acordo com o número pré-definido na metodologia desse estudo.

Tabela 6.4 – Dados dos processos de transesterificação alcalina utilizando NaOH como catalisador

Processo	INSUMOS			PRODUTOS			RESÍDUOS	
	Óleo Vegetal (kg/h)	NaOH (kg/h)	Solvente (kg/h)	Biodiesel (kg/h)	Glicerol (kg/h)	K ₃ PO ₄ (kg/h)	Água + Álcool (kg/h)	Na ₃ PO ₄ (kg/h)
I Metanol	885.449	2.800	128.169	898.129	92.087	-	36.433	3.832
IV Etanol	885.449	2.800	184.276	939.312	92.796	-	61.700	3.832

Fonte: Dados de VARANDA, *et al.*, 2011

Pode-se observar que quando o NaOH é utilizado como catalisador, existe um subproduto, o fosfato de sódio (Na₃PO₄), que é considerado resíduo por não poder ser reaproveitado após o processo de produção do biodiesel. A geração desse resíduo é de 3.832 kg/h o que representa 0,43% do total de biodiesel produzido no caso da produção que utiliza o metanol e 0,41% do total de biodiesel no caso da produção com etanol. Percebe-se ainda que não há diferença na quantidade gerada desse resíduo quando há mudança no solvente utilizado, a diferença no percentual se dá pela diferença na quantidade de biodiesel produzido que é maior no caso do etanol.

Já entre os processos que utilizam o catalisador KOH, apesar do fosfato de sódio não ser produzido, existe a produção de outro subproduto, o fosfato de potássio (K₃PO₄), que pode ser reaproveitado como fertilizante e por isso não foi considerado resíduo no estudo utilizado como referência. Os dados de quantidade de insumos necessários e produtos e resíduos gerados nesses mesmos processos produtivos através de transesterificação alcalina, porém utilizando o KOH como catalisador são apresentados na tabela a seguir (tabela 6.5).

Tabela 6.5 – Dados dos processos de transesterificação alcalina utilizando KOH como catalisador

Processo	INSUMOS			PRODUTOS			RESÍDUOS	
	Óleo Vegetal (kg/h)	KOH (kg/h)	Solvente (kg/h)	Biodiesel (kg/h)	Glicerol (kg/h)	K ₃ PO ₄ (kg/h)	Água + Álcool (kg/h)	Na ₃ PO ₄ (kg/h)
II Metanol	885.449	3.927	128.169	898.576	91.667	4.959	42.652	-
III Etanol	885.449	3.927	184.276	938.893	91.079	4.959	59.029	-

Fonte: Dados de VARANDA, *et al.*, 2011

No estudo de Varanda, *et al.* (2011), os autores levaram em consideração as categorias de impacto de saúde humana, qualidade do ecossistema, alterações climáticas e recursos naturais,

analisando também as categorias de ponto médio como explicado na metodologia desse estudo. Considerando esse método de avaliação, a seguir são apresentados os processos, do menos impactante para o mais impactante: processo com etanol e NaOH (processo IV), processo com metanol e NaOH (processo I), processo com etanol e KOH (processo III) e processo com metanol e KOH (processo II) como mostra a figura 6.1 a seguir.

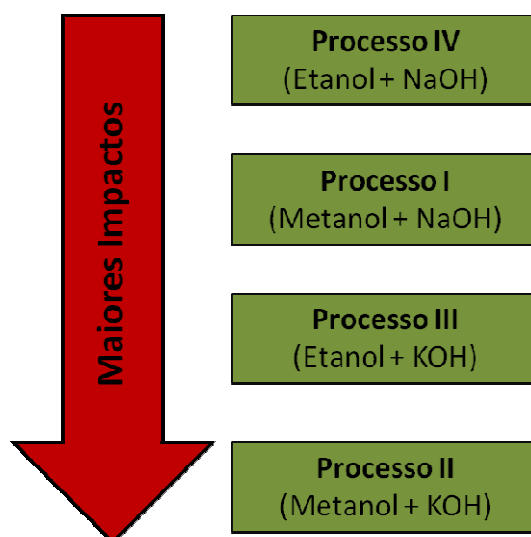


Fig 6.1 Processos de produção de biodiesel que utilizam óleo vegetal virgem classificados do menos impactante para o mais impactante.

Pode-se observar que, entre as categorias de impacto consideradas pelos autores, o uso do metanol foi mais impactante que o uso do etanol e o uso do KOH também foi mais impactante que o uso do NaOH. Vale ressaltar que esses processos tiveram diferenças muito pequenas no resultado quando avaliados quanto às categorias de dano. Porém, considerando cada categoria de ponto médio, esses resultados foram mais significativos e serão discutidos a seguir.

Considerando as quatro categorias de dano, em uma análise geral, os processos que utilizaram o catalisador NaOH foram menos impactantes. Quando analisadas as categorias de ponto médio, essa vantagem do NaOH pôde ser observada principalmente nas categorias de ecotoxicidade aquática, aquecimento global, extração mineral e energias não-renováveis nas quais os processos com NaOH tiveram impacto significativamente menor que os mesmos processos, porém com KOH.

Quando consideradas as categorias de ponto médio para análise da vantagem ecológica do etanol sobre o metanol, observou-se que as categorias de toxicidade humana, efeitos respiratórios, radiação ionizante e destruição da camada de ozônio tiveram resultados positivos para o uso do etanol. Esse fato pode ser explicado pelo fato de o metanol ser um gás

tóxico e, portanto mais poluente. O etanol se mostrou mais impactante que o metanol nas categorias de extração mineral e energias não renováveis, fato que pode ser explicado pelo maior gasto de água, já que como visto nas tabelas 6.4 e 6.5 esses processos geram mais efluentes líquidos que os processos que utilizam metanol.

Como o Brasil ainda não possui uma norma de especificação para padronização das propriedades físicas e químicas do biodiesel, usou-se as normas europeias e australianas que definem a densidade do biodiesel, a 15°C, como um valor entre 860 kg/m³ a 900 kg/m³ para definição da densidade usada nos cálculos a seguir (KNOTHE, 2006). Obteve-se uma média entre esses valores para definir a densidade utilizada no presente estudo, e o valor encontrado foi de 880 kg/m³ ou 0,88 kg/L, o que significa que o biodiesel apresenta uma menor densidade que a água.

Considerando a densidade do biodiesel como 0,88 kg/L e utilizando os dados de quantidade de solventes usados e de biodiesel produzido em cada processo das tabelas 6.4 e 6.5, obteve-se o seguinte resultado (como mostra a figura 6.2): para produção de 1000L de biodiesel utilizando o etanol como solvente foram necessários, aproximadamente, 172 kg de etanol tanto nos processos que utilizaram o KOH como catalisador quanto nos processos que utilizaram o NaOH; já no caso dos processos que utilizaram o metanol como solvente, para a produção dos mesmos 1000L de biodiesel foram utilizados, aproximadamente, 125 kg de metanol nos dois processos descritos, com o catalisador KOH e com o NaOH. Sendo assim, observa-se que é necessária uma maior quantidade de etanol quando comparado com a quantidade de metanol para produção da mesma quantidade de biodiesel.

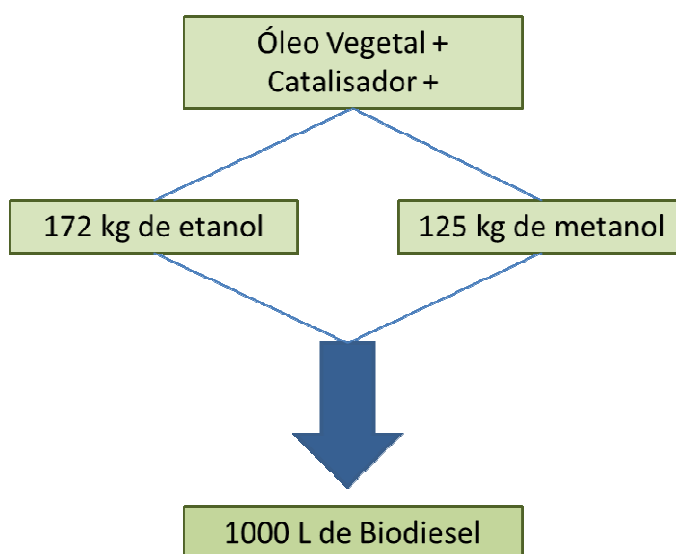


Fig 6.2 Diferença entre as quantidades de diferentes solventes para produção de 1000L de Biodiesel.

Os dados da tabela a seguir (tabela 6.6) adaptados de um estudo de Parente (2003) com base nas referências do Brasil nessa mesma época também apresentam maiores quantidades de etanol necessários para a mesma quantidade de biodiesel produzido quando comparado com as mesmas reações porém com metanol, ratificando o fato de que, sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol, porém ela tem mais impactos negativos para o meio ambiente.

Tabela 6.6 - Comparação entre as rotas metílica e etílica

Quantidades e Condições Usuais Médias Aproximadas	Rotas de Processo	
	Metílica	Etílica
Quantidade Consumida de Álcool*	90 kg	130 kg
Preço médio do Álcool (US\$ / kg)	0,19	0,36
Temperatura recomendada para a reação	60°C	85°C
Tempo de duração da reação	45 minutos	90 minutos

* para produção de 1000 litros de biodiesel.

Fonte: PARENTE, 2003.

Com essa tabela pode-se observar que, para uma produção da mesma quantidade de biodiesel, além de ser necessária uma maior quantidade de etanol do que metanol, também é necessária uma maior temperatura e mais tempo para que ocorra a reação quando o reagente utilizado é o etanol. A tabela apresenta ainda, valores do preço do quilograma de cada álcool, sendo o etanol o álcool mais caro. Esse último dado (preço do quilograma do álcool) pode ser questionado já que varia muito de país para país ou até mesmo de regiões para regiões. No Brasil esse preço costuma variar, existem épocas em que o metanol é mais barato e épocas em que o etanol é mais barato. A partir desses dados, comprova-se uma maior eficiência do metanol quando comparado ao etanol nos aspectos técnicos e econômicos.

Já sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, já que esse álcool é produzido a partir de biomassa e o metanol é comumente produzido a partir de origens fósseis, além de ser um gás tóxico para o sistema nervoso. Porém, segundo Parente (2003), é importante considerar que o metanol pode ser produzido também a partir de biomassa, sendo assim sua suposta desvantagem ecológica pode desaparecer. Em todo o mundo, o biodiesel tem sido obtido a partir da transesterificação com o metanol. O autor ressalta ainda que no Brasil, há uma vantagem da rota etílica, considerando a oferta desse álcool que é encontrado em todo o território nacional.

Considerando todos os aspectos avaliados nessa primeira parte de análise dos resultados é apresentado a seguir, dois quadros (quadros 6.1 e 6.2) que resumem as vantagens e

desvantagens do NaOH quando comparado com o KOH e do etanol quando comparado com o metanol.

Quadro 6.1 – Vantagens e Desvantagens para o uso dos catalisadores NaOH e KOH

Catalisador	Vantagem	Desvantagem
NaOH	ecotoxicidade aquática;	geração de um resíduo não reaproveitável.
	aquecimento global;	
	extração mineral;	
	energias não renováveis.	
KOH	geração de um subproduto que pode ser reutilizado;	
	depleção da camada de ozônio.	

Quadro 6.2 – Vantagens e Desvantagens para o uso dos solventes Etanol e Metanol

Solvente	Vantagem	Desvantagem
Etanol	toxicidade humana;	extração mineral;
	efeitos respiratórios;	
	radiação ionizante;	energias não renováveis.
	depleção da camada de ozônio.	
Metanol	menor quantidade gasta de solvente para produção de mesma quantidade de biodiesel;	gás tóxico.
	mais barato;	
	menor temperatura para a reação;	
	tempo de duração da reação menor.	

6.2 Comparação entre diferentes processos utilizando óleo usado de fritura como matéria-prima

Para avaliar o impacto ambiental da produção do biodiesel a partir de óleos usados de fritura diante de diferentes processos de produção foram analisados os processos 1, 2 e 3 (tabela 6.2) estudados pelos autores Moraes, *et al.* (2010). E para efeito de ratificação desses resultados foram utilizados os processos de número V e VI (tabela 6.2) dos estudos de Varanda, *et al.* (2011). Todos estes processos foram realizados utilizando óleos usados de fritura como matéria-prima e metanol como solvente. Porém no processo 1 foi utilizado catalisador alcalino (com pré-tratamento ácido para remoção de AGL), no processo 2 foi utilizado um catalisador ácido e no processo 3 não foi utilizado nenhum catalisador, mas sim um co-solvente (propano) para aumentar a solubilidade do metanol no óleo vegetal fazendo com que

a velocidade da reação supercrítica aumentasse. O processo V utilizou as mesmas matérias-primas do processo 1 e o processo VI utilizou as mesmas matérias-primas do processo 2.

Os dados das entradas no sistema para efeito de análise de inventário dos três diferentes processos de produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura são apresentados na tabela a seguir (Tabela 6.7), em kg por tonelada de biodiesel produzido.

Tabela 6.7 - Entradas no sistema nos processos de produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura, em kg por tonelada de biodiesel produzido

Processos		ENTRADAS					Eletricidade (kWh/t)
		Óleo usado de fritura (kg/t)	Metanol (kg/t)	NaOH (kg/t)	H ₂ SO ₄ (kg/t)	Propano (kg/t)	
1	Catálise Alcalina	1042,25	126,8	9,8	0,15	-	1,01
2	Catálise Ácida	1035,32	214,45	-	149,09	-	0,95
3	Metanol Supercrítico	995,51	110,09	-	-	0,02	4,01

Fonte: MORAIS, *et al.*, 2010

Pode-se observar que foram utilizadas quantidades de matérias-primas diferentes para cada processo de produção. Isso aconteceu porque cada reação tem uma eficiência diferente e o objetivo dos autores era comparar os diferentes processos utilizando como padrão a produção de 1000 kg de biodiesel, o que pode ser observado na tabela de saídas do sistema (Tabela 6.8).

Tabela 6.8 - Saídas do sistema nos processos de produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura, em kg por tonelada de biodiesel produzido

Processos		SAÍDAS			
		PRODUTOS		RESÍDUOS	
		Biodiesel	Glicerol (kg/t)	Sais (kg/t)	Resíduos Líquidos Perigosos (kg/t)
1	Catálise Alcalina	1000	106,37	16,00	37,92
2	Catálise Ácida	1000	114,8	205,71	172,21
3	Metanol Supercrítico	1000	105,62	-	-

Fonte: MORAIS, *et al.*, 2010

Com base nas duas tabelas apresentadas (tabela 6.7 e 6.8) observou-se que, para a mesma quantidade de biodiesel produzido, o método do metanol supercrítico precisou de menor quantidade de óleo usado e de solvente (metanol), além de não precisar de nenhum catalisador, e sim, apenas uma pequena quantidade de propano. Além disso, ele também não gerou nenhum tipo de resíduos líquidos perigosos ou saís. Já os outros dois processos geraram os dois tipos de resíduos, fazendo com que fosse necessária uma etapa de tratamento de efluentes. Outra vantagem do processo de metanol supercrítico, segundo Kiwjaroun, *et al.* (2009), é que o mesmo não é sensível a presença de água e de AGL, sendo assim, não é necessária uma etapa de pré-tratamento como foi feito no caso do processo 1. Embora o processo de metanol supercrítico gaste mais energia que os outros para que ocorra a reação (tabela 6.6), as etapas de recuperação de metanol e purificação dos produtos são muito mais simples, permitindo uma redução na energia total consumida em comparação com os outros processos. Portanto, o processo de metanol supercrítico, mesmo sendo o processo que precisou de uma maior quantidade de eletricidade, foi o mais indicado entre os processos de produção de biodiesel a partir de óleos usado de fritura por ser menos impactante entre as categorias de dano avaliadas (saúde humana, qualidade do ecossistema, mudanças climáticas e recursos naturais).

Avaliando as categorias de ponto médio para esses processos pode-se observar que os maiores impactos, quando utilizados os óleos usados, ocorrem na ecotoxicidade aquática e nos recursos não renováveis. A ecotoxicidade aquática ocorre principalmente devido ao uso do hidróxido de sódio no processo alcalino, ao uso de ácido sulfúrico no processo de catálise ácida e à produção de vapor no processo de metanol supercrítico. Já os recursos não renováveis ocorrem principalmente devido ao uso do metanol em todos os processos, ao uso de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico nos processos de catálise alcalina e ácida respectivamente.

Os resultados mostraram impactos ambientais mais elevados para o processo de catálise ácida em todas as categorias de ponto médio consideradas no estudo, sendo este processo, dentre os estudados, o que apresenta maior impacto ambiental. Fato que também foi comprovado nos processos V e VI (tabela 6.2) dos estudos dos autores Varanda, *et al.* (2011). O processo alcalino com pré-tratamento ácido tem vantagem sobre o processo de catálise ácida principalmente nas categorias de toxicidade humana, aquecimento global, extração mineral e recursos não renováveis.

Considerando todos os aspectos avaliados para os três processos diferentes de produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura, observou-se as seguintes vantagens e desvantagens de cada processo (quadro 6.3):

Quadro 6.3 – Vantagens e Desvantagens dos três processos considerados para a produção de biodiesel a partir de óleo usado se fritura

Processos	Vantagem	Desvantagem
Catálise alcalina	toxicidade humana;	é necessária etapa de tratamento de efluentes (gera muito resíduo).
	aquecimento global;	
	extração mineral;	
	recursos não renováveis.	
Catálise ácida	não precisa de pré-tratamento.	é necessária etapa de tratamento de efluentes (gera muito resíduo).
Metanol supercrítico	não usa catalisadores;	gasta muita energia;
	utiliza pequena quantidade de co-solvente;	
	menor quantidade de reagentes utilizados.;	processo caro.
	não gera resíduos líquidos perigosos ou sais;	
	não é sensível à presença de água e AGL (não precisa de pré-tratamento);	
	etapas de recuperação e purificação simples.	

6.3 Comparação da utilização de diferentes matérias-primas

E finalmente, para comparar o uso de óleos vegetais virgens com o uso de óleos usados de fritura foram analisados os processos I e V (tabela 6.3) dos estudos de Varanda, *et al.* (2011). O primeiro processo tem como reagentes o óleo virgem e o metanol; e o segundo processo utilizou óleo usado de fritura e também o metanol como solvente dessa reação de transesterificação. Ambos os processos utilizaram o NaOH como catalisador, ou seja, em ambos os processos ocorreu uma catálise alcalina.

Tabela 6.9 - Quantidade de reagentes das reações de produção de biodiesel a partir de catálises alcalinas com óleo virgem e com óleo usado

	REAGENTES					
	Óleo vegetal (kg/h)	Óleo usado (kg/h)	NaOH (kg/h)	H ₂ SO ₄ (kg/h)	Vapor (kJ/s)	Eletricidade (kW)
I	885.449	-	2.800	-	787.360	2.138
V	-	849.270	2.800	7.846	864.20	2.283

Fonte: VARANDA, *et al.*, 2011

A tabela anterior (tabela 6.9) apresenta a quantidade de reagentes utilizados em cada um dos dois processos avaliados para comparação do uso de óleos usados em detrimento de óleos vegetais virgens.

Como se pode observar, a quantidade de energia gasta no processo I e V foi praticamente a mesma, sendo um pouco menor no caso do óleo vegetal virgem. O consumo de vapor teve valor mais alto também no processo que utilizou óleo usado. Já a quantidade de óleo para a produção do biodiesel foi maior no processo que utilizou o óleo vegetal virgem.

A tabela a seguir (tabela 6.9) apresenta a quantidade de produtos e resíduos para cada uma das duas reações em estudo.

Tabela 6.10 - Quantidade de produtos e resíduos gerados pelas reações de produção de biodiesel a partir de catálises alcalinas com óleo virgem e com óleo usado

	PRODUTOS		RESÍDUOS			
	Biodiesel (kg/h)	Glicerol (kg/h)	Água + metanol (kg/h)	Na ₃ PO ₄ (kg/h)	H ₂ SO ₄ +glicerol+metanol (kg/h)	CaSO ₄ .2H ₂ O (kg/h)
I	898.129	92.087	36.433	3.832	-	-
V	859.489	87.400	32.873	3.835	73.783	-

Fonte: VARANDA, *et al.*, 2011

Analisando a tabela 6.9, observa-se que a quantidade de biodiesel e glicerol produzidos foi maior no processo I. Porém esses dois processos tiveram quantidades de reagentes diferentes. Igualando essas quantidades, ainda pode-se observar uma vantagem do óleo vegetal virgem quando comparado com o óleo usado de fritura nesse aspecto de maior quantidade de biodiesel produzido. Pode-se observar também que o processo V foi o que teve a menor quantidade de resíduo (água + metanol).

Comparando os dois tipos de óleos, usados e virgens, usados na produção de biodiesel, pode-se dizer que o uso dos óleos usados de fritura causa menos impacto ao meio ambiente, principalmente no aspecto da redução do uso de recursos naturais. Além disso, ele também contribui com a não poluição dos solos e das águas, uma vez que esse óleo usado seria tratado como resíduo se não fosse reaproveitado para a produção de biodiesel. Outra vantagem dos óleos usados é que são mais baratos que os óleos virgens, reduzindo o custo do biodiesel final, uma vez que reduzem o valor de todo o processo produtivo em aproximadamente 2 a 3 vezes, dependendo da matéria-prima utilizada.

Quando são utilizados óleos vegetais virgens, os maiores impactos ambientais são na saúde humana e na qualidade do ecossistema. Já quando são utilizados os óleos usados de fritura, existe um impacto ambiental positivo sobre a diminuição dos recursos não renováveis e sobre as mudanças climáticas.

Economicamente, Varanda *et al.* (2011), também provou a eficiência da produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura, pois apesar desses óleos precisarem de um maior investimento, como maiores reatores, colunas de destilação e outras unidades de separação por exemplo, ele é mais rentável no processo final de produção e venda desse produto.

Resumidamente, o quadro a seguir (quadro 6.4) apresenta as vantagens e desvantagens do uso de óleos usados de fritura e do uso de óleos vegetais virgens discutidas nesse capítulo.

Quadro 6.4 – Vantagens e Desvantagens do uso de óleos vegetais virgens e do uso de óleos usados de fritura

Matéria-prima	Vantagens	Desvantagens
Óleo Vegetal Virgem	gasta menos energia;	necessita de maior quantidade de matéria-prima (óleo);
	menor consumo de vapor.	gera mais resíduos; saúde humana; qualidade do ecossistema.
Óleo Usado	mudanças climáticas;	
	redução do uso de recursos naturais;	
	não poluição dos solos e das águas;	
	reaproveitamento de um resíduo (óleo usado); matéria-prima mais barata.	

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Analisando diferentes processos de produção de biodiesel utilizando como matéria-prima óleos vegetais virgens, observou-se que o processo no qual foi realizada uma catálise alcalina com NaOH como catalisador, utilizando o etanol como solvente da reação foi o melhor para o meio ambiente, causando menos impactos. Essa análise levou em consideração as seguintes categorias de impacto: saúde humana, qualidade do ecossistema, alterações climáticas e recursos naturais. Vale ressaltar que quando comparados técnica e economicamente, o processo que obteve melhores resultados dentre os estudados foi o processo de catálise alcalina com NaOH como catalisador, porém utilizando o metanol como solvente.

Já entre os processos que utilizaram óleos usados de fritura, o processo utilizando metanol supercrítico e propano como co-solvente foi o mais eficiente, gastou menos matérias-primas e foi melhor do ponto de vista ambiental nas seguintes categorias de impacto: redução de recursos naturais, acidificação, eutrofização, aquecimento global, depleção da camada de ozônio, toxicidade humana, ecotoxicidade de águas doces, ecotoxicidade de águas marinhas, ecotoxicidade terrestre e oxidação fotoquímica.

Concluiu-se também que os óleos usados de fritura são melhores para o meio ambiente na produção de biodiesel, uma vez que contribuem com a não depleção de recursos naturais e também com a não poluição dos solos e águas já que esses seriam tratados como resíduos, caso não fossem reaproveitados para a produção de biodiesel. Além disso, eles reduzem significativamente o valor do processo produtivo, podendo assim reduzir o preço do biodiesel para consumo.

Para uma análise de ciclo de vida eficiente devem-se levar em consideração os limites do sistema e as categorias de impacto avaliados. Fazendo essa análise para a produção de biodiesel, não basta avaliar qual o processo mais indicado do ponto de vista ambiental, deve-se levar em consideração também os aspectos geográficos do local como as condições climáticas e disponibilidade de matérias-primas, além do preço dos reagentes disponíveis para que se possa escolher o melhor processo e as melhores matérias-primas que devem ser utilizadas diante das condições existentes no local, avaliando também o custo/benefício dos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). *Boletim Mensal de Biodiesel*. Brasil, Fevereiro de 2012. 11p.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). *Resolução ANP nº 25, de 02.9.2008*. Brasil, 2008. 9p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR ISO 14040:2009 Gestão Ambiental: Avaliação do Ciclo de Vida - Princípios e Estrutura*. Rio de Janeiro, 2009a. 21p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR ISO 14044:2009 Gestão Ambiental - Avaliação do Ciclo de Vida – Requisitos e Orientações*. Rio de Janeiro, 2009b. 46p.
- BARROS, G. S. de C.; VECCHIO, E. D.; SILVA, A. P.; PONCHIO, L. A.; ALVES, L. R. A.; OSAKI, M.; CENAMO, M. *Biodiesel: Análise de Custos nas cinco regiões do Brasil*. Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel. Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Departamento de Produção Vegetal. Piracicaba, SP. 2006.
- BIODIESELBR. *Site biodieselbr.com*. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/index.php>> Acesso em: 10 mar 2012.
- BRASIL. *Lei do Biodiesel*. Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005. Brasília: 2005.
- CÂMARA, G. M. de S.; HEIFFIG, L. S. *Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-primas para Biodiesel*. Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Departamento de Produção Vegetal. Piracicaba, SP. 2006.
- CAVALETT, O. *Análise do Ciclo de Vida da Soja*. 2008. 245 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- CHEHEBE, J. R. B. *Análise do ciclo de vida de produtos: ferramenta gerencial da ISO 14000*. Rio de Janeiro: Qualitymark Ed., CNI, 1997. 120 p.
- COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F. e RAMOS, L.P. Produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000. *Apud* SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química Nova na Escola*. Vol. 31 Nº 1, fev 2009.
- DRAPCHO, C. M.; NHUAN, N. P.; WALKER, T. H. *Biofuels Engineering Process Technology*. The McGraw-Hill Companies. Printed in Mexico, 2008.
- EUROPEAN BIODIESEL BOARD (EBB). *Statistics*. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/index.php>> Acesso em: 10 mar 2012.
- FERRARI, R.A.; OLIVERIA, V.S. e SCABIO, O.A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005. *Apud* SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química Nova na Escola*. Vol. 31 Nº 1, fev 2009.
- FERREIRA, J. V. R. *Análise de Ciclo de Vida dos Produtos*. Gestão Ambiental. Instituto Politécnico de Viseu, 2004.

- GOMES, M. M. da R. *Produção de Biodiesel a partir da Esterificação dos Ácidos Graxos obtidos por Hidrólise de Óleo de Peixe*. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, setembro de 2009.
- HOLANDA, A. *Biodiesel e Inclusão Social*. Caderno de Altos Estudos. Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. Brasília: 2004.
- HUNT, R.; FRANKLIN, E. *LCA - How it Came About. Personal Reflections on the Origin and the Development of LCA in the USA*. Int. J. LCA, vol. 1 (1) 4-7. Landsberg, Germany: Ecomed, 1996. Apud FERREIRA, J. V. R. *Análise de Ciclo de Vida dos Produtos*. Gestão Ambiental. Instituto Politécnico de Viseu, 2004.
- JOLLIET, O.; MARGINI, M.; CHARLES, R.; HUMBERT, S.; PAYET, J.; REBITZER, G.; ROSENBAUM, R. *IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact assessment Methodology*. Industrial Ecology & Life Cycle Systems Group, GECOS, Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL). Lausanne, Switzerland. Int J LCA 8 (6) 324-330 (2003).
- KIWJAROUN, C.; TUBTIMDEE, C.; PIUMSOMBOON, P. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *Journal of Cleaner Production* 17 (2009) 143-153.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de biodiesel (The Biodiesel Handbook)*. São Paulo: E. Blücher. 1ª Ed. 2006. 340p.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70. (1999) 1-15.
- MEIRELLES, F. de S. *Biodiesel*. Viabilidade de utilização de óleo vegetal – Biodiesel. Brasília. Setembro, 2003. Disponível em: <<http://200.189.106.140/fnse/nukleo/pub/biodiesel.pdf>> Acesso em: 18 mar 2012.
- MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M. O. D. *Análise das matérias-primas empregadas na produção brasileira de biodiesel em 2009 e 2010*. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.7, N.13; 2011 Pág. 1701
- MORAIS, S.; MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; PINTO, G. A.; COSTA, C. A. V. Simulations and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils. *Journal of Cleaner Production* 18 (2010) 1251-1259.
- NASCIMENTO, L. J. *Quatro estados concentram produção de biodiesel*. Biodieselbr.com. 10 abr 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/quatro-estados-concentram-producao-biodiesel-100412.htm>> Acesso em: 22 abr 2012.
- NATIONAL BIODIESEL BOARD (NBB). *Site Biodiesel: America's Advanced Biofuel*. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/>> Acesso em: 10 mar 2012.
- OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z. e SANTOS, W.L.P. Biodiesel: possibilidades e desafios. *Química Nova na Escola*, n. 8, maio, p. 3-8, 2008. Apud SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química Nova na Escola*. Vol. 31 N° 1, fev 2009.
- PARENTE, E. J. de S. *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza-CE, 2003.
- PARLAMENTO EUROPEU. *Directiva 2003/87/CE do parlamento europeu e do conselho*. 13 de outubro de 2003.
- PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* 87 (2008) 3490-3496.

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química Nova na Escola*. Vol. 31 N° 1, fev 2009.

SINPETRO/MS – SINDICATO DO COMÉRCIO VAREJISTA DE COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS DO MATO GROSSO DO SUL. *Fecombustíveis repudia pressão por maior percentual de biodiesel*. Mato Grosso do Sul, outubro de 2011. Disponível em: <<http://www.sinpetro.com.br/novo/view/noticias/?id=8>> Acesso em 18 abr 2012.

UNION FOR THE PROMOTION OF OIL AND PROTEIN PLANTS – UFOP. *Biodiesel production and marketing in Germany: the situation and perspective*. Germany: UFOP, 2003.

USEPA, 2001. U.S. Environmental Protection Agency and Science Applications International Corporation. *LCAccess - LCA 101*. 2001. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/lcaccess/lca101.htm>> Acesso em: 2004. *Apud FERREIRA, J. V. R. Análise de Ciclo de Vida dos Produtos*. Gestão Ambiental. Instituto Politécnico de Viseu, 2004.

VARANDA, M. G.; PINTO, G.; MARTINS, F. Life cycle analysis of biodiesel production. *Fuel Processing technology* 92 (2011) 1087-1094.