



**Universidade de Évora**  
*Honesto Estudo com Longa Experiência Misturado*

# **GESTÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS NO ALENTEJO**

**MESTRADO EM GESTÃO E POLÍTICAS AMBIENTAIS**

**Orientador: Professor Doutor Francisco Ferreira**

**Inês Fernandes Gonçalves de Brito**

**“Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri.”**

---

**Évora – 2006**

3.º 163 327

**Universidade de Évora**

**GESTÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES  
USADOS NO ALENTEJO**

**Prova de dissertação de Mestrado em Gestão e Políticas  
Ambientais**

**Sob orientação do Senhor Professor Doutor Francisco  
Ferreira**



170 107

**Inês Fernandes Gonçalves de Brito**

“Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo júri.”

---

**Évora – 2006**

**Este trabalho é dedicado à memória do meu pai,  
Manuel António Gonçalves de Brito.**

*"O motor Diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso predizer com inteira convicção que esse modo de emprego do motor Diesel pode, num dado tempo, adquirir uma grande importância"*

*Dr. Rudolph Diesel 1911*

**agradecimentos**

À Associação de Municípios Alentejanos para a Gestão do Ambiente (AMALGA) por ter proporcionado todas as condições necessárias à realização deste trabalho.

Ao Professor Francisco Ferreira pela orientação científica deste trabalho.

Ao Engenheiro Rui Berkemeier e ao Professor Rui Santos.

Um agradecimento especial ao Engenheiro Pedro Sobral, ao Engenheiro José Costa Gomes e a todos os colegas e amigos pelas sugestões, esclarecimentos e apoio prestado durante todo o processo.

**palavras-chave**

Sistema de gestão, óleos alimentares usados, sistema de recolha, transesterificação, biodiesel, gases de efeito de estufa.

**resumo**

O presente trabalho avalia a potencialidade do uso de óleos alimentares usados para produção de biodiesel, tendo como caso de estudo a análise da situação da Associação de Municípios Alentejanos para a Gestão do Ambiente (AMALGA), constituída pelos concelhos de Almodôvar, Barrancos, Beja, Castro Verde, Moura, Serpa, Ourique onde nenhum modelo de gestão para estes resíduos está ainda implementado.

Neste trabalho, foram identificados os principais produtores de óleos alimentares usados, quantificada a sua produção e qualidade, identificando-se como melhor sistema de gestão a valorização dos óleos alimentares usados como biodiesel. A tecnologia mais vantajosa do ponto de vista de escala, económica, e ambiental enquadra-se numa unidade de produção de biodiesel do tipo *batch* com capacidade para 500 a 1250 litros diários, com sistema de pré-tratamento ácido e de transesterificação básica. O biodiesel produzido poderá destinar-se a ser utilizado em veículos municipais de recolha dos resíduos.

A produção de biodiesel justifica-se por resolver a necessidade de um destino final para este tipo de resíduos e por ser um combustível que emite menores quantidades de poluentes para a atmosfera, em particular no que se refere a gases de efeito de estufa como o dióxido de carbono.

## **“Waste Vegetable Oils Management in Alentejo”**

### **key words**

Management system, waste vegetable oils, recovery system, transesterification, biodiesel, greenhouse gases.

### **abstract**

The present work evaluates the potential of the use of vegetable oil used for production of biodiesel with a case-study application to the *Associação de Municípios Alentejanos para a Gestão do Ambiente (AMALGA)*, which includes the municipalities of *Almodôvar, Barrancos, Beja, Castro Verde, Moura, Serpa, Ourique* where no management model for this type of waste was implemented yet.

In this work, the main producers of used vegetable oil were identified. Their production was quantified and the quality of the oil evaluated. The use of vegetable oils as biodiesel was identified as the better management system. The better technological system with more advantages by the point of view of scale, economic, and environmental factors is fit a unit of biodiesel production of the batch type with capacity for 500 the 1250 daily liters, with a system of acid pre-treatment and basic transesterification. Biodiesel produced will be able to be used in municipal vehicles of waste collection. The production of biodiesel is justified as a need as final destination for this type of waste and for being one fuel that emits less amounts of pollutants for the atmosphere, in particular with respect to greenhouse gases such as carbon dioxide.

## ÍNDICE

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 ÓLEOS E GORDURAS</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Composição</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Obtenção de Óleos e Gorduras</b>	<b>11</b>
2.2.1 Obtenção de óleos e gorduras de origem vegetal	11
<b>2.3 Óleos Alimentares Usados</b>	<b>13</b>
<b>2.4 Processos de valorização de Óleos Alimentares Usados</b>	<b>16</b>
2.4.1 Produção de Sabão	16
2.4.2 Digestão Anaeróbia	17
<b>2.5 Uso de óleos vegetais para obtenção de combustíveis</b>	<b>19</b>
2.5.1 Uso directo do óleo vegetal	19
2.5.2 Craqueamento do óleo vegetal (Pirólise)	19
2.5.3 Microemulsões	20
2.5.4 Transesterificação	20
<b>2.6 Produção de biodiesel</b>	<b>22</b>
2.6.1 Tecnologias de Produção de Biodiesel	26
2.6.1.1 Matérias-Primas utilizadas na produção de Biodiesel	26
2.6.1.2 Subprodutos da produção de biodiesel	31
2.6.2 Tipos de processos de produção de Biodiesel	32
2.6.2.1 Processo Batch	32
2.6.2.2 Processo em Contínuo	34
2.6.2.3 Sistemas de ácidos gordos livres elevados	35
2.6.2.4 Sistemas sem catalisador – Processo Biox	38
2.6.2.5 Sistemas sem catalisador – Processo supercrítico	39
2.6.2.6 Processo de transesterificação com utilização de irradiação de microondas	40
<b>2.7 A utilização de biodiesel como combustível</b>	<b>40</b>
2.7.1 Propriedades e especificações do biodiesel	42
<b>2.8 Sistemas de Recolha dos Óleos Alimentares Usados</b>	<b>43</b>
2.8.1 Experiência Internacional	43
2.8.2 Experiência Portuguesa	51
<b>3 O CASO DE ESTUDO DA ASSOCIAÇÃO DE MUNICÍPIOS ALENTEJANOS PARA A GESTÃO DO AMBIENTE</b>	<b>55</b>
<b>3.1 Caracterização do Sistema – AMALGA</b>	<b>55</b>
<b>3.2 O Problema dos Óleos Alimentares Usados</b>	<b>55</b>
<b>3.3 Breve Caracterização Socio-económica dos Concelhos Constituintes da AMALGA</b>	<b>55</b>
3.3.1 Características gerais dos concelhos	56
3.3.2 Demografia	57
<b>3.4 Acessibilidades</b>	<b>60</b>
<b>3.5 Turismo</b>	<b>62</b>
<b>3.6 Caracterização dos produtores de OAU</b>	<b>63</b>
3.6.1 Sector doméstico	64
3.6.2 Sector HORECA	64
<b>3.7 Caracterização qualitativa e quantitativa de Óleos Alimentares Usados Produzidos no Universo da AMALGA</b>	<b>65</b>
3.7.1 Caracterização qualitativa	65



3.7.2 Caracterização quantitativa de Óleos Alimentares Usados Produzidos no Universo da AMALGA	68
3.7.2.1 Sector Doméstico	68
3.7.2.2 Sector HORECA	69
<b>3.8 Destino dado actualmente aos OAU na área da AMALGA</b>	<b>77</b>
3.8.1 Estimativa das quantidades de óleos alimentares usados recolhidas no sector HORECA	77
<b>4 PROPOSTA DE UM SISTEMA INTEGRADO DE GESTÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS (SIG<sub>OAU</sub>)</b>	<b>78</b>
<b>4.1. Objectivos do SIG<sub>OAU</sub></b>	<b>79</b>
<b>4.2. Caracterização de SIG<sub>OAU</sub></b>	<b>79</b>
4.2.1 Medidas de Sensibilização, Informação e Educação Ambiental	80
4.2.2 Sistema de recolha	80
<b>4.3 Valorização dos OAU recolhidos na área da AMALGA – Produção de Biodiesel</b>	<b>83</b>
4.3.1 Caracterização da frota da AMALGA e seu consumo de gasóleo	83
4.3.2 Unidade de produção de biodiesel	84
4.3.2.1 Características técnicas propostas para a unidade de produção de Biodiesel	84
4.3.2.2 Estudo de mercado tecnológico	87
4.3.2.3 Análise Financeira da Produção de Biodiesel com base na Proposta Enviada pela Empresa Espanhola “Assessorament Industrial Agrari, S.L.” de Barcelona	89
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>93</b>
<b>6 REFERÊNCIAS</b>	<b>97</b>
<b>7 ANEXOS</b>	<b>106</b>
<b>Anexo I – Especificações do Biodiesel</b>	<b>107</b>
<b>Anexo II – Principais Elementos de política europeia e nacional relacionados com os biocombustíveis</b>	<b>108</b>
<b>Anexo III – Propriedades físicas e químicas do biodiesel</b>	<b>112</b>
<b>Anexo IV – Unidades compactas de Biodiesel</b>	<b>115</b>
<b>Anexo V - Apresentação dos resultados</b>	<b>117</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: FLUXOGRAMA DAS CADEIAS PRODUTIVAS DE ÓLEOS E GORDURAS .....	4
FIGURA 2: EXEMPLOS DE ÁCIDOS GORDOS (SUAREZ E SANTOS, 2005).....	6
FIGURA 3: EXEMPLOS DE UM ÁCIDO FOSFATÍDICO (FOSFATO DE DIACILGLICERINA) (A), E SEUS DERIVADOS LECITINA (B), CEFALINA (C) E SERINA (D). (SUAREZ E SANTOS, 2005) .....	9
FIGURA 4: ESTÁGIOS DO PROCESSO QUÍMICO INDUSTRIAL DE EXTRACÇÃO DO ÓLEO DE SOJA. (WILLIAMS, 1997) .....	12
FIGURA 5: TIPOS DE RANCIDEZ EM ÓLEOS OU GORDURAS USADOS EM FRITURAS .....	13
FIGURA 6: PROCESSO DE VALORIZAÇÃO DESTINADO À PRODUÇÃO DE SABÃO .....	17
FIGURA 8: CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE TRIGLICERÍDEOS .....	20
FIGURA 9: ESQUEMA DE UMA REACÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO .....	23
FIGURA 10: ESQUEMA DA REACÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO (SCHUCHARD ET AL. 1997) .....	23
FIGURA 11: PROCESSO DE REACÇÃO EM DESCONTÍNUO .....	33
FIGURA 12: SISTEMA <i>PLUG FLOW</i> .....	35
FIGURA 13: PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO DIRECTA EM CATÁLISE ÁCIDA .....	36
FIGURA 14: PREPARAÇÃO DE SABÃO A PARTIR DE MATÉRIA-PRIMA COM ELEVADO TEOR DE ÁCIDOS GORDOS LIVRES .....	37
FIGURA 15: SISTEMA DE REACTOR EM CATÁLISE BÁSICA, LEITO-FIXO.....	37
FIGURA 16: PROCESSO BIOX .....	38
FIGURA 17: PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICO.....	39
FIGURA 19: PORMENOR DO CONTENTOR UTILIZADO NA RECOLHA (ROGRASA, 2005) .....	45
FIGURA 20: EXEMPLO DE UM CONTENTOR PARA A RECOLHA DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS DOMÉSTICOS.....	46
FIGURA 22: CARTAZ DA CAMPANHA DE RECOLHA DA CÂMARA MUNICIPAL DE NISA.....	51
FIGURA 24: REPARTIÇÃO DA POPULAÇÃO EM GRUPOS FUNCIONAIS 2001 (INE, 2001) .....	58
FIGURA 25: POPULAÇÃO EMPREGADA POR SECTOR DE ACTIVIDADE ECONÓMICA.....	59
FIGURA 26: TAXA DE ANalfabetismo .....	60
FIGURA 27: PLANO RODOVIÁRIO DO DISTRITO DE BEJA .....	61
FIGURA 28: PRODUTORES DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS POR SECTOR DE PRODUÇÃO.....	65
FIGURA 29: CONSUMO EM PORTUGAL DE ÓLEOS VEGETAIS EM 2001.....	67
FIGURA 30: GRÁFICO DE CAIXAS DE NÚMERO DE REFEIÇÕES DIÁRIAS .....	73
FIGURA 31: GRÁFICO DE CAIXAS DE QUANTIDADE SEMANAL DE ÓLEO ALIMENTAR ADQUIRIDO.....	74
FIGURA 32: GRÁFICO DE CAIXAS DE QUANTIDADE MENSAL DE ÓLEO ALIMENTAR ADQUIRIDO .....	75
FIGURA 33: DESTINO DOS OAU .....	75
FIGURA 34: RESULTADOS DA QUESTÃO P4 .....	76
FIGURA 35: CIRCUITO DE RECOLHA.....	81
FIGURA 36: PROTÓTIPO DE CONTENTOR PARA ÓLEOS ALIMENTARES USADOS DESENVOLVIDO NA ESCOLA TÉCNICA SUPERIOR DE ENGENHARIA INDUSTRIAL DE BARCELONA (ATSEIB) .....	82
FIGURA 37: OLEÃO (APGEA, 2004) .....	82
FIGURA 39: CIRCUITO DE VALORIZAÇÃO DOS OAU .....	88
FIGURA 41: UNIDADE COMPACTA DE 200 L PARA PRODUIR BIODIESEL .....	116

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: PRINCIPAIS ÁCIDOS GORDOS CONHECIDOS NA NATUREZA (SUAREZ E SANTOS, 2005) .....	7
TABELA 2: COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GORDOS DE ALGUNS ÓLEOS E GORDURAS DE ORIGEM VEGETAL .....	10
TABELA 3: PRINCIPAIS TIPOS DE RESÍDUOS GORDUROSOS E SUA DISPONIBILIDADE/QUALIDADE PARA USO COMO COMBUSTÍVEL (JURISCH E MEYER-PITTRUFF, 1995) .....	15
TABELA 4: PRINCIPAIS OPÇÕES DE VALORIZAÇÃO DOS OAU .....	21
TABELA 5: VANTAGENS E DESVANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DO BIODIESEL ((GERPEN <i>ET AL</i> , 2004) (BIODIESELBOARD, 2004) (LIMA, 2004) (COSTA <i>ET AL</i> , 1999) (AGENCE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA MAÎTRISE DE L' ENERGIE, 1998); (CHANG AND VAN GERPEN, 1997); (SCHUMACHER AND VAN GERPEN, 1996); (SCHMIDT AND VAN GERPEN, 1996); (ZHANG AND VAN GERPEN, 1996); (CHANG <i>ET AL</i> ., 1996); (SHARP, 1998); (GRABOSKI AND McCORMICK, 1998);(CAMPS <i>ET AL</i> ,2002);( INTERNACIONAL ENERGY AGENCY (2004))). .....	41
TABELA 6: VALORES TÍPICOS DE METIL – ÉSTERES DE OAU PARA ALGUNS PARÂMETROS DA EN14214 (MITTELBAACH <i>ET AL</i> , 1993).....	43
TABELA 7: RECOLHA DE OAU NA COMUNIDADE AUTÓNOMA DE LA RIOJA (DIRECCIÓN GENERAL DE CALIDAD AMBIENTAL).....	47
TABELA 8: RESUMO DE ALGUMAS SOLUÇÕES IDENTIFICADAS A NÍVEL INTERNACIONAL.....	49
TABELA 9: LEVANTAMENTO A NÍVEL COMUNITÁRIO DA GESTÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS (INR, 2004).....	50
TABELA 10: RESUMO DAS PRINCIPAIS EXPERIÊNCIAS PORTUGUESAS AO NÍVEL DA RECOLHA E VALORIZAÇÃO DE OAU .....	54
TABELA 11: CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS CONCELHOS (INE, 2001) .....	56
TABELA 12: EVOLUÇÃO DEMOGRÁFICA (INE, 2001) .....	57
TABELA 13: REDE REGIONAL DE ESTRADAS (IEP, 2001).....	61
TABELA 14: DISTÂNCIAS QUILOMÉTRICAS .....	62
TABELA 15: ESTABELECIMENTOS E CAPACIDADE DE ALOJAMENTO EM 31.7.2002 E PROVEITOS DE APOSENTO NOS ESTABELECIMENTOS HOTELEIROS (INE, 2002) .....	62
TABELA 16: DORMIDAS E HÓSPEDES NOS ESTABELECIMENTOS HOTELEIROS (INE, 2002).....	63
TABELA 17: INDICADORES DE HOTELARIA (INE, 2002).....	63
TABELA 18: NÚMERO DE RESTAURANTES E SIMILARES POR CONCELHO.....	64
TABELA 19: OUTRAS ENTIDADES COM CANTINA .....	64
TABELA 20: QUANTIDADE ESTIMADA DE ÓLEOS ALIMENTARES VEGETAIS CONSUMIDOS NO UNIVERSO DA AMALGA .....	68
TABELA 21: QUANTIDADES ANUAIS ESTIMADAS, PARA O SECTOR DOMÉSTICO, DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS PRODUZIDOS NO UNIVERSO AMALGA.....	69
TABELA 22: QUANTIDADES ANUAIS ESTIMADAS, PARA O SECTOR HORECA, DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS PRODUZIDOS NO UNIVERSO AMALGA.....	70
TABELA 23: QUANTIDADES ANUAIS ESTIMADAS, PARA OS RESTAURANTES, DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS PRODUZIDOS NO UNIVERSO DA AMALGA. ....	71
TABELA 24: TABELA RESUMO DA INVESTIGAÇÃO .....	72
TABELA 25: MISTURA DE BIODIESEL/GASÓLEO ACONSELHADA POR CADA MARCA .....	83
TABELA 26: CENÁRIOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL PARA A AMALGA .....	83
TABELA 27: RESUMO DAS PROPOSTAS PARA UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL .	87
TABELA 28: PLANO DE INVESTIMENTOS .....	90
TABELA 29: CUSTOS DE EXPLORAÇÃO MÉDIOS ANUAIS .....	91

# 1 INTRODUÇÃO

---

A reciclagem de resíduos tem vindo a ganhar um espaço cada vez maior, não apenas porque os resíduos constituem “matérias-primas” de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de actividades industriais e urbanas estão a atingir níveis cada vez mais alarmantes. Assim, de um modo geral, o aproveitamento integrado de resíduos gerados neste tipo de actividades, pode evitar o encaminhamento destes para aterros sanitários, permitindo o estabelecimento de novas alternativas empresariais e minimizando o impacto ambiental da acumulação destes resíduos. Relativamente aos materiais que apresentam riscos de poluição ambiental e, por isso, merecem atenção especial, figuram os óleos vegetais usados (OAU) em processos de fritura por imersão de alimentos (Costa Neto *et al*, 1999).

Os OAU recaem no tipo de resíduos que é geralmente proveniente das mais diversas origens (actividades domésticas, industriais, etc.), constituindo um fluxo transversal que deve obedecer a uma gestão global independentemente dessa mesma origem.

A gestão dos OAU tem sido colocada com alguma relevância em termos nacionais e internacionais, uma vez que existem potenciais problemas ambientais associados às práticas inadequadas a jusante da sua produção.

Em Portugal são produzidas, anualmente, cerca de 90 mil toneladas de resíduos de OAU tendo a sua maioria como destino principal os sistemas de esgotos, solução que não aparece como adequada ao nível ambiental (Quercus, 2006).

A importância de definir uma estratégia de valorização para este tipo de resíduos (Cada tipo de resíduo tem a nível europeu o seu código descrito na Lista Europeia de Resíduos (LER) que assegura a harmonização do normativo vigente em matéria de identificação e classificação de resíduos, ao mesmo tempo visa facilitar um perfeito conhecimento pelos agentes económicos do regime jurídico a que estão sujeitos. Os óleos e gorduras alimentares são classificados com o código 20 01 25 (“Óleos e Gorduras Alimentares”) deve-se ao facto de estarem associados vários impactes ambientais negativos quando não são realizadas práticas adequadas na gestão dos OAU produzidos (IPA, 2004).

Na realidade, a descarga de águas residuais contendo OAU nas linhas de água, tem como consequência a diminuição da concentração de oxigénio presente nas águas superficiais, devendo-se tal situação principalmente ao facto deste tipo de águas residuais conterem substâncias consumidoras de oxigénio (*matéria orgânica biodegradável*), que ao serem descarregadas nos cursos de água, além de contribuírem para um aumento considerável da carga orgânica, conduzem a curto prazo a uma degradação da qualidade do meio receptor. Além disso, a presença de óleos e gorduras nos efluentes de águas residuais provoca um ambiente desagradável com graves problemas ambientais de higiene e maus cheiros, provocando igualmente impactes negativos ao nível da fauna e flora envolventes (IPA, 2004).

Uma das práticas incorrectas de deposição deste tipo de resíduos está associada à descarga dos mesmos para as redes públicas de esgoto e colectores municipais, as quais podem provocar grandes problemas de entupimento e obstrução nas canalizações e sistemas de drenagem dos edifícios, nas redes públicas de esgoto e colectores municipais, bem como a corrosão das tubagens e materiais de drenagem dos estabelecimentos e ainda problemas nas linhas de descarga. Tal situação, além de afectar o seu correcto funcionamento, cria também problemas para a saúde e segurança dos edifícios (IPA, 2004).

A referida descarga resulta no seu encaminhamento para as Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's) (quando existe esta solução, caso ainda não evidente para a totalidade do território nacional), contribuindo significativamente para o aumento dos níveis de CBO (Carência Bioquímica de Oxigénio), de Carência Química de Oxigénio (CQO) e de Sólidos Suspensos Totais (SST) nas águas residuais a tratar, dificultando o desempenho/funcionamento eficiente das ETAR's, pelo facto do aumento da concentração destes parâmetros conduzirem a um considerável consumo de energia no desempenho das mesmas, além de implicarem manutenções e limpezas mais frequentes nos equipamentos de separação de óleos e gorduras associadas a gastos consideráveis de tempo neste tipo de operações (IPA, 2004).

Uma outra prática comum era a utilização de OAU no fabrico de rações mas que está proibida a nível comunitário. Estas rações são prejudiciais para a saúde pública, uma vez que introduzem na cadeia alimentar humana diversos compostos tóxicos e mesmo cancerígenos, através de animais engordados por este tipo de produtos.

No dia 6 de Outubro de 2005, foi assinado um acordo entre os vários intervenientes no ciclo dos OAU, nomeadamente o Instituto dos Resíduos (INR), Associação Portuguesa de Óleos e Gorduras Vegetais, Margarinas e Derivados (APOGOM), Associação de Restauração e Similares de Portugal (ARESP), Associação Nacional de Comerciantes e Industriais de Produtos Alimentares (ANCIPA), Associação Portuguesa de Empresas de Distribuição (APED), Associação Nacional dos Recolhedores de Óleos Alimentares Usados de Portugal (RECIÓLEO), Associação Nacional de Produtores de Biodiesel e Transformadores de Óleos Alimentares Usados de Portugal (BDP). Este acordo estabelece um Sistema Voluntário de Gestão de Óleos Alimentares Usados, definindo os contributos e obrigações de cada um dos subscritores e pretende atender às actuais exigências legislativas e padrões de protecção ambiental, impulsionando e consolidando um sistema de gestão para os óleos alimentares usados, que, de forma integrada, garanta a co-responsabilização de todos os que têm intervenção na gestão deste fluxo de resíduos, visa essencialmente os sectores Hotéis, Restaurantes e Cafés (HORECA) e da indústria alimentar enquanto grandes produtores deste tipo de resíduos, o que possibilita a adopção de soluções de recolha selectiva mais eficazes e o posterior encaminhamento para valorização, envolvendo-se, para o efeito, os respectivos representantes dos operadores de gestão. (Instituto dos Resíduos, 2005)

Foi face à consciência da existência destes factores que se entendeu ser urgente a definição e implementação de uma estratégia de gestão para os Óleos Alimentares Usados, que solucione e minimize os problemas actualmente existentes na zona de abrangência da Associação de Municípios Alentejanos para a Gestão do Ambiente (AMALGA) neste sector.

De entre as opções de valorização conhecidas para os OAU, a possibilidade de produzir um combustível com propriedades muito semelhantes ao diesel proveniente do petróleo é a mais interessante, dada a actual conjuntura energética e ambiental que se vive em Portugal e no Mundo (Anggraini, 1999). Este combustível é produzido através de uma reacção química designada de transesterificação e apresenta grandes vantagens relativamente ao gasóleo, nomeadamente a nível ambiental, tais como o facto de ser biodegradável e não tóxico, para além do facto de reduzir as emissões de gases que causam o efeito de estufa.

Observa-se ainda que apenas uma pequena percentagem dos OAU, segundo o IPA, cerca de 4%, é recolhido e reencaminhado para valorização, sendo que a maioria ainda é eliminada através do sistema de esgoto e lixo (Mittelbach, 1988).

A bibliografia demonstra o potencial de OAU em diferentes países. Na Alemanha, por exemplo, são colectados e reciclados  $1,0 \times 10^5$  t/a de um total de OAU colectáveis estimado entre  $3,8-5,0 \times 10^5$  t/a (Anggraini, 1999). Na Áustria, são consumidos anualmente cerca de 120.000 t de óleos e gorduras, sendo cerca de 50% utilizados na fritura de alimentos. Estima-se que um total de  $3,7 \times 10^4$  t possa ser economicamente colectada, o que equivaleria energeticamente a 1,5% do consumo austriaco de diesel ((Mittelbach *et al.*, 1992); Mittelbach, 2000)).

Em princípio, todas as substâncias que contém triglicerídeos na sua composição podem ser usadas na produção de ésteres. Alguns factores, porém, poderão limitar a utilização dos OAU como matéria-prima, destacando-se (Pudel e Lengefeld, 1993):

- As suas características físicas e químicas;
- A competição com outros usos (rações, lubrificantes, produção de derivados gordos, etc.);
- O seu custo e disponibilidade.

Além disso, existem impurezas que não podem ser eliminadas através de decantação ou filtração, como os ácidos livres, polímeros e fosfolípidos, que podem dificultar ou mesmo inviabilizar o seu aproveitamento como combustível. A origem do resíduo irá determinar sua disponibilidade, qualidade e custo para a utilização como combustível (Jurisch e Meyer - Pittroff, 1995).

Um estudo na cidade de Valência, Espanha, conclui ser atractiva, do ponto de vista ambiental, a obtenção de biocombustível a partir de OAU. Um sistema de colecta

selectiva, estabelecido pela câmara da cidade, deu suporte ao projecto de produção do biocombustível para abastecimento de 480 autocarros urbanos, com uma demanda de aproximadamente 42.000 litros/dia. O grande objectivo do projecto foi a eliminação, em larga escala, dos OAU das canalizações do sistema de esgoto sanitário da cidade, cerca de 10.000 t/ano (Löhrlein e Jimenez, 2000).

A Figura 1 mostra, em blocos, os diversos elos das cadeias produtivas de biodiesel, considerando os grupos, ou fontes de matérias-primas com especial destaque para o fluxo de óleos alimentares usados.

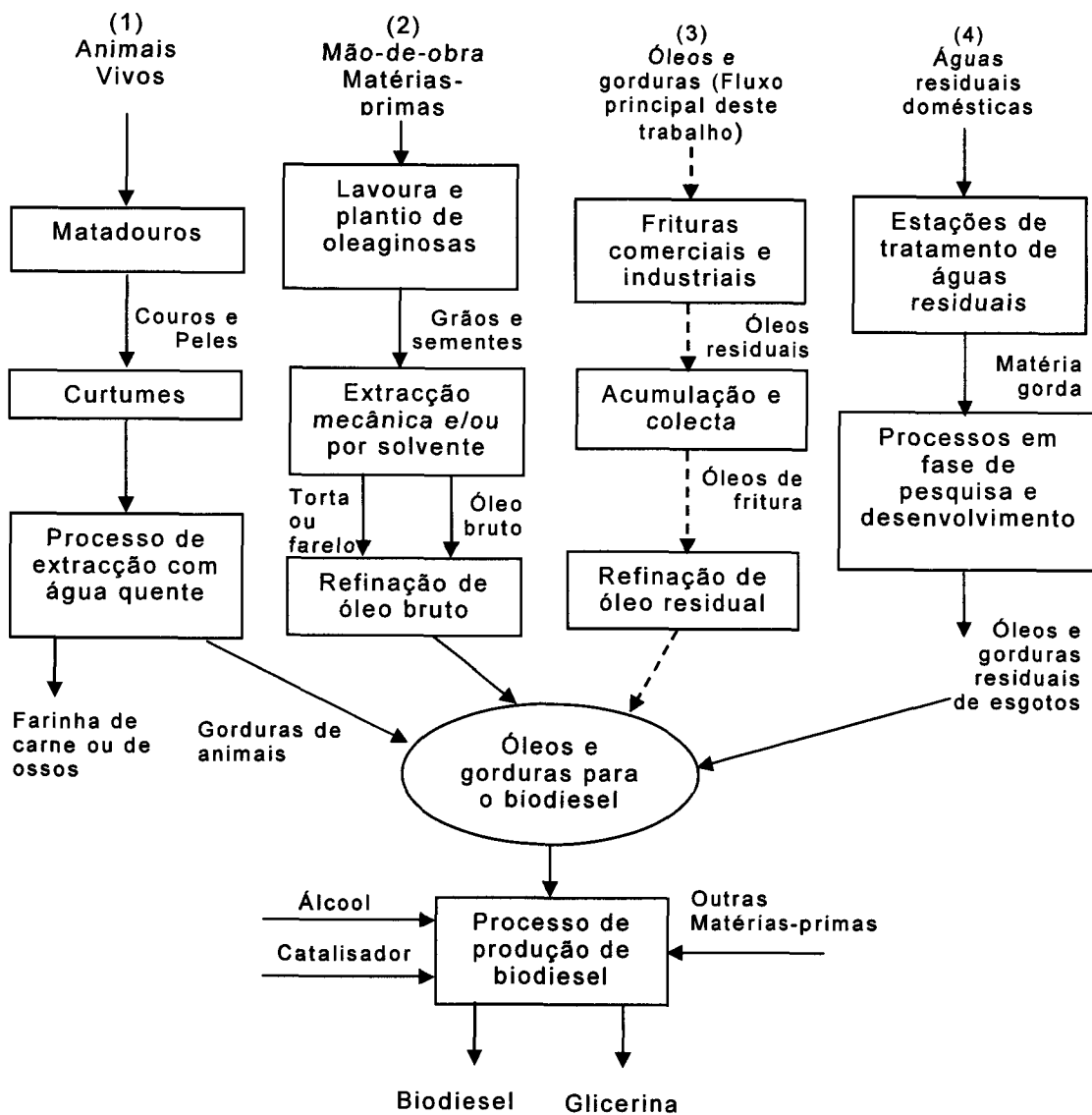


Figura 1: Fluxograma das cadeias produtivas de óleos e gorduras (Penteado, 2005)

Acerca do panorama geral sobre o Biodiesel no mundo é importante ressaltar que a primeira patente mundial foi desenvolvida no Brasil, em 1980, pelo Professor Doutor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará.

No Brasil, entre as décadas de 70 e 80 durante uma forte crise de abastecimento de petróleo, foi criado o Pró-óleo com o intuito de substituir o diesel como fonte combustível por derivados de triglicerídeos (óleos vegetais e gorduras animais). No entanto, devido à normalização do mercado internacional de petróleo, este programa foi abandonado sem ser implantado. No início da década de 1990, o Pró-óleo ressurgiu na Europa e nos Estados Unidos, que avançaram a passos largos, desde essa época até 2005, principalmente a Alemanha, França e Áustria. Além do bloco europeu, outros países, tais como Canadá, Malásia e Argentina, continuaram o desenvolvimento de tecnologias viáveis para a produção de combustíveis a partir de óleos vegetais. Embora a Alemanha seja o país considerado mais desenvolvido no mundo, neste segmento, bem como o maior produtor, no Brasil, devido ao grande potencial agrícola de culturas oleaginosas, principalmente soja, as experiências a nível tecnológico sucedem-se, sendo um dos países que mais disponibiliza informação nesta área.

Neste contexto foi investigada a possibilidade de implementar uma unidade de produção de biodiesel no parque ambiental da AMALGA a partir dos óleos alimentares usados produzidos na sua zona de abrangência.



## 2 ÓLEOS E GORDURAS

### 2.1 Composição

Os ácidos gordos são ácidos orgânicos lineares, que diferem no número de carbonos que constitui a sua cadeia e também na presença de insaturações (duplas ligações entre os átomos de carbono). Os ácidos gordos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou polinsaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente). Estas ligações duplas ainda podem gerar isómeros *cis* ou *trans*. No contexto do trabalho desenvolvido, os ácidos gordos exemplificados na Figura 2 e os listados na Tabela 1 são os mais relevantes (Ullmanns, 1992).

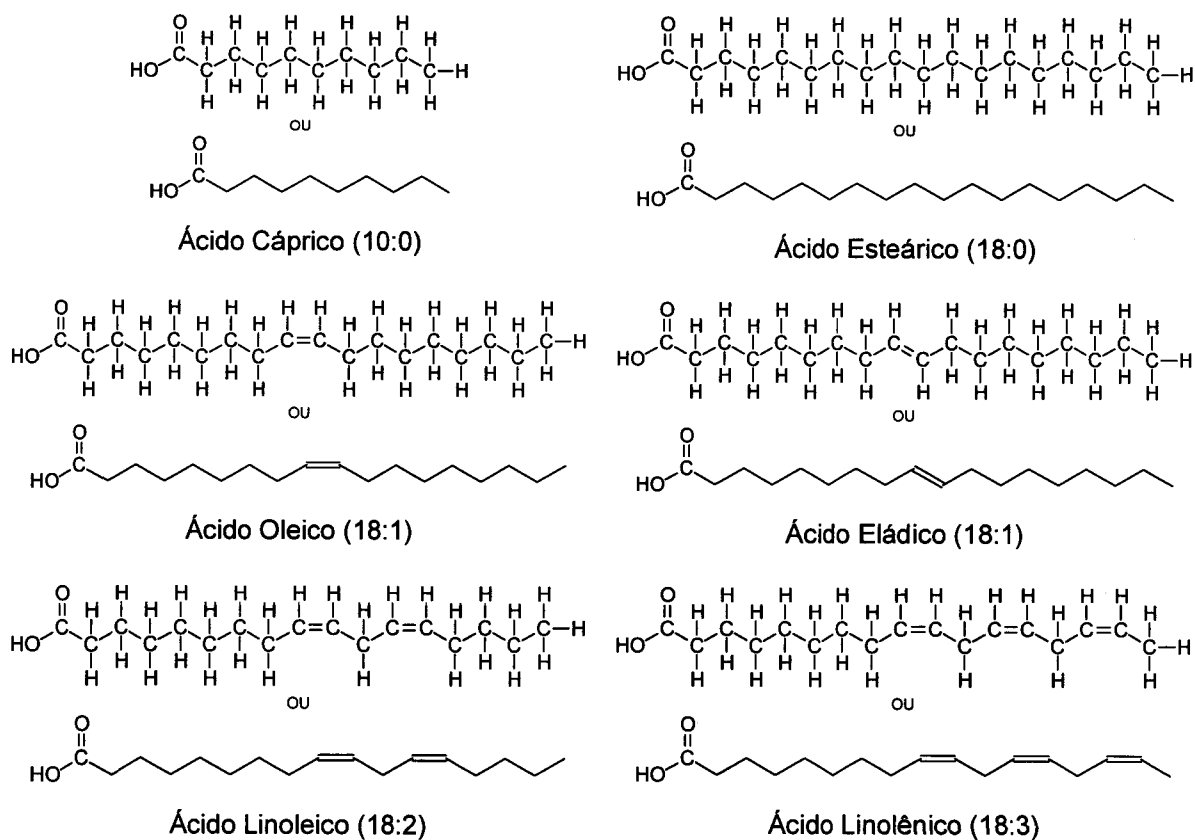


Figura 2: Exemplos de ácidos gordos (Suarez e Santos, 2005)

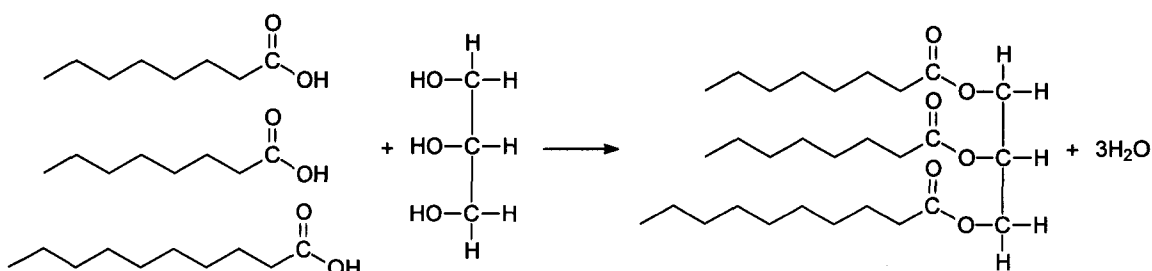
Tabela 1: Principais ácidos gordos conhecidos na natureza (Suarez e Santos, 2005)

Ácido Gordo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula mínima
Butírico	Butanóico	C4 ou C4:0	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Capróico	Hexanóico	C6 ou C6:0	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Caprílico	Octanóico	C8 ou C8:0	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Cáprico	Decanóico	C10 ou C10:0	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
Otusílico	<i>cis</i> -4-decenóico	C10:1(n4)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Caproleico	<i>cis</i> -9-decenóico	C10:2(n9)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Lauroleico	<i>cis</i> -5-lauroleico	C12:1(n5)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
Lindérico	<i>cis</i> -4-dodecenóico	C12:1(n4)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
Mirístico	Tetradecanóico	C14 ou C14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Miristoleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1(n9)	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
Tsuzeico	<i>cis</i> -4-tetradecenóico	C14:1(n4)	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
Palmitico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Estearico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Petroselinico	<i>cis</i> -6-octadecenóico	C18:1(n6)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Eládico	<i>trans</i> -9-octadecenóico	C18:1(tn9)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Vaccênico	<i>cis</i> -11-octadecenóico	C18:1(n11)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoleico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-Octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Risinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-Octadecenóico	C18:1(n9):OH(n12)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>
Araquídico	Eicosanóico	C20 ou C20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Gadoleico	<i>cis</i> -9-eicosenóico	C20:1(n9)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>
Gadóico	<i>cis</i> -11-eicosenóico	C20:1(n11)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>
Araquidônico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-eicosatetraenóico	C20:4(n6,9,12,15)	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Behênico	Docosanóico	C22 ou C22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Cetoleico	<i>cis</i> -11-docosenóico	C22:1(n11)	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>
Erúxico	<i>cis</i> -13-Docosenóico	C22:1(n13)	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>
Lignocérico	Tetracosanóico	C24 ou C24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
Nervônico	<i>cis</i> -15-tetracosenóico	C24:1(n15)	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>

Os ácidos gordos são encontrados na natureza na forma não associada, sendo assim conhecidos como ácidos gordos livres, ou associados formando outras classes de

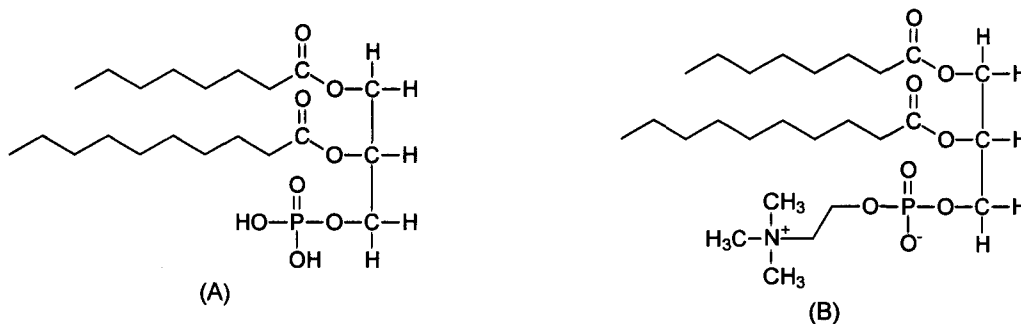
compostos químicos. Entre os derivados mais importantes encontram-se os ésteres e fosfatídios.

Uma das principais formas de encontrarmos ésteres de ácidos gordos na natureza é na forma de glicerídeos, os quais são ésteres formados pela condensação de ácidos gordos e do tri-álcool conhecido por glicerina ou glicerol. Estes compostos são chamados de mono, di ou triglicerídios, dependendo se uma, duas ou três moléculas de ácido gordo se associam à glicerina, respectivamente (Ullmanns, 1992). É importante salientar que os triglicerídeos podem ser formados por ácidos gordos iguais ou diferentes. A Reacção 1 ilustra o processo de formação de um triglicerídeo.



Reacção 1: Formação de um triglicerídeo a partir da glicerina e dos ácidos gordos Capróico (C6:0), Caprílico (C8:0) e Cáprico (C10:0). (Suarez e Santos, 2005)

Já os fosfatídios são derivados do ácido fosfatídico (ver letra A da Figura 3), o qual é um composto obtido pela condensação de um poli-álcool, designado por glicerina, com dois ácidos gordos, que podem ser iguais ou diferentes, e com o ácido fosfórico. A condensação do ácido fosfatídico pode ocorrer com diferentes espécies químicas, dando origem a diversos fosfatídios, como as lecitinas (derivados da colina, exemplificados na letra B da Figura 3), as cefalinas (derivados da etanolamina, exemplificados na letra C da Figura 3) e as serinas (derivados da L-serina, exemplificados na letra D da Figura 3). Estas moléculas possuem uma região de grande afinidade pela água – hidrofílica – e outra – hidrofóbica –, representada pela cadeia hidrocarbonada. Devido à presença das regiões hidrofílica e hidrofóbica, os fosfatídios agem como surfactantes naturais, ou seja, como compatibilizantes entre ambientes orgânicos (apolares) e aquosos (polares). Na indústria de alimentos esses compostos são largamente usados como emulsificantes.



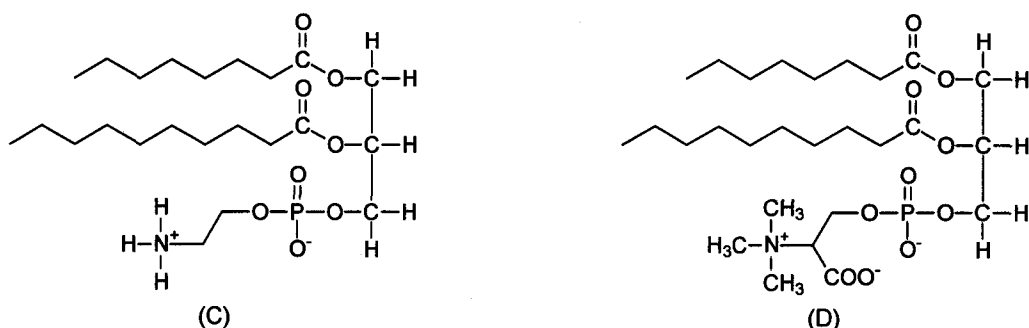


Figura 3: Exemplos de um ácido fosfatídico (fosfato de diacilglicerina) (A), e seus derivados Lecitina (B), Cefalina (C) e Serina (D). (Suarez e Santos, 2005)

Os óleos e gorduras pertencem à classe química dos lipídeos. Esta é a classe mais abundante na natureza, sendo constituída por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os triglicerídeos, ácidos gordos livres e fosfatídios. A relação entre estas três classes de compostos, bem como os tipos de ácidos gordos dos quais são formados, depende essencialmente da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foi produzido. Na Tabela 2 são mostradas composições típicas em ácidos gordos para diversos óleos e gorduras de origem vegetal. É importante ressaltar que o grau de insaturação, ou número de ligações duplas entre os carbonos que formam os ácidos gordos, bem como o tamanho da cadeia, estão directamente relacionados com as propriedades físicas e químicas desses compostos. Um bom exemplo é o ponto de fusão, que diminui drasticamente com o aumento do número de duplas ligações, fazendo com que, os triglicerídeos saturados (sem duplas ligações) sejam sólidos a temperatura ambiente, como aqueles que compõe o sebo animal, e que os insaturados ou polinsaturados (com uma ou mais duplas ligações, respectivamente) sejam líquidos à temperatura ambiente, como aqueles que compõe o óleo de soja. Note-se, que a diferença entre as gorduras e os óleos é apenas a sua aparência sólida ou líquida, respectivamente, na temperatura de 20 °C.

Tabela 2: Composição em ácidos gordos de alguns óleos e gorduras de origem vegetal  
 ( Szpiz *et al*, 1984)<sup>(a)</sup> (Abreu *et al*, 2003)<sup>(b)</sup> (Ministério da Indústria e do Comercio, Secretaria de Tecnologia Industrial, 1985)<sup>(c)</sup> (Overeem  
*et al*, 1999)<sup>(d)</sup>

Fonte do óleo ou gordura	Ácido gordo (%)													
	C8	C10	C12	C14	C16	C16:1(n7)	C18	C18:1(n9)	C18:2(n9,12)	C18:3(n9,12,15)	C18:1(n9):OH(n12)	C20	C22	Outros
Algodão <sup>a</sup>				1	31		2	14	52					
Amendoim <sup>a</sup>					9		3	49	35			1	3	
Andiroba <sup>b</sup>			-	-	27	1	7	49	16					-
Babaçu <sup>b</sup>			48	16	10	-	2	14	5					5
Buriti <sup>c</sup>					17	1	1	79	1	1				
Colza <sup>a</sup>					3		2	74	13	7		1		
Cumaru <sup>b</sup>			-	-	23	-	7	37	29					4
Dendê <sup>b</sup>			-	-	35	-	7	44	14					-
Girassol <sup>a</sup>					5		4	18	73					
Indaiá <sup>c</sup>	9	10	44	12	6		3	13	2					
Linhaça <sup>d</sup>					5		3	18	15	54				5
Macaúba <sup>c</sup>					25	6	5	52	11	1				
Mamona <sup>c</sup>					2		1	3	5		88	1		
Pinhão-bravo <sup>c</sup>					14		6	23	57					
Pinhão- manso <sup>c</sup>					16		5	44	35					
Piqui <sup>b</sup>			-	-	40	-	2	47	4					7
Soja <sup>b</sup>			-	-	14	-	4	24	52					6
Tigui <sup>c</sup>					7	6	1	48	6	11			5	6
Tucum <sup>c</sup>	12	8	43	16	6		3	9	3					

## **2.2 Obtenção de Óleos e Gorduras**

Os óleos e gorduras podem ser obtidos a partir de fontes animais e vegetais. Os processos industriais utilizados para obtenção de óleos e gorduras de origem animal (aves, suínos, bovinos, ovinos, entre outros), beneficiam essencialmente tecidos gordurosos, sendo também empregados peles e ossos. Já os de origem vegetal são obtidos a partir de frutos, sementes, castanhas e folhas de diversas espécies vegetais (palmeiras, leguminosas, cereais, gramíneas). A seguir, serão detalhados os processos industriais envolvidos na obtenção de óleos e gorduras de origem vegetal.

### **2.1.1 Obtenção de óleos e gorduras de origem vegetal**

A industrialização das sementes oleaginosas compreende a produção de óleo bruto e de torta, ou farelo residual, e o refino dos óleos brutos produzidos.

A produção de óleo bruto segue as seguintes etapas: armazenamento das sementes oleaginosas, preparação da matéria-prima e extracção do óleo bruto. A extracção do óleo bruto pode ocorrer por Extracção Mecânica ou Extracção a Solvente ((Parente, 2003); (Gerpen *et al*, 2004); (Suarez e Santos, 2005)).

A extracção mecânica é efectuada basicamente através de prensas contínuas. A prensa consiste de um cesto formado de barras de aço rectangular distanciados por meio de lâminas, cuja espessura varia de acordo com a semente a ser processada. Esse espaçamento das barras é regulado para permitir a saída do óleo e agir como filtro para as partículas da chamada "torta". Dentro desse cesto gira uma rosca para comprimir o material.

Para a extracção com solvente é utilizada, geralmente, uma mistura de hidrocarbonetos denominada de "hexana" (fracção do petróleo) com ponto de ebulição ao redor de 70°C. A penetração do solvente no interior dos grãos triturados é facilitada pela exposição de uma superfície maior. O óleo no material triturado pode estar na superfície, que é retirado por simples dissolução, e o óleo presente no interior de células intactas são removidos por difusão. Assim, a velocidade de extracção do óleo decresce com o decurso do processo. A extracção não é completa, pois o farelo geralmente apresenta um teor de 0,5 a 0,6% de óleo. A solução de óleo no solvente é chamada de "miscela" e o equilíbrio no sistema óleo-miscela-solvente é o factor que determina a velocidade de extracção ((Snape e Nakajima, 1996), (Williams, 1997)). A difusão do solvente será mais rápida quanto menores forem os flocos de semente laminada, quanto maior for a temperatura (próximo à temperatura de ebulição do solvente) e menor for a humidade apropriada ((Parente, 2003); (Gerpen *et al*, 2004); (Suarez e Santos, 2005)).

A extracção do óleo bruto também pode ser realizada por um processo misto. Neste caso, o processo envolve uma pré-prensagem com posterior extracção com solvente. (Williams, 1997)

Na Figura 4 são apresentadas as várias etapas de um processo industrial misto de extracção do óleo de soja.

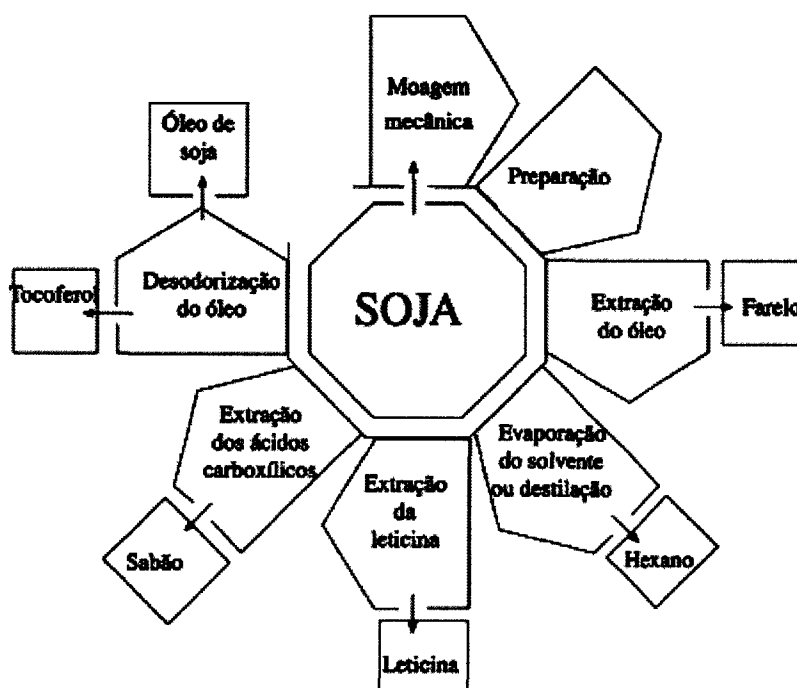


Figura 4: Estágios do processo químico industrial de extracção do óleo de soja. (Williams, 1997)

Como descrito anteriormente, o óleo bruto obtido é uma mistura de triglicerídeos, ácidos gordos livres e fosfatídeos, sendo o teor de cada classe dependente da fonte de óleo. Quando o óleo vegetal é destinado para fins comestíveis ou para finalidades técnicas, muitas vezes é necessário refinar o óleo para obter um produto final que atenda as especificações técnicas. Por exemplo, o óleo de soja bruto possui um elevado teor de ácidos gordos livres e de fosfatídeos (principalmente a lecitina) que devem ser retirados, além de outras impurezas, como o tocoferol, que conferem cor e odor desagradável. Assim, são necessárias as etapas de degomagem (retirada da lecitina), neutralização (retirada dos ácidos graxos livres), clarificação e desodorização (Hoffman, 1989). A denominação de *Óleos ou Azeites Virgens* é dada para aqueles óleos que são obtidos apenas por prensagem e que não necessitam de nenhuma etapa de refino, pois já apresentam especificações adequadas para o consumo, sendo exemplos os azeites de oliva e dendê. Já a denominação *Azeite* é usada exclusivamente para óleos obtidos a partir de frutos (Suarez e Santos, 2005).

## 2.3 Óleos Alimentares Usados

Os OAU representam uma categoria de subprodutos/resíduos provenientes de diversas actividades, mas, na sua maior parte, derivados da actividade de fritura de alimentos. Estes óleos usados podem ser resultantes de diversas actividades, destacando-se nomeadamente as seguintes (IPA, 2004)

- Actividades domésticas (óleos de cozinha usados na confecção dos alimentos, como por exemplo a fritura de batatas ou salgados);
- Actividades industriais – destacando-se as de Preparação e Conservação de Batata (fabrico de batatas fritas “em pacote”);
- Estabelecimentos do sector Hotéis Restaurantes e Cafés/ Cantinas (HORECA), que abrange os hotéis, restaurantes e cafés, serviços de catering, cantinas e refeitórios.

Estes óleos resultam essencialmente da utilização de óleos de origem vegetal (azeite, óleo de girassol, óleo de soja, entre outros). (IPA, 2004)

Os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradação por reacções tanto hidrolíticas como oxidativas (Arellano, 1993) (Figura 5). Neste caso, a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se escuro, viscoso, aumenta a sua acidez e desenvolve um odor desagradável, normalmente designado de ranço.

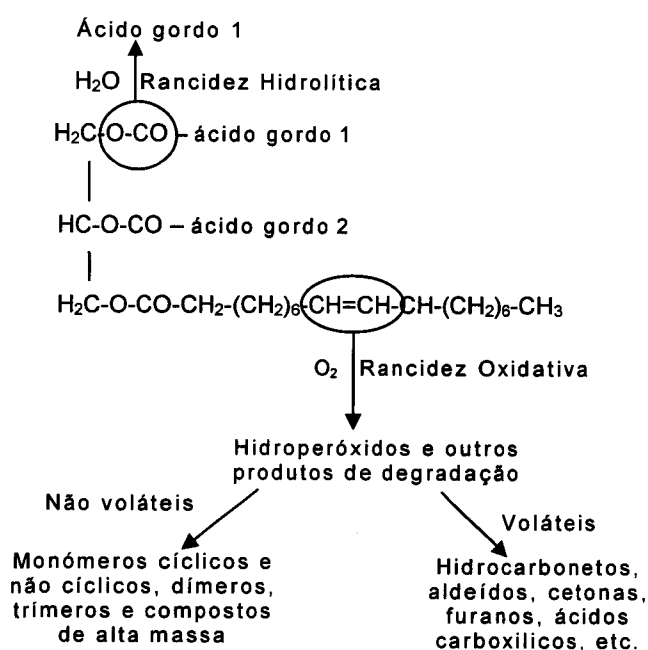


Figura 5: Tipos de rancidez em óleos ou gorduras usados em frituras (Plank e Lorbeer, 1994)



Os OAU, classificados como resíduo não perigoso, são da responsabilidade do produtor, sendo este responsável pelo seu destino final. Em Portugal, apesar de ser proibido lançar este resíduo para o esgoto, não existe um sistema de recolha obrigatório e não existe fiscalização sobre o seu destino final.

Assim, e apesar da responsabilidade ser do produtor, este desconhece que seja da sua responsabilidade o destino final a dar aos OAU, e estes acabam por ir parar ao esgoto ((QUERCUS, 2004),( Pro teste, 2002)).

Por outro lado, não existem meios para efectuar a fiscalização dos despejos, sendo estes apenas detectados pela contaminação dos filtros de gorduras das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Assim, estima-se que em Portugal sejam produzidos anualmente cerca de 125 mil toneladas de resíduo de óleos alimentares, sendo que apenas 3 mil toneladas são recolhidas anualmente (Pro teste, 2002).

Como foi referido, as águas residuais continuam a ser o principal destino dado aos OAU, o que apresenta diversos problemas a nível ambiental. Os OAU quando lançados para os esgotos, para a rede hídrica e para os solos provocam poluição das águas e dos solos. O seu lançamento para a rede de esgotos provoca a obstrução dos filtros de gorduras das ETAR's, tal como acima referido, sendo um obstáculo ao seu funcionamento óptimo. (QUERCUS, 2004)

Outro destino para os OAU é a integração em rações animais, o que pode conduzir à entrada na cadeia alimentar de diversos compostos tóxicos e cancerígenos, em função da quantidade introduzida. A nível nacional e comunitário já existem proibições da inclusão destes óleos em rações animais, uma vez que a sua incorporação acarreta graves riscos para a saúde pública.

Como referido anteriormente, a utilização de óleos vegetais em frituras produz uma quantidade significativa de OAU's. Estes óleos possuem produtos de degradação e matérias externas, que alteram as suas características originais, nomeadamente:

- Partículas em suspensão (pão ralado, ovo, peles, restos de batatas, etc.).
- Alteração da composição química devido ao aquecimento acima dos 180°C, formando-se os compostos polinsaturados. (Se o aquecimento do óleo for efectuado a elevadas temperaturas e por um longo período de tempo, os produtos fritos com esse óleo podem ser prejudiciais à saúde.).
- Quando o aquecimento é demasiado intenso (nomeadamente acima dos 250° C), o óleo começa a queimar apresentando fumos, fuligem e cinzas em suspensão que lhe conferem uma cor escura. Estas partículas podem ser também prejudiciais para a saúde humana (QUERCUS, 2004).

Todas substâncias que contém triglicerídeos na sua composição, em princípio, podem ser usadas para a produção de ésteres. Alguns factores, porém, poderão limitar a utilização dos OAU como matéria-prima, destacando-se (Pudel e Lengenfeld, 1993):

- As suas características físicas e químicas;
- A competição com outros usos (rações, lubrificantes, produção de derivados gordos, etc.);
- O seu custo e disponibilidade.

Além disso, há impurezas que não podem ser eliminadas através de decantação ou filtração, como os ácidos livres, polímeros e fosfolípidos, que podem dificultar ou mesmo inviabilizar o seu aproveitamento como combustível. A origem do resíduo irá determinar a sua disponibilidade, qualidade e custo para a utilização como combustível, conforme classificação sugerida na Tabela 3 para resíduos gordurosos na Alemanha (Jurisch e Meyer-Pittroff, 1995).

Tabela 3: Principais tipos de resíduos gordurosos e sua disponibilidade/qualidade para uso como combustível (Jurisch e Meyer-Pittroff, 1995)

<b>Óleo e gordura residual</b>	<b>Custo</b>	<b>Qualidade</b>	<b>Volume</b>	<b>Preparo</b>
de fritura comercial	O	+	++	+
de fritura residencial	O	++	-	++
de fritura industrial	-	+	++	+
de matadouros e frigoríficos	O	-	++	-
do tratamento de esgoto	+	--	+	--

(++) muito favorável (+) favorável (0) satisfatório (-) desfavorável (--) muito desfavorável.

Este cenário, principalmente ao nível dos custos, começa a ganhar outras dimensões, à medida que o mercado de biodiesel vai crescendo. Os óleos alimentares usados tem custos de recolha, e em alguns locais, motivados pelo mercado espanhol, o OAU é vendido a um preço que pode rondar até aos 40 cêntimos o litro (Assesorament Industrial Agrari, S.L., 2005).

## 2.4 Processos de valorização de Óleos Alimentares Usados

### 2.4.1 Produção de Sabão

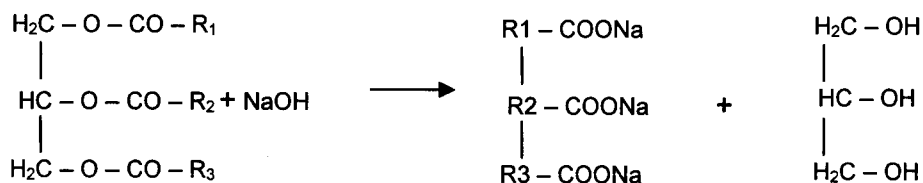
Uma das actuais utilizações dos óleos alimentares usados é a sua incorporação como matéria-prima auxiliar na indústria de sabões.

A principal vantagem deste tipo de valorização reside no facto de se pouparem matérias-primas virgens, com implicações óbvias a nível económico e ambiental.

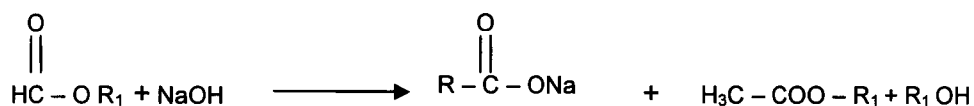
A principal desvantagem reside na necessidade de existir um adequado sistema de recolha e da forte dependência de práticas adequadas a montante da sua valorização, isto porque o óleo recolhido deve apresentar-se "o mais puro possível", ou seja, caso a fracção recolhida apresente um nível de humidade, acidez e impurezas, ou outras características que não garantem a sua qualidade para este tipo de valorização, o processo será mais dispendioso e demorado.

Uma vez efectuado o controlo dos parâmetros de qualidade do óleo alimentar usado, ele poderá ser utilizado para a produção de sabão. Apresenta-se em seguida, na Figura 6, um esquema sintético deste processo de valorização.

A produção de sabão é efectuada em duas fases. A primeira consiste na conversão dos lípidos em ácidos gordos livres através da ebulição com uma solução aquosa de hidróxido de sódio e a segunda, consiste na adição de cloreto de sódio à mistura anterior de modo a que o sabão (sais de ácidos carboxílicos) seja precipitado (Ullmanns, 1992). As reacções de saponificação utilizadas na produção de sabão são apresentadas a seguir:



Reacção 2: Reacção de saponificação dos triglicéridos (Ullmanns, 1992)



Reacção 3: Reacção de saponificação dos ácidos gordos livres (Ullmanns, 1992)

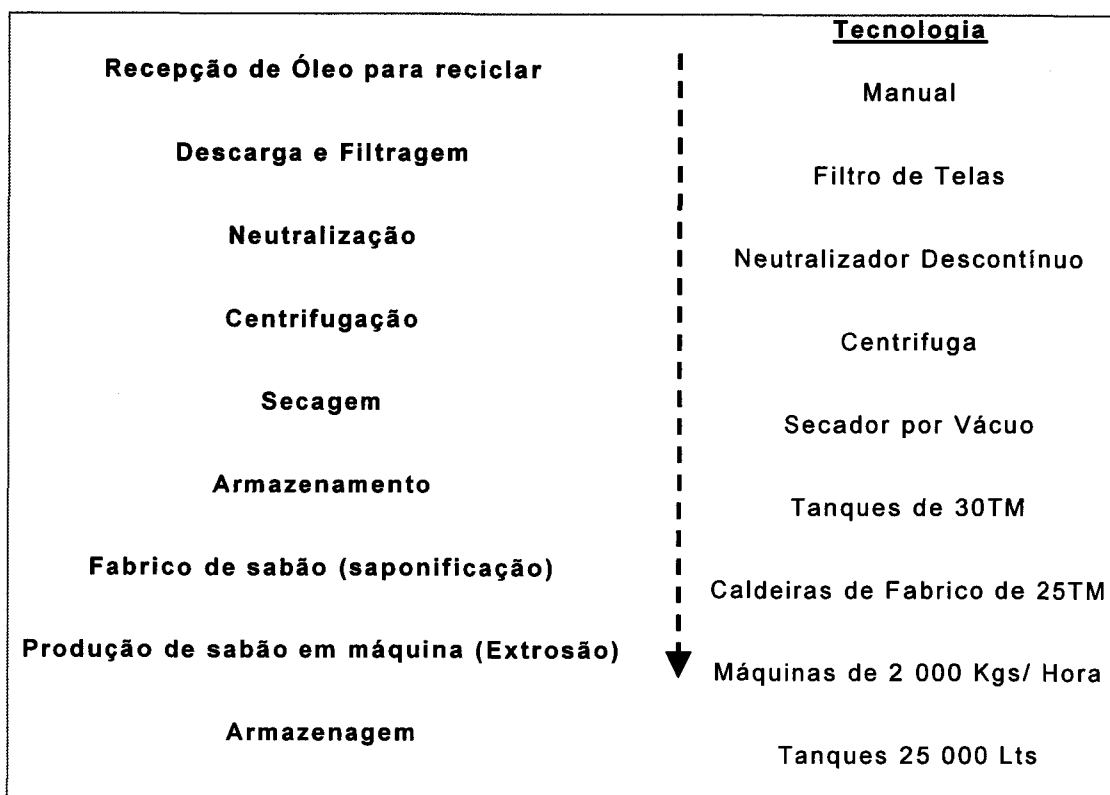


Figura 6: Processo de valorização destinado à produção de sabão  
(IPA, 2004)

### 2.4.2 Digestão Anaeróbia

Uma outra utilização possível para os óleos alimentares usados consiste na sua aplicação às unidades de Digestão Anaeróbia, que irão ser instaladas em Portugal, no quadro da introdução de sistemas de valorização orgânica dos resíduos sólidos urbanos.

A digestão anaeróbia é um processo que recupera energeticamente a fracção orgânica, consistindo numa reacção bioquímica realizada em basicamente três estágios, por diversos tipos de bactérias, na total ausência de oxigénio. O grupo de bactérias fundamental nesse processo é o grupo de bactérias metanogénicas, que actuam na última etapa, formando o metano (CH<sub>4</sub>).

#### Estágio 1

Nesse primeiro estágio, a matéria orgânica é convertida em moléculas menores pela acção de bactérias hidrolíticas e fermentativas. As primeiras transformam proteínas em peptídeos e aminoácidos, polissacarídeos em monossacarídeos, gorduras em ácidos graxos, pela acção de enzimas extracelulares, como a protease, a amilase e a lipase.

Seguidamente, as bactérias fermentativas transformam esses produtos em ácidos solúveis (ácido propiónico e butírico, por exemplo), álcoois e outros compostos. Nessa etapa também são formados dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), hidrogénio ( $\text{H}_2$ ) e ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

### Estágio 2

Nesta etapa, as bactérias acetogénicas transformam os produtos obtidos na primeira etapa em ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), hidrogénio ( $\text{H}_2$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Essas bactérias são facultativas, ou seja, elas podem actuar tanto em meio aeróbio como anaeróbio. O oxigénio necessário para efectuar essas transformações é retirado dos compostos que constituem o material orgânico.

### Estágio 3

A última etapa na produção do biogás é a formação de metano. As bactérias metanogénicas, as que formam o metano, transformam o hidrogénio ( $\text{H}_2$ ), o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) em metano ( $\text{CH}_4$ ) e  $\text{CO}_2$ . Estas bactérias são obrigatoriamente anaeróbias e extremamente sensíveis a mudanças no meio, como temperatura e pH.

As bactérias envolvidas na formação do biogás actuam de modo simbiótico. As bactérias que produzem ácidos geram os produtos que serão consumidos pelas bactérias metanogénicas. Sem esse consumo, a acumulação excessiva de substâncias tóxicas afectaria as bactérias produtoras de ácidos.

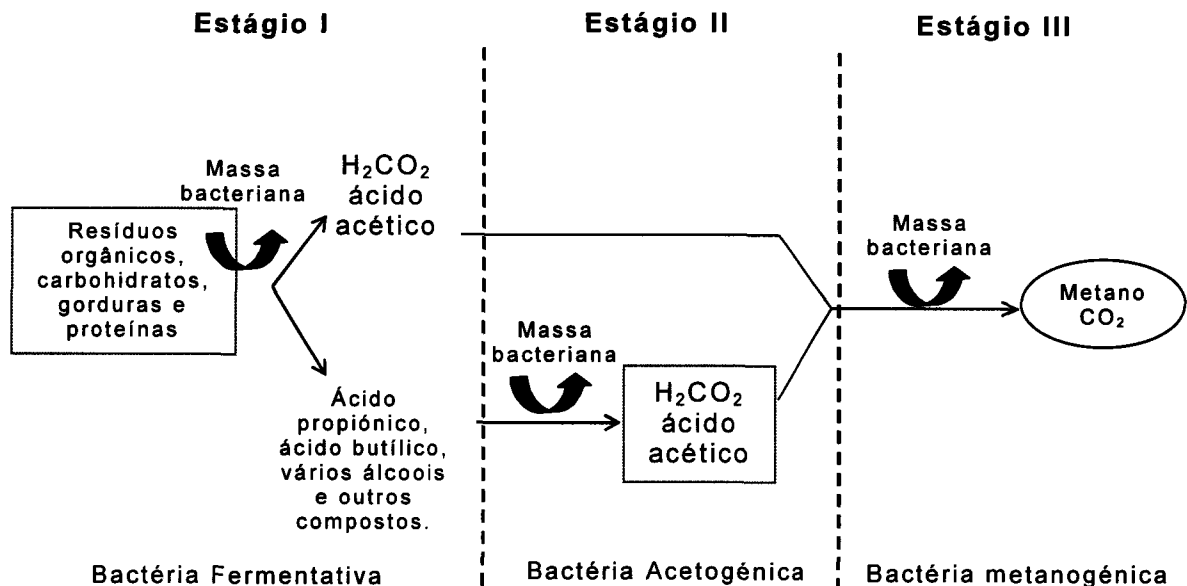


Figura 7: Esquema genérico do processo de digestão anaeróbia (IPA, 2004)

## **2.5 Uso de óleos vegetais para obtenção de combustíveis**

A ideia do uso de óleos vegetais como matéria-prima alternativa para obtenção de combustíveis tem sido levantada desde o início do desenvolvimento de motores a combustão. Neste sentido, cabe salientar que Rudolf Diesel, quando desenvolveu os motores diesel em 1896, propôs como combustíveis o petróleo bruto e óleos vegetais, como o de amendoim. A partir de então, diversos estudos foram realizados com o intuito de utilizar óleos vegetais como combustíveis.

Existem vários métodos de produção de biodiesel, alguns mais comuns, como é o caso da transesterificação e outros provenientes de estudos recentes como é o caso das reacções com metanol supercrítico. Segue-se uma descrição desses métodos (Khan, 2002).

### **2.5.1 Uso directo do óleo vegetal**

O uso directo do óleo vegetal como combustível apresenta, como principal vantagem, a simplicidade do processo, uma vez que não é necessária qualquer etapa de alteração química. No entanto, a alta viscosidade e temperatura de evaporação dificultam o emprego em motores convencionais, sendo necessário motores adaptados, como o motor Elsbett. Outro problema apresentado por esta alternativa é a formação de depósitos de coque e grafite nos motores, o que acaba por danificar os mesmos minimizando a sua vida útil. Alternativamente, tem-se proposto a utilização de misturas de óleos vegetais e óleo diesel convencional, sendo relatado o emprego de até 20% em peso do óleo vegetal sem comprometer o funcionamento do motor.

Infelizmente o uso do óleo vegetal não modificado como combustível não é recomendado para operações de longas durações, pois compromete o funcionamento do motor.

### **2.5.2 Craqueamento do óleo vegetal (Pirólise)**

O processo de craqueamento consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, podendo ser usada directamente em motores convencionais. Esta reacção é realizada a altas temperaturas, acima de 350°C (Sonntag, 1979), na presença ou ausência de catalisador (Weisz *et al.*, 1979), conforme ilustrado na Figura 8. A simplicidade do uso apenas de alta temperatura para realizar o craqueamento tem como desvantagem a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. Já quando a reacção é realizada na presença de catalisadores estes produtos oxigenados são eliminados. Como catalisadores activos para o craqueamento, encontram-se descritos na literatura essencialmente óxidos metálicos e aluminossilicatos (Khan, 2002), tais como argilas, zeólitas (Gusmão *et al.*, 1989) e sílica (Khan, 2002).

Esclareça-se, contudo, que, pela nomenclatura internacional, o combustível produzido pelo craqueamento térmico não é considerado biodiesel, é designado de diesel vegetal.

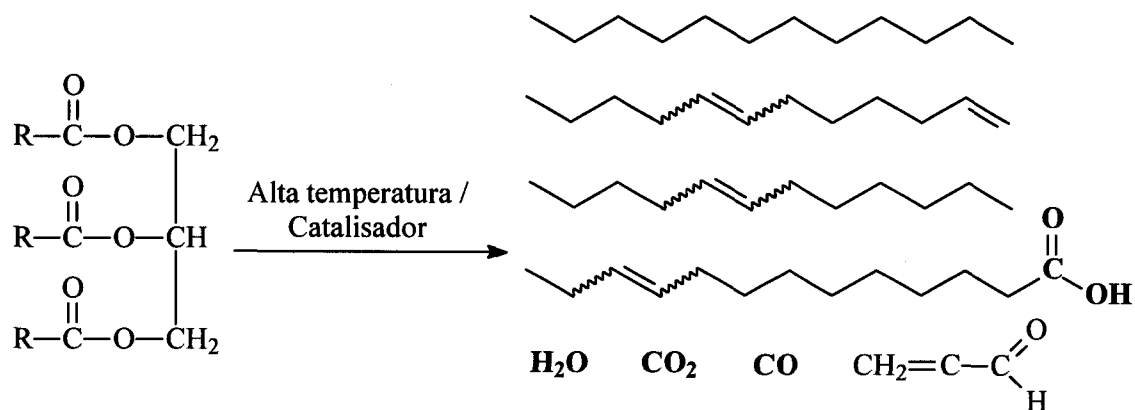


Figura 8: Craqueamento termo-catalítico de triglicerídeos

### 2.5.3 Microemulsões

As microemulsões são definidas como dispersões coloidais em equilíbrio de microestruturas ópticas fluidas e isotrópicas, com dimensões geralmente entre 1-150 nm. Estas são formadas espontaneamente a partir de dois líquidos normalmente imiscíveis e um ou mais anfífilos iónicos ou não iónicos (Schwab *et al.*, 1987).

Foram propostas para tentar resolver os problemas associados à alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais. Assim, a diminuição da viscosidade dos óleos era conseguida à custa da adição de solventes tais como determinados álcoois simples (metano, etanol, etc.). Contudo, apesar das microemulsões apresentarem boas características no que diz respeito aos padrões de atomização, verificou-se que a longo prazo provocam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes ((Khan, 2002); (Adam Karl, 2002)).

### 2.5.4 Transesterificação

De um modo geral designa-se de transesterificação à reacção de um lípido com um álcool para produzir um éster e glicerol. Os ésteres de ácidos gordos (biodiesel) têm características muito semelhantes ao diesel fóssil, pelo que podem ser utilizados em motores de ciclo diesel sem serem necessárias alterações de fundo no motor. A transesterificação é o processo mais utilizado em pequena e larga escala para produzir biodiesel, por esse motivo, o processo é descrito com mais detalhe no capítulo que se segue.

De seguida é apresentada uma tabela resumo das principais opções de valorização dos OAU, suas vantagens e desvantagens.

Tabela 4: Principais opções de valorização dos OAU

Tecnologia		Produção de Sabão	Digestão Anaeróbica	Transesterificação
Matérias-primas	Tipo	Óleos alimentares usados, óleos virgens, gorduras animais	Material biodegradável	Óleos alimentares usados, gorduras animais, óleos virgens
	Qualidade	Baixa	Elevada	Média
	Pré-tratamento	Necessário	Necessário	Necessário
	Cuidados de armazenagem	Normais	Elevados	Normais
	Cuidados de manuseamento	Normais	Elevada	Normal
Produtos	Tipo	Sabão Glicerina	Biogás Fibra Água residual	Biodiesel Glicerina Fertilizante
	Pré-tratamento	-	Necessário	Necessário
	Cuidados de Armazenagem	Médios	Elevados	Médios
	Escoamento do produto principal	-	Produção de electricidade Produção de calor Combustível para veículos	Biocombustível
	Escoamento dos subprodutos	Fabricação de explosivos (trinito-glicerina; a dinamite) em tintas, produtos farmacêuticos e outros.	Agricultura	Indústrias Agricultura
Aspectos ambientais e Políticos	Diminuição dos GEE	Não é aplicável	Grande contribuição	Contribuição de substituição
	Impacto ambiental das instalações	-	Elevado	Reduzido
	Contribuição para as políticas ambientais	Política dos 3 R's	Protocolo de Quioto Promoção dos biocombustíveis Promoção de Energias Renováveis Política dos 3 R's	Protocolo de Quioto Promoção dos biocombustíveis Promoção de Energias Renováveis PAC Política dos 3 R's
	Desvantagens	-	Produção de H <sub>2</sub> S (elevada toxicidade)	Produção de NOx
Aspectos sociais	Criação de Postos de trabalho	-	Média	Reduzida
Instalações	Espaço necessário	-	Elevado	Reduzido
	Custo de investimento	-	Elevado	Médio
	Custos de exploração	-	Baixo	Elevado
	Número de operadores	-	Médio	Reduzido
	Know-How	-	Elevado	Médio
Perigosidade	-	Elevada	Normal	



## 2.6 Produção de biodiesel

A tecnologia de produção de biodiesel pode diferir em muitos aspectos nas várias etapas do processo. As principais etapas do processo de produção de biodiesel são:

- Pré-tratamento das matérias-primas
- Transesterificação
- Purificação do produto final

As matérias-primas utilizadas no processo de produção de biodiesel podem ser oriundas de diversas origens. Contudo, a maioria das matérias-primas têm de sofrer um pré-tratamento antes de serem alimentadas à etapa que envolve a sua transformação em alquilésteres de ácidos gordos. Assim, por exemplo, os óleos e gorduras podem sofrer diversos tipos de tratamento, como sejam a remoção de gomas, a desodorização, a redução dos ácidos gordos livres e o branqueamento (Tyson *et al.*, 2001).

A remoção de gomas é muito comum para óleos e gorduras em bruto que contêm, normalmente, grandes quantidades de fosfatídeos. O processo utilizado consiste na precipitação das gomas após adição de ácido fosfórico e injeção de vapor de água ((Tyson *et al.*, 2001); (Ullmanns, 1992)).

A desodorização permite reduzir a quantidade de cetonas e aldeídos, aclarar o produto através da destruição de carotenoides, reduzir a quantidade de pesticidas, detergentes, metais, etc. Esta operação consiste numa destilação sob vácuo (2 a 5 mmHg) a 240 – 270° C, sendo por isso dispendiosa em termos energéticos ((Tyson *et al.*, 2001); (Ullmanns, 1992)).

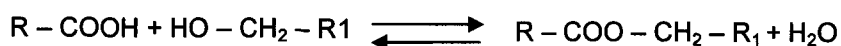
A redução dos ácidos gordos livres pode ser efectuada por neutralização ou por extracção por solvente. A primeira consiste em adicionar uma base (NaOH, KOH) que leva à formação do sabão que pode ser removido antes de qualquer outro tratamento subsequente (Solomon, 1996). O segundo processo consiste em utilizar um solvente para remover os ácidos gordos livres ou os triglicéridos. Assim, por exemplo, o etanol permite reduzir o conteúdo de ácidos gordos livres do azeite de 20% para menos de 3%. Outro exemplo é a utilização de propano líquido que, remove unicamente os triglicéridos, sendo por isso muito eficiente na redução da cor (Tyson *et al.*, 2001).

Por último, o branqueamento é conseguido através da adição de carvão activado conseguindo-se a remoção de metais, água, insolúveis e pigmentos, reduzindo a cor e a possível turvação dos óleos e gorduras (Tyson *et al.*, 2001).

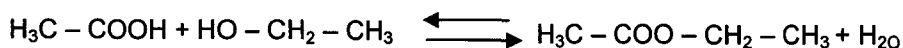
## Reacção de Transesterificação

O biodiesel é definido quimicamente como um éster de ácido gordo de cadeia longa derivado de fontes de lípidos renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais. Os ésteres são formados a partir de reacções frequentemente observadas entre álcoois e ácidos carboxílicos, denominadas de esterificações (Schuchard *et al.* 1997).

As figuras 9(a) e 9 (b) mostram, de forma simplificada, como ocorre uma reacção de esterificação.



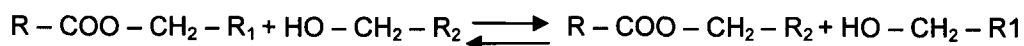
(a) Esterificação genérica); (Schuchardt *et al.* 1997)



(b) Obtenção do acetato de etila

Figura 9: Esquema de uma reacção de esterificação

Os ésteres também podem ser obtidos através de processos químicos que envolvem álcoois e outro éster ((Wright *et al.*, 1944); (Freedman *et al.*, 1986)), como mostra, de forma genérica, a Reacção 4.



Reacção 4: Reacção genérica de esterificação envolvendo álcool e éster

Sínteses deste tipo são denominadas reacções de transesterificação (Khan, 2002). A Figura 10 mostra a transesterificação aplicada à obtenção de biodiesel.

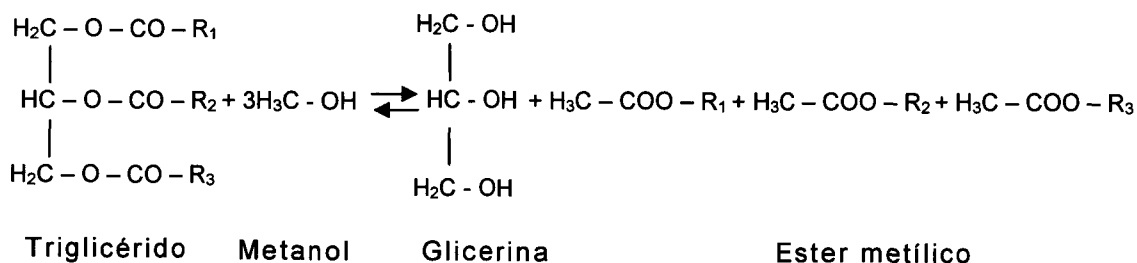


Figura 10: Esquema da reacção de transesterificação (Schuchard *et al.* 1997)

A literatura refere que a reacção de transesterificação sofre o efeito das variações causadas pelo tipo e proporção do álcool, pelo tipo e quantidade de catalizador utilizado, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reacção ((Zagonel, 2000); (Canaksi, 2001); (Canaksi *et al.*, 1999); (Hanna *et al.*, 1996); (Schuchardt *et al.*, 1997)). O tempo de reacção afecta a produção de biodiesel realizada em descontínuo, no entanto deixa de ser uma variável em instalações onde o biodiesel é produzido em contínuo (Drown *et al.*, 1995).

## Álcoois

Apenas os álcoois simples tais como metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação. (Nye *et al.*, 1983)

O álcool etílico ou o metílico são os mais utilizados na produção do biodiesel, sendo que a quantidade percentual pode variar de 18 a 35%.

A utilização do metanol na transesterificação é geralmente preferida por razões económicas e por razões relacionadas com o processo (Foglia *et al.*, 2000). O metanol é mais barato que o etanol isento de água e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade o que torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina. Apesar de tudo, a utilização de etanol pode ser atractiva do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade (Ma, 1999). No entanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como que o óleo utilizado como matéria-prima apresente um baixo conteúdo de água, pois caso contrário a separação da glicerina será difícil ((Prakash *et al.*, 1998); (Freedman, 1984); (Pryde, 1984); (Schuchardt *et al.*, 1997)).

## Catalisadores

Para acelerar a reacção de transesterificação utiliza-se, normalmente, um catalisador. Assim, pode-se falar em processos de catálise ácida, básica ou, mais recentemente, processos enzimáticos. No entanto existem processos que não necessitam de catalisador, como é o caso do metanol supercrítico.

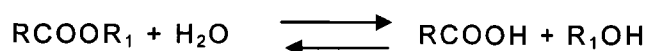
Nos processos de catálise ácida, a transesterificação é catalisada por um ácido, preferencialmente o ácido sulfónico (Stern *et al.*, 1990) ou sulfúrico ((Harrington *et al.*, 1985); (Graille *et al.*, 1986); (Mulangala, 1981)). O rendimento obtido é muito elevado (99%) (Pryde *et al.*, 1984), mas a reacção é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100° C) e mais de 3 horas para alcançar o referido rendimento ((Freedman *et al.*, 1984); (Knothe *et al.*, 1997); (Sheeham *et al.*, 1998)).

O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo de catálise ácida ((Freedman *et al.*, 1986); (Freedman *et al.*, 1984)). Esta característica, a par com o facto dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os ácidos, torna os processos de catálise básica mais atractivos do ponto de

vista industrial. ((Knothe *et al.*, 1997); (Sheeham *et al.* 1998)) Como catalisadores podem ser utilizados alcóxidos (metóxido de sódio e etóxido de sódio) e hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio e hidróxido de sódio), assim como o carbonato de sódio e de potássio (Sheeham *et al.* 1998).

Os alcóxidos, nomeadamente o metóxido de sódio, são os catalisadores mais activos, conduzindo a rendimentos muito elevados num reduzido tempo de reacção (cerca de 30 minutos é suficiente). No entanto, estes catalisadores são desactivados pela água pelo que, necessitam que o teor de água no álcool e no óleo sejam muito baixos.

A utilização dos hidróxidos de sódio e potássio como catalisadores são uma boa alternativa aos alcóxidos, apesar de serem menos activos. De facto, é possível alcançar as mesmas conversões, bastando apenas aumentar a quantidade de catalisador utilizado. Têm no entanto o inconveniente de produzirem água na sua reacção com o álcool, o que leva à ocorrência da hidrólise de alguns ésteres (Figura 5), com posterior saponificação dos ácidos gordos livres formados nessas reacção (Ullmann's, 1987).



#### Reacção 5: Hidrólise

A reacção de saponificação reduz o rendimento da produção de ésteres e dificulta a recuperação do glicerol devido à formação de emulsões.

A reacção de transesterificação também pode ser realizada sem a presença de nenhum catalisador, usando metanol em condições super críticas, temperatura de pré-aquecimento entre 350 e 400 °C, pressão entre 45 e 65 MPa e proporção molar de 1:42 de óleo para metanol. ((Saka e Kusdiana, 2001); (Sheeham *et al.* 1998)) A vantagem do método é que reduz o tempo de reacção para 240 segundos e simplifica o procedimento de purificação por não usar nenhum catalisador.

Um tipo de processo mais recente que tem sido pesquisado para se obter ésteres de óleos e gorduras é através de enzimas. Nascimento, Costa Neto e Mazzuco (2001) experimentaram este processo enzimático de transesterificação com seis tipos de lipases diferentes, variando também o tipo de óleo e a presença ou não de solventes no processo. Este processo apresenta algumas vantagens em relação ao processo químico, como facilidade de separação do catalisador, obtenção de produtos de maior pureza, possibilidade de usar o etanol na reacção, porém tem algumas desvantagens como: longo tempo de reacção e o custo das enzimas.

Por último, é também possível a utilização de co-solventes na reacção de transesterificação. A adição de co-solventes permite a conversão simultânea dos



ácidos gordos livres e dos triglicéridos. Como solventes são utilizados o hexano, o metil-tert-butil éter (MTBE), o tetrahidrofurano (THF), etc que tornam o metanol, os ácidos gordos e os triglicéridos completamente miscíveis e permitem assim acelerar a reacção. Contudo, a utilização de solventes requer depois que seja efectuada a separação da glicerina, do metanol e do cosolvente do produto final desejado (os ésteres) (Sheeham *et al.* 1998).

## **2.6.1 Tecnologias de Produção de Biodiesel**

### **2.6.1.1 Matérias-Primas utilizadas na produção de Biodiesel**

As principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são óleos vegetais, gorduras animais e gorduras recicladas. Estes materiais contêm triglicéridos, ácidos gordos livres, e outros contaminantes, dependendo do grau de pré-tratamento que tenham recebido. Como o biodiesel é um mono-álquil éster de um ácido gordo, o álcool primário utilizado para formar o éster é a outra principal matéria-prima.

A grande maioria dos processos de produção de biodiesel utiliza um catalisador para iniciar a reacção de esterificação. O catalisador é necessário devido ao álcool ser frugalmente solúvel na fase oleica. O catalisador promove um aumento da solubilidade de modo a permitir que a reacção se processe a uma taxa razoável. Os catalisadores mais utilizados são as bases minerais fortes tais como o hidróxido de sódio e de potássio. Após a reacção, o catalisador básico tem de ser neutralizado com um ácido mineral forte.

Proporções usuais dos químicos utilizados na produção de biodiesel:

- Reagentes – Gordura ou óleo (e.g. 100 kg óleo de soja)
- Álcool primário – (e.g. 10 kg metanol)
- Catalisador – Base mineral (e.g. 0.3 kg hidróxido de sódio)
- Neutralizador – Ácido mineral (e.g. 0.25 kg ácido sulfúrico)

### **Óleos e gorduras**

A escolha dos óleos e gorduras para produzir biodiesel é ao mesmo tempo uma decisão ao nível do processo químico e ao nível económico. Qualquer que seja a tecnologia utilizada na produção de biodiesel, a grande fatia dos custos de produção é a da matéria-prima. Neste contexto, o custo da matéria-prima é o maior obstáculo na viabilidade de produção do biodiesel (Enguidanos *et al.*, 2002). Os OAU podem ser utilizados, após tratamento adequado, na produção de biodiesel, oferecendo assim uma potencial fonte de matéria-prima substancialmente mais barata que os óleos virgens (Booth *et al.*, 2005). Relativamente ao processo químico, a grande diferença

entre a escolha de óleos e gorduras está na quantidade de ácidos gordos livres que está associada aos triglicéridos. Outros contaminantes, como a cor e compostos aromáticos podem reduzir o valor da glicerina produzida e reduzir a aceitação do público do combustível se a cor e o odor persistirem.

A maioria dos óleos vegetais tem uma percentagem associada de ácidos gordos livres baixa. Os óleos vegetais crus contêm alguns ácidos gordos livres e fosfolípidos. Os fosfolípidos são removidos no processo de remoção de gomas e os ácidos gordos livres são removidos através da refinação. O óleo pode ser adquirido cru, "degomizado" ou refinado. A selecção do tipo de óleo afecta o tipo de tecnologia a ser utilizado.

As gorduras animais e gorduras recicladas têm um nível de ácidos gordos livres muito mais elevado. As gorduras recicladas são normalmente limitadas por serem constituídas por cerca de 15% de ácidos gordos livres o que faz com que normalmente sejam reencaminhadas para indústria de comida animal. As gorduras provenientes de *traps greases*, aparelhos colocados debaixo dos lava-loiças que "aprisionam" as gorduras, podem conter entre 50 a 100% de ácidos gordos livres. Não existe mercado para este tipo de gorduras, nem a utilização deste tipo de aparelhos é muito usual no nosso país sendo na sua maioria encaminhadas para aterro. Este tipo de gorduras não é ainda utilizado na produção de biodiesel e pode oferecer alguns desafios a nível tecnológico que ainda não foram totalmente resolvidos, tais como as emulsificações (formação de gel), formação de um fino sedimento que pode provocar desgaste no equipamento, elevado teor de água, cor muito acentuada e compostos aromáticos que afectam a qualidade do biodiesel e da glicerina produzidos. Permanecem ainda algumas questões por resolver relativas a pequenas quantidades de outros contaminantes tais como pesticidas que podem estar presentes no combustível.

As opções para a escolha dos triglicéridos são variadas. Dentro dos óleos vegetais temos a colza, a soja, canola, palma entre outros. As gorduras animais são provenientes de matadouros e das indústrias de carne e incluem sebo de vaca, banha de porco, gordura de aves e óleo de peixe. As chamadas *yellow greases* podem ser misturas de fontes vegetais e animais. Existem ainda fontes de gorduras menos desejáveis, mas também mais baratas, tais como a *brown grease* (normalmente proveniente dos esgotos) e a gordura normalmente encaminhada para a produção de sabão. O teor de ácidos gordos livres afecta o tipo de processo de produção utilizado, e o rendimento do combustível. Os outros contaminantes presentes podem afectar a extensão da reacção.

## Álcool

O álcool primário mais utilizado na produção de biodiesel é o metanol, contudo, podem ser utilizados outros álcoois, tais como o etanol, isopropanol e o butil. Um dos factores que define a qualidade do álcool primário é o seu conteúdo em água. A água interfere com a reacção de transesterificação podendo levar a rendimentos baixos e ao aumento dos níveis de produção de sabão, ácidos gordos livres e triglicéridos no combustível final. Os álcoois de cadeia mais curta são higroscópicos e por isso capazes de absorver água a partir do ar.

Existem outros factores que condicionam a escolha do álcool a utilizar, tais como o custo, a quantidade necessária na reacção, a facilidade de recuperação e de reciclagem, taxas, aquecimento global. Alguns álcoois podem necessitar de pequenas modificações técnicas para integrarem o processo produtivo, tais como operações a altas temperaturas, tempo de mistura maior ou menor ou períodos de mistura mais elevados.

São necessárias 3 moles de álcool para reagir completamente com uma mole de triglicérido, pelo que as suas propriedades são muito importantes para definir o seu volume e preço do material.

Num processo de catálise básica, normalmente a proporção utilizada é de 6 moles de álcool para 1 de triglicérido, um pouco mais do que a proporção normal de 3:1. A razão para que se utilize álcool em excesso é a aproximação que se tem de um rendimento da reacção de 99.7%. O álcool em excesso deve ser recuperado e reutilizado novamente no processo de modo a evitar custos operativos adicionais e impactos ambientais. O metanol é consideravelmente mais fácil de recolher do que o etanol. O etanol forma uma mistura azeotrópica com a água, sendo por isso muito mais caro purificar o etanol durante a recuperação. Se a água não for removida irá interferir nas reacções. O metanol é mais fácil de recuperar pois não forma mistura azeotrópica.

Estes dois factores fazem com que, apesar de ser mais tóxico, o metanol seja o álcool preferido na produção de biodiesel. O metanol tem um *flash point* de 10°C, enquanto que o etanol apresenta um valor de 8°C, pelo que, ambos são considerados muito inflamáveis.

Para ser utilizado na produção de biodiesel o álcool tem de ser não desnaturado e anidro. Como o grau químico de etanol é normalmente desnaturado com material venenoso para evitar o seu abuso, encontrar etanol não desnaturado é muito difícil. Deve-se sempre que possível, adquirir etanol desnaturado com metanol.

## **Catalisadores e neutralizadores**

Os catalisadores podem ser básico, ácidos ou de material enzimático. Os catalisadores mais utilizados para converter triglicéridos em biodiesel são o hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e o metóxido de sódio. A maior parte dos sistemas de catalisadores básicos utilizam óleos vegetais como matéria-prima. Se o óleo vegetal for cru, contém pequenas quantidades (< 2%) de ácidos gordos livres que iram formar sabão que permanecer na glicerina formada durante o processo. O óleo refinado pode também ser transformado utilizando catalisadores básicos.

Os catalisadores básicos são muito higroscópicos e formam água quando dissolvidos no álcool reagente. Absorvem também, água da atmosfera durante o seu armazenamento. Se for absorvida muita água, o desempenho do catalisador será mais fraco e o biodiesel obtido não obedecerá as normas estabelecidas para a glicerina total.

Os catalisadores ácidos também podem ser utilizados na reacção de transesterificação embora sejam considerados muito lentos ao nível industrial. Os catalisadores ácidos são mais utilizados nas reacções de esterificação de ácidos gordos livres. Os catalisadores ácidos incluem o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico. O carbonato de cálcio sólido é usado como catalisador ácido num processo experimental de catalisador homogéneo. O catalisador ácido é misturado com o metanol e depois essa mistura é adicionada aos ácidos gordos livres ou à matéria-prima que contenha níveis de ácidos gordos livres elevados. Estes ácidos gordos livres são convertidos em biodiesel. Quando o processo terminar, o ácido necessitará de ser neutralizado, mas isso pode ser feito quando for adicionado um catalisador básico para converter quaisquer restos de triglicéridos.

Tem vindo a haver um interesse crescente no uso de lipases como catalisadores enzimáticos na produção de alquilésteres de ácidos gordos. Algumas enzimas actuam no triglicérido, convertendo-o em metil ésteres; outros actuam nos ácidos gordos. O uso comercial das enzimas é ainda limitado em países como o Japão, onde os custos energéticos são muito elevados, ou pela produção de químicos especiais de tipos específicos de ácidos gordos. O uso comercial de enzimas é limitado devido aos custos serem muito elevados, devido à reacção ser lenta e o rendimento de conversão em metilésteres ser tipicamente inferior a 99.7%. As enzimas começam a ser consideradas na conversão de ácidos gordos em biodiesel como um pré-tratamento, contudo este sistema ainda não é comercial.

Os neutralizadores são utilizados para remover o catalisador básico ou ácido do biodiesel e do glicerol. Se usarmos um catalisador básico, o neutralizador é normalmente ácido e vice-versa. Se o biodiesel for lavado, o neutralizador pode ser adicionado à água de lavagem. O ácido hidroclorídrico é usualmente utilizado para



neutralizar catalisadores básicos, o ácido fosfórico também pode ser utilizado, resultando num sal com valor como químico fertilizante.

**Seleção do catalisador:** Os catalisadores básicos são utilizados em essencialmente todos os óleos vegetais. O conteúdo inicial em ácidos gordos livres e água é geralmente baixo. Os sebos e gorduras com teores de ácidos gordos livres de cerca de 1% necessitam de um pré-tratamento de modo a remover os ácidos gordos livres ou converte-los em esteres antes de iniciar a reacção em catálise básica. De outra forma o catalisador básico iria reagir com os ácidos gordos livres para formar sabão e água. A formação de sabão dá-se muito rapidamente e a reacção fica completa mesmo antes da esterificação começar.

Essencialmente quase todos os grandes produtores de biodiesel utilizam catalisadores básicos. As reacções em catálise básica são relativamente mais rápidas, com tempos de residência de 5 minutos a uma hora, que dependem da temperatura, concentração, mistura e da proporção álcool:triglicérido. A maioria utiliza NaOH ou KOH como catalisadores, embora os refinadores de glicerol prefiram o NaOH. O KOH tem um preço mais elevado contudo, quando o produto é neutralizado através do ácido fosfórico o KOH pode ser precipitado sob a forma de  $K_3PO_4$ , um fertilizante. Isto pode levar a alguns problemas relativamente aos parâmetros dos efluentes líquidos devido ao limite de fosfatos.

O metóxido de sódio, geralmente 25 % de uma solução de metanol, é um catalisador mais poderoso do que a mistura do NaOH com o metanol. Isto deve-se ao facto, em parte, do efeito negativo da água que é produzida *in situ* quando o NaOH reage com o metanol para formar metóxido de sódio.

Os sistemas em catálise ácida são caracterizados por reacções lentas e proporções álcool:triglicérido altas (20:1 e mais). Geralmente, as reacções em catálise ácida são utilizadas para converter ácidos gordos livres em ésteres, ou sabões em ésteres, ou seja, são utilizadas como pré-tratamento nas matérias-primas com teores elevado de ácidos gordos livres. Foram reportados tempos de reacção de 10 minutos a 2 horas.

Contudo, os sistemas em catálise ácida foram utilizados durante décadas para converter fluxos de ácidos gordos em metilésteres com rendimentos acima dos 99%. Estes sistemas tendem a forçar os rendimentos para os 100% e a água de lavagem para fora do sistema ao mesmo tempo, o que se deve ao facto de a mistura entre a matéria-prima e o ácido sulfúrico/metanol se moverem em direcções opostas. Os sistemas de esterificação ácida produzem água como subproduto. Em sistemas descontínuos, a água tende a acumular-se no reactor ao ponto de interromper a reacção prematuramente. O ácido sulfúrico tende a migrar para a água, fora do metanol, tornando-o inacessível para a reacção. Todos os sistemas de esterificação ácida necessitam de uma estratégia de gestão de água. Uma boa gestão da água pode minimizar a quantidade de metanol necessária para a reacção. O excesso de metanol (exemplo: 20:1) é normalmente necessário em reactores descontínuos onde a água se acumula. Outra aproximação é a realização da reacção em duas fases: o

metanol e o ácido sulfúrico reagem, são removidos e substituídos por mais reagente novo. A maior parte da água é removida na primeira fase e o novo reagente, na segunda fase, conduz a reacção até perto da conclusão.

As reacções catalisadas por lipases têm a vantagem de reagir à temperatura ambiente sem produzirem gastos de catalisadores. As enzimas podem ser recicladas para voltarem a ser usadas ou imobilizadas em substratos. Se forem imobilizadas, o substrato requererá substituição quando o rendimento começar a diminuir. As reacções enzimáticas são altamente específicas. Devido ao álcool ser inibitório para alguma das enzimas, uma das estratégias adoptadas é a alimentação do álcool ao reactor ser feita em 3 passos de 1:1 mole cada. As reacções são muito lentas, pelo que, a sequência dos três passos necessitar de entre 4 a 40 horas ou mais. As condições da reacção são modestas, entre 35 a 45 °C. O rendimento da transesterificação não cumpre geralmente as normas, mas o rendimento da esterificação pode ocorrer relativamente rápido. Os ácidos gordos em excesso podem ser removidos como sabão numa nova transesterificação.

### **2.6.1.2 Subprodutos da produção de biodiesel**

Como se pode verificar na reacção da Figura 10, para além do éster metílico (biodiesel) é também produzido glicerol, um subproduto.

O glicerol, uma vez separado do éster metílico também pode conter metanol, sabão e catalisador cujo rácio depende da matéria-prima e do processo produtivo utilizado. Matérias-primas com baixo teor de ácidos gordos livres resultam numa quantidade de sabão mais baixa no glicerol produzido. Se for apenas utilizada uma transesterificação básica, a quantidade de sabão no subproduto aumenta proporcionalmente ao teor de ácidos gordos livres existentes na matéria-prima utilizada. O glicerol é produzido por via química ou fermentativa. Tem uma centena de usos, principalmente na indústria química. Os processos de produção são de baixa complexidade tecnológica.

As aplicações principais hoje são ((Sylvain, 1999); (Journey to Forever, 2004)):

- Síntese de resinas, ésteres – 18%
- Aplicações farmacêuticas – 7%
- Uso em cosméticos – 40%
- Uso alimentício – 24%
- Outros – 11%.

Depois de fortes oscilações na década de 90, desde 2000 o mercado para glicerina volta a crescer graças à glicerina proveniente do biodiesel produzido na Europa e nos Estados Unidos. Os excedentes de glicerina derivada do biodiesel poderão levar a grandes reduções no preço, eliminando parte da produção de glicerina de outras fontes. Com as reduções substanciais de preço, deverão também entrar no mercado

de outros polióis, em particular o sorbitol. Na Europa, o aumento de biodiesel, para atingir apenas alguns pontos percentuais do diesel, cobriria grande parte da demanda actual por glicerol. Procuram-se novas aplicações de grandes volumes para glicerina no mundo, e isto provavelmente se dará nos intermediários para plásticos, como o propanodiol – PDO, contudo não são soluções de curto prazo. O cuidado a ser tomado, juntamente com o desenvolvimento de outros usos, é não usar nos estudos de custos os créditos para a glicerina com base nos valores de mercado actuais.

De seguida são apresentadas algumas soluções alternativas para o glicerol (Journey to Forever, 2004):

- Pode ser queimado como fonte de um sistema de aquecimento, utilizando queimadores especiais a altas temperaturas (se não for apropriadamente queimado a altas temperaturas liberta acroleína, que é altamente tóxica).
- Pode ser compostado (o excesso de metanol tem de ser recuperado primeiro)
- Se durante o processo de produção do éster se tiver convertido essencialmente todos os ácidos gordos livres e os triglicéridos em metil ésteres, e houver apenas uma quantidade mínima de ácidos gordos livres por reagir no sub-produto, o material pode ser neutralizado, o metanol recuperado e o glicerol resultante vendido a uma refinaria de glicerina.

## **2.6.2 Tipos de processos de produção de Biodiesel**

### **2.6.2.1 Processo *Batch***

O processo mais simples para produzir biodiesel é utilizando um tanque reactor com um agitador (Stidham *et al*, 2000). Normalmente utiliza-se proporções álcool:triglicérido de 4:1 a 20:1 (mole:mole), sendo a mais utilizada a de 6:1. O reactor pode ser selado ou equipado com um condensador de refluxo. A temperatura do sistema deve ser por volta dos 65 °C (Gerpen *et al*, 2004).

O catalisador que normalmente se utiliza é o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio. A gama de quantidade do catalisador situa-se entre os 0.3% e os 1.5%.

Durante a mistura é necessário que no início da reacção o óleo, o catalisador e o álcool estejam em intimo contacto. No final da reacção, uma menor mistura pode ajudar a aumentar a extensão da reacção pelo facto de permitir a separação do subproduto (glicerol) da fase éster/óleo. Foram reportadas extensões da reacção entre os 85 e os 94%.

A reacção também pode ser efectuada em dois passos, onde o glicerol é removido entre os dois passos de modo a aumentar a extensão da reacção para os 95%.

Temperaturas altas e proporções álcool:óleo mais elevadas também podem realçar a extensão da reacção. O tempo de reacção pode ir de 20 minutos a mais de 1 hora (Gerpen *et al*, 2004).

A Figura 11 ilustra o processo para um típico sistema em descontinuo. O óleo é primeiro alimentado ao sistema, seguido do catalisador e do metanol. O sistema é agitado durante o tempo de reacção. Depois cessa-se a agitação. Em alguns processos, a mistura fica a repousar no reactor para que se dê o início da separação do éster do glicerol. Noutros processos a mistura é bombeada para um decantador ou separada através de uma centrífugadora (Darnoko *et al*, 2000).

O álcool é removido do glicerol e do éster através de um evaporador ou de uma unidade flash. Os ésteres são neutralizados, lavados cuidadosamente com água morna ligeiramente ácida, de modo a remover metanol residual e sais, e depois secos. O biodiesel final é depois transferido para armazenagem. O glicerol é neutralizado e lavado com água sendo depois encaminhado para a secção de refinação (Gerpen *et al*, 2004).

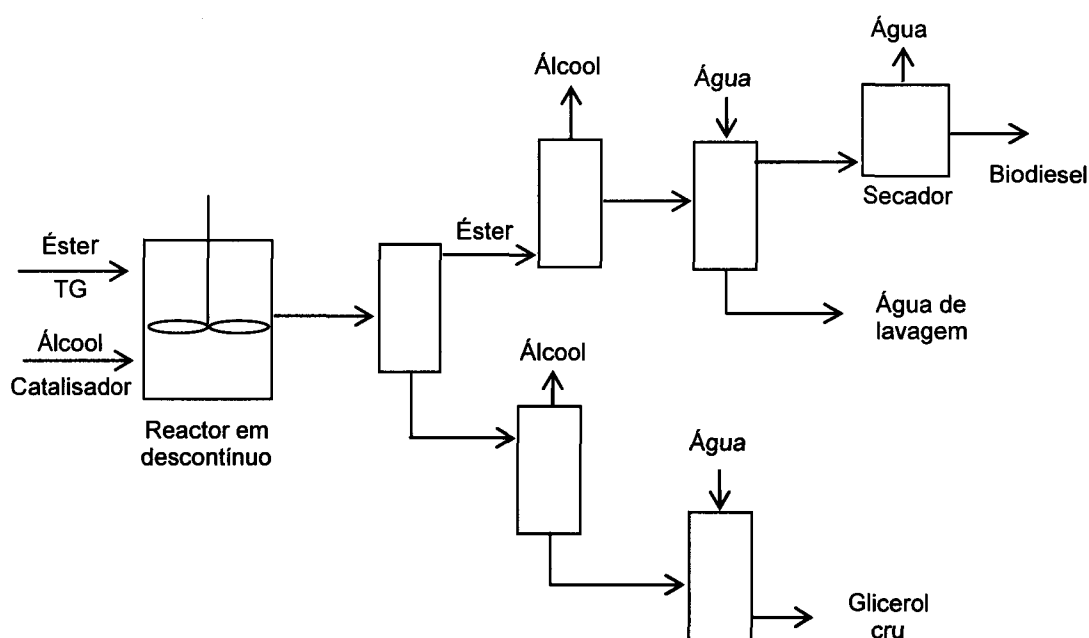


Figura 11: Processo de reacção em descontinuo

Para as *yellow greases* e gorduras animais, o sistema sofre ligeiras alterações com a adição de um reactor para esterificação ácida e armazenamento de um catalisador ácido. A matéria-prima é às vezes seca (abaixo dos 0.4% de água) e filtrada antes de ser inserida no tanque de esterificação ácida. A mistura de ácido sulfúrico e metanol é adicionado ao sistema que é depois agitado. As temperaturas utilizadas

são similares às utilizadas na transesterificação e algumas vezes o sistema é pressurizado ou é adicionado um co-solvente. Não é produzido glicerol. Se for utilizado um tratamento ácido em dois passos, a agitação é suspensa até se formar a fase do metanol que é depois removida. O novo metanol e o ácido sulfúrico são adicionados sendo cessada depois a agitação (Gerpen *et al*, 2004).

Assim que a conversão dos ácidos gordos em metilésteres atinge o equilíbrio, a mistura de metanol/água/ácido é removida por decantação ou através de uma centrifugadora. A mistura que resta é neutralizada ou enviada directamente para transesterificação onde será neutralizada através do uso de excesso de catalisador básico. Quaisquer vestígios de ácidos gordos livres serão convertidos em sabão na fase da transesterificação que decorre como já foi descrito atrás.

### 2.6.2.2 Processo em Contínuo

Uma das variações ao processo descontínuo é a utilização de reactores contínuos em série com agitação (CSTRs) (Assman *et al*, 1996).

O CSTR pode variar no volume de modo a permitir um tempo de residência maior no CSTR 1 conseguindo-se dessa forma uma maior extensão da reacção. Após o produto inicial, glicerol, ser decantado, a reacção no CSTR 2 é um pouco mais rápida, normalmente com taxas de conclusão da ordem dos 98%.

Um elemento essencial no design do CSTR tem a ver com o agitador que deve assegurar que a composição ao longo do reactor seja constante. Este facto tem o efeito de aumentar a dispersão do glicerol na fase do éster. O resultado é o aumento do tempo requerido para a fase de separação.

Existem inúmeros processos que utilizam mistura intensiva, desde bombas a agitadores estacionários, de modo a iniciarem a reacção de esterificação. Em vez de se esperar pela reacção no tanque agitador, o reactor é tubular. A mistura da reacção move-se através deste tipo de reactor em ligação contínua, com uma pequena mistura na direcção axial. Este tipo de reactor, designado de reactor *plug-flow* (PFR), comporta-se como se se tratasse de uma cadeia pequena de CSTR's unidos.

O resultado é um sistema contínuo que requer um tempo de residência um pouco mais curto, 6 a 10 minutos, para se dar a reacção próxima da conclusão. O PFR pode ser efectuado, como se exemplifica, de modo a permitir a decantação do glicerol. Este tipo de reactor é frequentemente utilizado a temperatura e pressão elevadas de modo a aumentar a taxa de reacção. O sistema PFR é ilustrado na Figura 12.

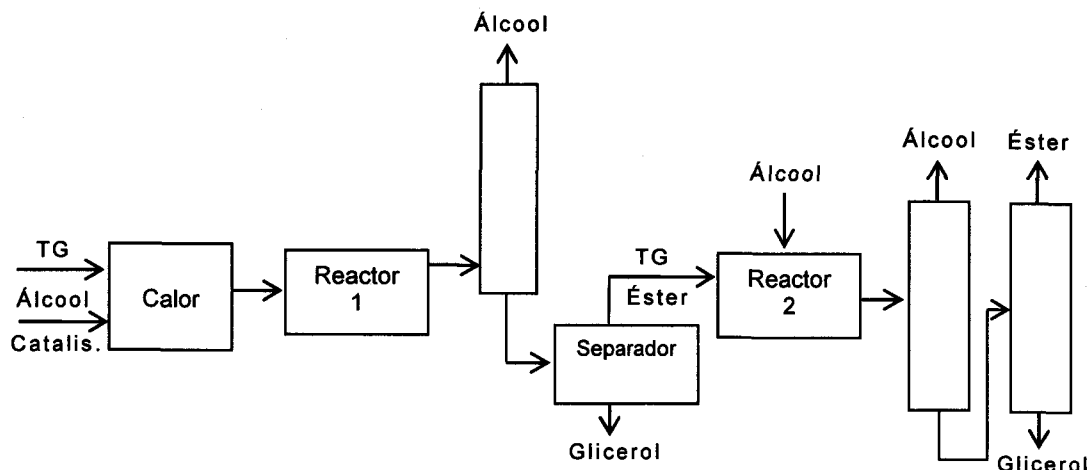


Figura 12: Sistema *Plug Flow*

### 2.6.2.3 Sistemas de ácidos gordos livres elevados

Num sistema de catálise básica, as matérias-primas com teores elevados de ácidos gordos vão reagir com o catalisador e formar sabão.

A quantidade máxima de ácidos gordos livres aceitável num sistema de catálise básica é menos de 2%, preferencialmente menos de 1%. Algumas aproximações para utilizar matérias-primas com alto teor de ácidos gordos livres utilizam este conceito para refinar os ácidos gordos livres fora do alimentador de eliminação ou em tratamentos separados numa unidade de esterificação ácida. A soda cáustica é adicionada à matéria-prima e o sabão resultante é retirado através de uma centrifugadora.

Alguns triglicéridos são perdidos durante o processo de retirada do sabão. Pode-se adicionar ácido à mistura de sabão, de modo a recolher os ácidos gordos e os óleos perdidos, num reactor de separação. Os óleos refinados são secos e enviados para uma unidade de transesterificação para um processo adicional. Melhor do que desperdiçar os ácidos gordos livres removidos deste modo, é transformá-los em metiléster através de um processo de esterificação (Mittelbach *et al.*, 1998). Como descrito anteriormente, os processos em catálise ácida pode ser utilizados para a esterificação directa dos ácidos gordos livres em matérias-primas com teores elevados destes. Matérias-primas mais baratas, tais como sebo ou *yellow grease*, têm caracteristicamente teores de ácidos gordos livres muito elevados, normalmente da ordem dos 15%, podendo alguns lotes exceder este valor.

A esterificação ácida directa dos ácidos gordos livres requer uma remoção da água durante a reacção de modo a que esta não se extinga prematuramente. Além disso, é necessário uma proporção maior de álcool para os ácidos gordos livres, normalmente entre 20:1 e 40:1. A esterificação ácida directa pode também necessitar de maiores quantidades de catalisador ácido dependendo do processo utilizado.

A reacção de esterificação dos ácidos gordos livres com o metanol produz como subproduto, água que deve ser removida. Contudo, a mistura resultante do éster e dos triglicéridos, pode ser utilizada directamente num sistema convencional de catálise básica. A água pode ser removida por vaporização, decantação ou por centrifugação como uma mistura de metanol-água. Um sistema de fluxo contínuo em contra-corrente eliminará a água com o metanol ácido existente.

Uma aproximação para o sistema de catálise ácida é utilizar o ácido fosfórico como catalisador inicial, neutralizar com excesso de KOH para o passo básico e depois voltar a neutralizar com ácido fosfórico perto da conclusão. O fosfato de potássio insolúvel é recolhido, lavado e seco para ser utilizado como fertilizante. A figura 18 mostra um processo de esterificação directa em catálise ácida.

Uma outra alternativa de utilização de matérias-primas com alto teor de ácidos gordos livres, é através da utilização de um catalisador básico de modo a formar deliberadamente sabão a partir dos ácidos gordos livres. O sabão é recolhido, o óleo é seco, e é depois reencaminhado para um sistema convencional de catálise básica. Esta estratégia pode conduzir-nos num falso sentido económico. Se o sabão produzido for descartado, o preço efectivo da matéria-prima irá aumentar na proporção inversa à percentagem do restante óleo. O sabão deve, contudo, ser convertido em esteres através de uma reacção de catálise ácida. O problema desta técnica é que o sistema com sabão contém uma grande quantidade de água que tem de ser removida para que os esteres produzidos cumpram as normas do biodiesel. O processo de produção do sabão é apresentado na Figura 13.

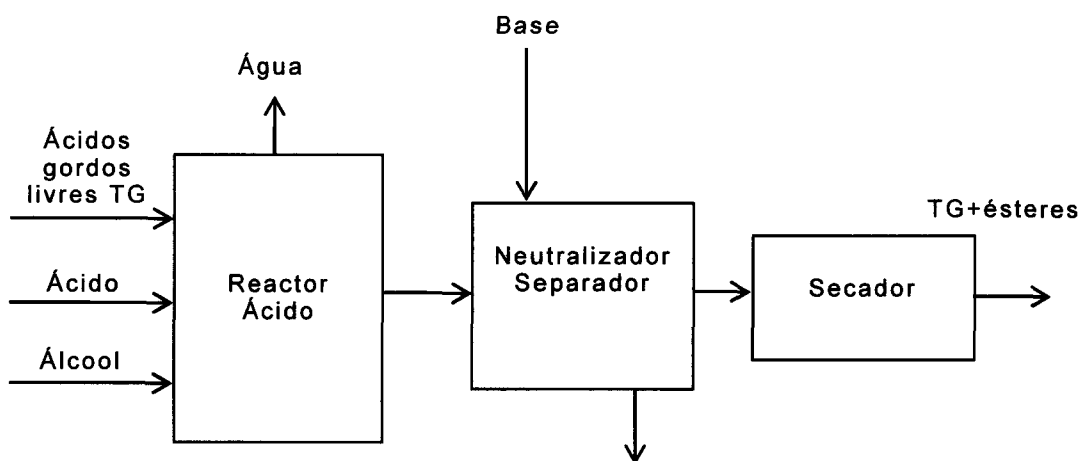


Figura 13: Processo de esterificação directa em catálise ácida

Um procedimento alternativo para processar matéria-prima com altos teores de ácidos gordos livres é através da hidrólise da matéria-prima em ácidos gordos livres puros e glicerina. Este processo é normalmente efectuado num reactor em contra corrente utilizando ácido sulfúrico/sulfónico e vapor. Os produtos são ácidos gordos

livres puros e glicerina. Quaisquer contaminantes provenientes da matéria-prima ficaram retidos na glicerina e alguns puderam também ser eliminados através da água de lavagem. Alguns contaminantes permanecem nos ácidos gordos livres e podem ser removidos ou não, dependendo do processo utilizado e das especificações dos produtos. Os ácidos gordos livres puros são depois esterificados em catálise ácida num outro reactor em contra corrente de modo a serem transformados em metilésteres. Os metilésteres são depois neutralizados e secos. O rendimento pode exceder os 99%. É necessário que o equipamento seja resistente aos ácidos, contudo este custo é compensado pela possibilidade de se poderem utilizar matérias-primas de baixo custo.

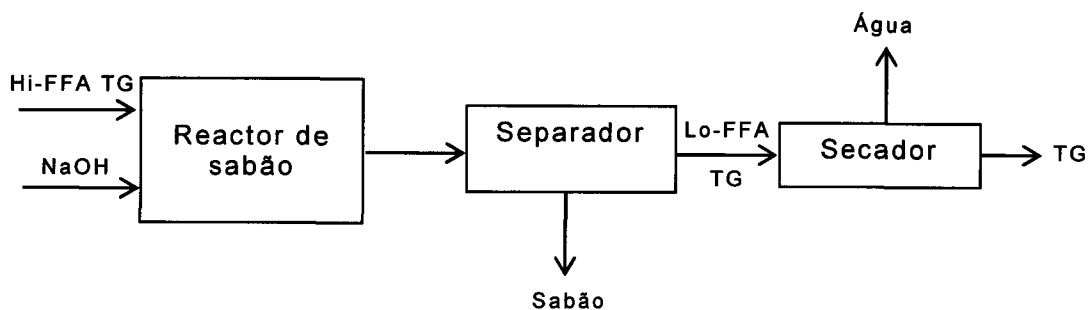


Figura 14: Preparação de sabão a partir de matéria-prima com elevado teor de ácidos gordos livres

Uma variação em sistemas de catálise básica que resolve o problema dos ácidos gordos livres é a utilização de leitos fixos, bases insolúveis. Um exemplo deste tipo de sistema, utilizando carbonato de cálcio como catalisador, foi demonstrado à escala piloto. O processo está representado na Figura 15.

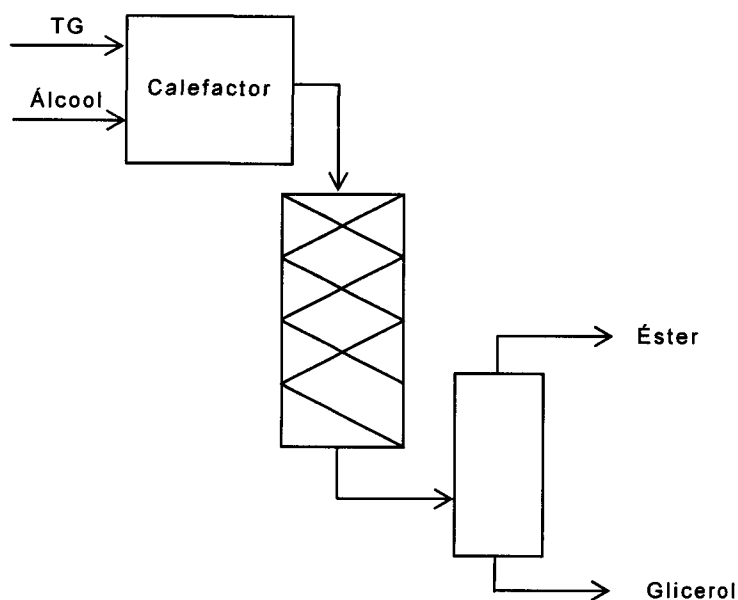


Figura 15: Sistema de reactor em catálise básica, leito-fixado



#### 2.6.2.4 Sistemas sem catalisador – Processo Biox

Os cosolventes são designados para superar o problema do tempo de reacção bastante longo que é causado pela extrema baixa solubilidade do álcool na fase dos triglicéridos. Uma alternativa que está próxima de ser comercializada é o processo Biox. Este processo usa um co-solvente, o tetrahydrofurano (THF), para solubilizar o metanol. O resultado é uma reacção mais rápida, na ordem dos 5-10 minutos, e sem resíduos de catalisador nem no éster nem na fase do glicerol. O co-solvente THF é escolhido, em parte, devido ao seu ponto de ebulição ser bastante próximo do metanol. Depois da reacção ser completada, o excesso de metanol e o tetrahydrofurano são recuperados num único passo. Este sistema requer uma temperatura de operação, algo mais baixa, na ordem dos 30 °C. Outros co-solventes estão a ser estudados, como é o caso do metil-tert-butil-éster (MTBE) ((Zhou *et al.*, 2003); (Boocock *et al.*, 2001); (Boocock *et al.*, 1998)).

A separação de fases éster-glicerol é limpa e os produtos finais são catalisador e água. O volume do equipamento tem de ser maior para as mesmas quantidades de produto final devido ao volume adicional de co-solvente. O processo Biox é representado na Figura 16. Os cosolvente considerados perigosos e/ou tóxicos requerem um equipamento a prova de escape, incluindo no sistema de recuperação do metanol/cosolvente. As emissões são firmemente controladas e o cosolvente tem de ser completamente removido da glicerina e do biodiesel.

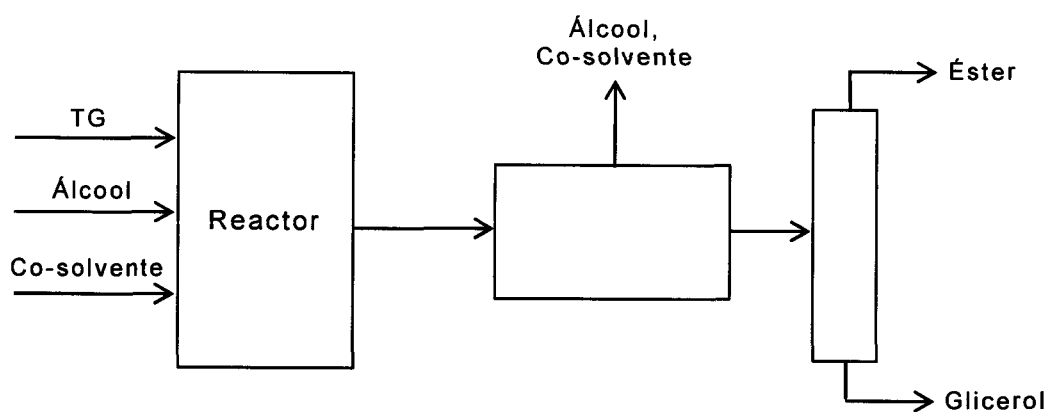


Figura 16: Processo Biox

### 2.6.2.5 Sistemas sem catalisador – Processo supercrítico

Quando um fluido ou um gás são submetidos a uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, ocorrem uma série de propriedades inusuais. Deixa de existir uma fase líquida e uma fase gasosa para dar lugar a uma única fase fluida. Os solventes contêm um grupo hidroxilo (OH), tal como a água e os álcoois primários, assumindo características de super-ácido.

Uma aproximação dos sistemas sem catalisador é a utilização de um rácio elevado de álcool:óleo (42:1). Em condições supercríticas (350 a 400°C e > 80 atm ou 1200 psi) a reacção completa-se em cerca de 4 minutos ((Kusdiana *et al*, 2001); (Saka *et al*, 2001)). Os custos de investimento e operacionais são mais elevados, e o consumo energético maior.

Um exemplo aliciante do processo, foi demonstrado no Japão, onde os óleos num excesso muito elevado de metanol foram submetidos a temperatura e pressão muito elevadas durante um curto período de tempo. O resultado é uma reacção de formação de ésteres e glicerol extremamente rápida (3 a 5 minutos). A reacção deve ser terminada rapidamente para que os produtos não se decomponham. O reactor utilizado até à data tem a capacidade de 5 ml e forma cilíndrica banhado em metal fundido e arrefecido em água.

Por um lado os resultados são bastantes interessantes, mas por outro será bastante difícil um processo deste género passar para uma escala industrial. A Figura 17 ilustra o processo.

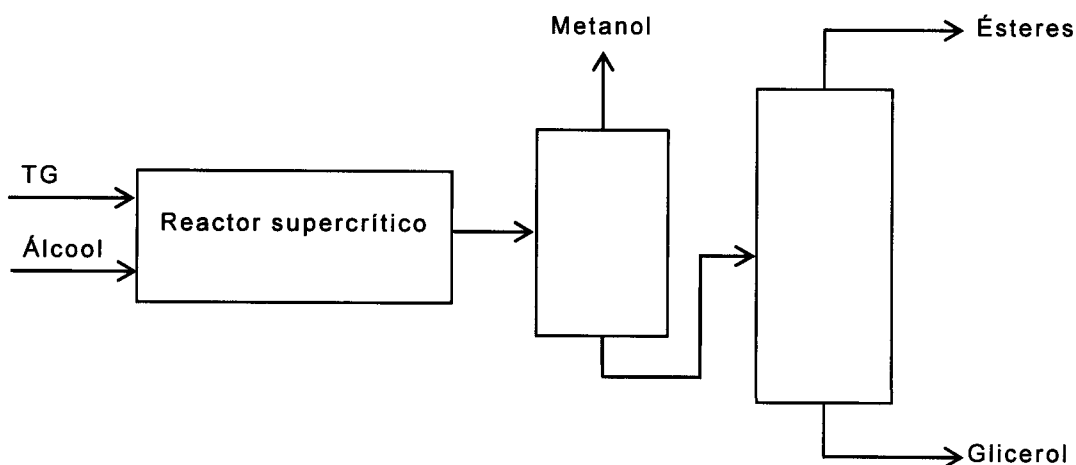


Figura 17: Processo de esterificação supercrítico

### **2.6.2.6 Processo de transesterificação com utilização de irradiação de microondas**

Saifuddin e Chua estudaram o processo de transesterificação de óleos alimentares usados, utilizando irradiação de microondas.

Os óleos alimentares usados foram transformados com sucesso utilizando esta técnica que oferece uma alternativa mais rápida e segura do que o processo usual. A utilização de microondas na reacção estabelece claramente um realce nas taxas de reacção, o que traz grandes poupanças de tempo e de custos ((Pineiro-Avila *et al.*, 1998);(Chemat *et al.*, 2001); (Laurent *et al.*, 1992)).

## **2.7 A utilização de biodiesel como combustível**

O termo biodiesel é definido no Decreto-Lei n.º 62/2006 de 21 de Março como um "éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível".

A utilização de biodiesel ou de misturas deste com diesel fóssil apresentam as seguintes características:((Sheehan *et al.*, 1998);(BiodieselBoard, 2004); (Lima, 2004); (Schwab *et al.*, 1987); (Graille *et al.*, 1985); (Filip *et al.*, 1992); (Mittelbach *et al.*, 1988); (Staat *et al.*, 1993); (Zaher *et al.*, 1990); (Graboski *et al.*, 2003); (Scharmer *et al.*, 2001);(Internacional Energy Agency (2004)))

- Redução das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). As plantas capturam todo o CO<sub>2</sub> emitido pela queima do biodiesel e separam o CO<sub>2</sub> em Carbono e Oxigênio, neutralizando suas emissões.
- Redução das emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), uma vez que o biodiesel é um combustível que não apresenta enxofre;
- Reduções significativas nas emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's)
- Aumento nas emissões de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) e de monóxido de carbono (CO)
- Redução nas emissões de aldeídos, compensadas pelo aumento da emissão de acroleína.
- Redução das emissões de partículas

Tabela 5: Vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel ((Gerpen *et al*, 2004) (BiodieselBoard, 2004) (Lima, 2004) (Costa *et al*, 1999) (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l' Energie, 1998); (Chang and Van Gerpen, 1997); (Schumacher and Van Gerpen, 1996); (Schmidt and Van Gerpen, 1996); (Zhang and Van Gerpen, 1996); (Chang *et al.*, 1996); (Sharp, 1998); (Graboski and McCormick, 1998);(Camps *et al*,2002);( Internacional Energy Agency (2004)).

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pode ser utilizado directamente em motores diesel de injeção directa, sem necessidade de grandes adaptações do motor</li> <li>• O desempenho dos motores não regista diferenças significativas na utilização de biodiesel em relação ao diesel fóssil</li> <li>• O biodiesel é mais seguro do que os combustíveis fósseis como o diesel e o gás natural</li> <li>• Contribui para a diminuição das emissões de gases com efeito de estufa</li> <li>• Os gases provenientes da combustão não contêm SO<sub>x</sub>, principais causadores das chuvas ácidas</li> <li>• Redução na emissão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos</li> <li>• Diminui a dependência do país na importação do petróleo</li> <li>• Permite a valorização de sub-produtos de actividades agro-industriais e de resíduos oriundos da restauração.</li> <li>• Pequenas e médias unidades de produção de biodiesel, podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima existente em cada local.</li> <li>• Possibilidade de utilização dos créditos de carbono vinculados ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo decorrentes do Protocolo de Quioto</li> <li>• A redução das emissões com o uso de biodiesel representa significativa melhoria para a saúde pública.</li> <li>• O biodiesel pode fortalecer o agro – negócio e promover o crescimento rural sustentado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Custos elevados de produção do biodiesel tornam-no pouco competitivo a menos que existam incentivos fiscais</li> <li>• Abaixo dos 0° C podem existir problemas de passagem do biodiesel do depósito para o motor</li> <li>• Pode causar a dissolução da pintura sendo necessário utilizar tintas resistentes</li> <li>• Provoca a corrosão dos componentes de borracha</li> <li>• Pode também dissolver ou plastificar o asfalto</li> <li>• Aumento nas emissões de aldeídos e de NO<sub>x</sub></li> <li>• Os grandes volumes de glicerina previstos (subproduto) só poderão ter mercado a preços muito inferiores aos actuais; todo o mercado de óleo-químicos poderá ser afectado. Não há uma visão clara sobre os possíveis impactos potenciais desta oferta de glicerina.</li> </ul>

### **2.7.1 Propriedades e especificações do biodiesel**

Em função da importância do biodiesel e da futura regulamentação para a sua utilização no país, o estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel é um factor primordial para a sua adopção ser bem sucedida.

A especificação do biodiesel destina-se a garantir a sua qualidade e é um pressuposto para se ter um produto adequado à sua utilização.

Assegurar um combustível de qualidade sob qualquer situação, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente são os pontos principais na preocupação com as especificações do biodiesel.

Em 1991 foi criado um grupo de trabalho com o Instituto Austriaco de Estandardização e daí nasceu a primeira norma de especificações do biodiesel, designada por ON C 1190 para metil éster de canola (RME).

Em Julho de 1997 seguiu-se-lhe a norma ON C 1191 para metil ésteres de ácidos gordos livres (FAME). Esta sofisticada norma foi a primeira a definir a qualidade do combustível como produto final e não a partir das matérias-primas de que era produzido.

Mais tarde na Alemanha, em 1997, foi publicada a norma DIN E 51606, que abrange RME e FAME e outras normas foram estabelecidas em países como França, Itália, Suécia e Estados Unidos. A mais recente norma é a EN 14214 publicada em 2003 e válida para toda a Europa (AUSTRIAN BIOFUELS INSTITUTE).

O projecto de Norma Europeia, prEN14214, estabelece os limites impostos para as propriedades do biodiesel. Para ser aceite como combustível, o biodiesel deve cumprir todas as especificações impostas pelo projecto de Norma. Os valores das propriedades especificadas são apresentados no anexo I, juntamente com normas de outros países.

A Tabela 6 compara alguns parâmetros do projecto de Norma Europeia, prEN14214 com alguns valores típicos de metil ésteres produzidos a partir de óleos alimentares usados.

Tabela 6: Valores típicos de metil – ésteres de OAU para alguns parâmetros da EN14214 (Mittelbach *et al*, 1993)

Parâmetros [unidade]	Especificações EN14214	Valores típicos de metil – ésteres de OAU
Densidade a 15°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0.86-0.9	0.88
Viscosidade a 20°C [mm <sup>2</sup> /s]		7.55
Flash Point [C°]	> 101	110
Resíduo de carbono [% m/m]	<0.03	0.01
Cinzas de sulfato [% m/m]	0.02	0.008
Número de cetano	>51	49
Número de neutralização [mg KOH/g]		0.65
Metanol [% m/m]	<0.2	0.10
Glicerol livre [% m/m]	<0.02	0.018
Glicerol total [% m/m]	<0.25	0.22

## 2.8 Sistemas de Recolha dos Óleos Alimentares Usados

Pretende-se neste capítulo referenciar algumas experiências a nível internacional e nacional sobre eventuais soluções a introduzir no caso de estudo do presente trabalho. As soluções identificadas não são exaustivas e não constituem efectivas soluções para o caso estudo específico, sendo antes o resultado de experiências – piloto testadas localmente.

### 2.8.1 Experiência Internacional

De seguida faz-se uma apresentação sumária de alguns projectos identificados a nível internacional. Vale a pena destacar que a introdução deste tipo de recolha e valorização de óleos alimentares usados a nível local se encontra ainda numa fase inicial, com poucos resultados práticos (IPA, 2004). Sendo que na sua maior se orientam para o sector HORECA, pois é neste que a recolha se mostra mais facilitada. Verifica-se também que em todos os sistemas e soluções identificadas, a participação e colaboração dos órgãos da Administração Local parece constituir um elemento importante.

## Badajoz (Mérida), Espanha

A ROGRASA é uma empresa constituída por uma Unidade de Tratamento, Reciclagem e Valorização de Óleos Alimentares Usados, localizada em Mérida / Espanha, que presta serviços de recolha de óleos alimentares usados (apoiado pelas Câmaras Municipais) nos municípios, nas unidades de hotelaria em geral, restaurantes, hospitais, residências, colégios, estabelecimentos militares, *catering*, de uma forma individual e por contracto de prestação de serviços com os munícipes. O serviço de recolha realiza-se de uma forma regular, com uma frequência semanal ou quinzenal, através de recipientes com uma capacidade de cerca de 50 kg, fornecidos pela empresa e cedidos pela Direcção Geral do Meio Ambiente.

Sempre que se processa a operação de recolha destes resíduos, por cada contentor cheio é fornecido ao produtor deste tipo de resíduos um contentor vazio com cerca de 50 kg.

Este projecto engloba igualmente a disponibilização de uma linha telefónica para serviços especiais e pontuais de recolha.

A Figura 18 ilustra como se processa a operação de recolha na empresa:

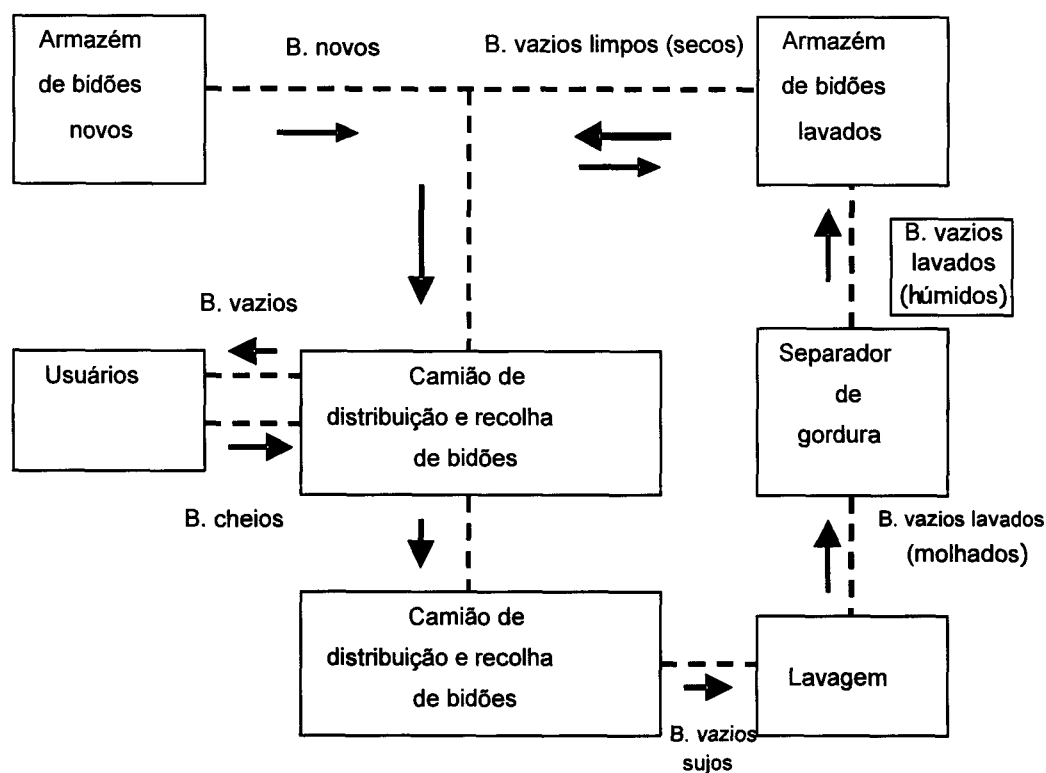


Figura 18: Esquema de recolha de OAU

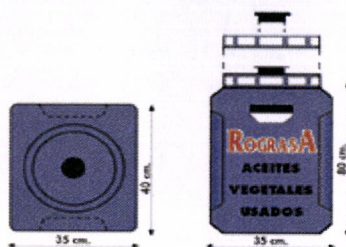


Figura 19: Pormenor do contentor utilizado na recolha (Rograsa, 2005)

Depois de recolhidos, estes óleos são conduzidos e transportados para uma instalação de armazenamento e reciclagem, onde serão tratados e valorizados.

Na recepção dos resíduos são recolhidas amostras para serem analisadas as características gerais e o grau de contaminação dos óleos usados, sendo posteriormente depositados numa cisterna com uma capacidade de 18 m<sup>3</sup>. Os resíduos nela contidos são pré-aquecidos, através de uma serpentina, até aos 80° C, sendo simultaneamente decantados. O filtrado é posteriormente encaminhado para decantadores cónicos com serpentinas de água quentes onde se atingem temperaturas de aproximadamente 90° C, para que seja efectuada a sua decantação e desumidificação. Seguidamente, é transferido para outro decantador para ser homogeneizado e estabilizado com antioxidantes. O processo de tratamento é finalizado com a trasfega, segundo a sua classificação (acidez e índice de peróxidos), para tanques de armazenamento.

Os óleos tratados são depois encaminhados para a indústria química, energética, produção de combustíveis biodegradáveis, produção de lubrificantes, ceras, sabões, etc.

Um aspecto interessante a realçar neste sistema é o de que ele abrange igualmente os óleos alimentares usados produzidos no sector doméstico, já que é efectuada recolha em condomínios habitacionais.

### **Cidades da Andaluzia (Jerez de la Frontera, Almeria, Huelva e Sevilha), Espanha**

Nas cidades de Jerez de la Frontera, Almeria, Huelva e Sevilha, existem sistemas de recolha de óleos usados que passam pela implementação das seguintes práticas:

- Recolha porta a porta gratuita de óleos alimentares em estabelecimentos de restauração e de hotelaria, para posterior tratamento numa instalação própria, situada em Linares;
- Recolha em recipiente de cerca de 5 litros que é encaminhado para particulares para fabricação artesanal de sabão e que posteriormente é enviado para países em vias de desenvolvimento;



- Instalação de depósitos em locais de fácil acessibilidade para os potenciais usuários;
- Recolha diária e gratuita através de itinerários programados em estabelecimentos hoteleiros.

## Ayuntamiento de Gijón, Espanha

Em Gijón está em curso um projecto que pretende consciencializar os cidadãos para a importância da reciclagem dos óleos alimentares usados. Este projecto conta com a colaboração de algumas médias e grandes superfícies da cidade, onde são colocados contentores para a recolha dos óleos usados.

Pretende-se valorizar estes óleos após um adequado sistema de tratamento, constituído por operações de filtração, decantação e centrifugação, podendo posteriormente após tratamentos adequados serem incorporados na produção de fertilizantes ou na produção de combustível alternativo (biodiesel).

## La Rioja, Espanha

Nesta cidade iniciou-se, a título experimental, a recolha selectiva de óleos alimentares domésticos usados, em contentores específicos colocados estrategicamente em centros comerciais e mercados.

O tipo de contentores utilizados é apresentado na figura seguinte.



Figura 20: Exemplo de um contentor para a recolha de óleos alimentares usados domésticos

De seguida são apresentados alguns resultados desta experiência:

Tabela 7: Recolha de OAU na Comunidade Autónoma de La Rioja (Dirección General de Calidad Ambiental)

Ano	1999	2000	2001	2002
Toneladas	65	123	148	256

O óleo recolhido é utilizado, após tratamento, como matéria-prima para várias indústrias, como por exemplo na indústria Química (para o fabrico de lubrificantes, ceras, tintas e vernizes), e energética, podendo também ser usado como fertilizante.

### **Universidade de Granada, Espanha**

Em Março de 2002, a Universidade de Granada estabeleceu um acordo com associação de AVALON que trabalha com ex - toxicodependentes e doentes com sida, para que os seus membros retirem os óleos usados das cafetarias e refeitórios da universidade. Este óleo é posteriormente usado no fabrico do biodiesel.

Foram também estabelecidos pontos de recolha em vários locais da universidade, para que qualquer aluno e funcionário da mesma, possa depositar também o óleo usado das suas casas.

### **Cidade de Graz, Áustria**

A cidade de Graz possui um sistema de recolha de óleos alimentares usados em restaurantes e estabelecimentos hoteleiros, para que os mesmos sejam valorizados como biodiesel.

Este tipo de iniciativa inseriu-se num programa ambiental, designado por "ÖKOSTADT 2000", o qual teve em vista a adopção de estratégias e medidas necessárias a implementar um sistema que permitisse garantir um desenvolvimento sustentável da cidade. O projecto designado por "ECODIESEL - *collection of used edible oil in gastronomy*", promove a recolha grátis de óleos alimentares usados nos hotéis e restaurantes e posteriormente encaminha-os para serem processados e transformados em biodiesel, que é utilizado nos veículos de transportes públicos, apresentando várias vantagens entre as quais se pode destacar a reduzida quantidade de emissões de gases tóxicos.

O sistema de recolha é realizado por uma organização sem fins lucrativos, a "ÖKOSERVICE GmbH", e é efectuada em recipientes de 20 litros, que são substituídos por recipientes limpos e vazios sempre que se procede à recolha destes. Posteriormente, o óleo alimentar usado (depois de recolhido) é temporariamente armazenado e depositado num tanque com uma capacidade de 5.000 litros sendo em seguida encaminhado para processamento e valorização. A Figura 21 exemplifica o sistema descrito.

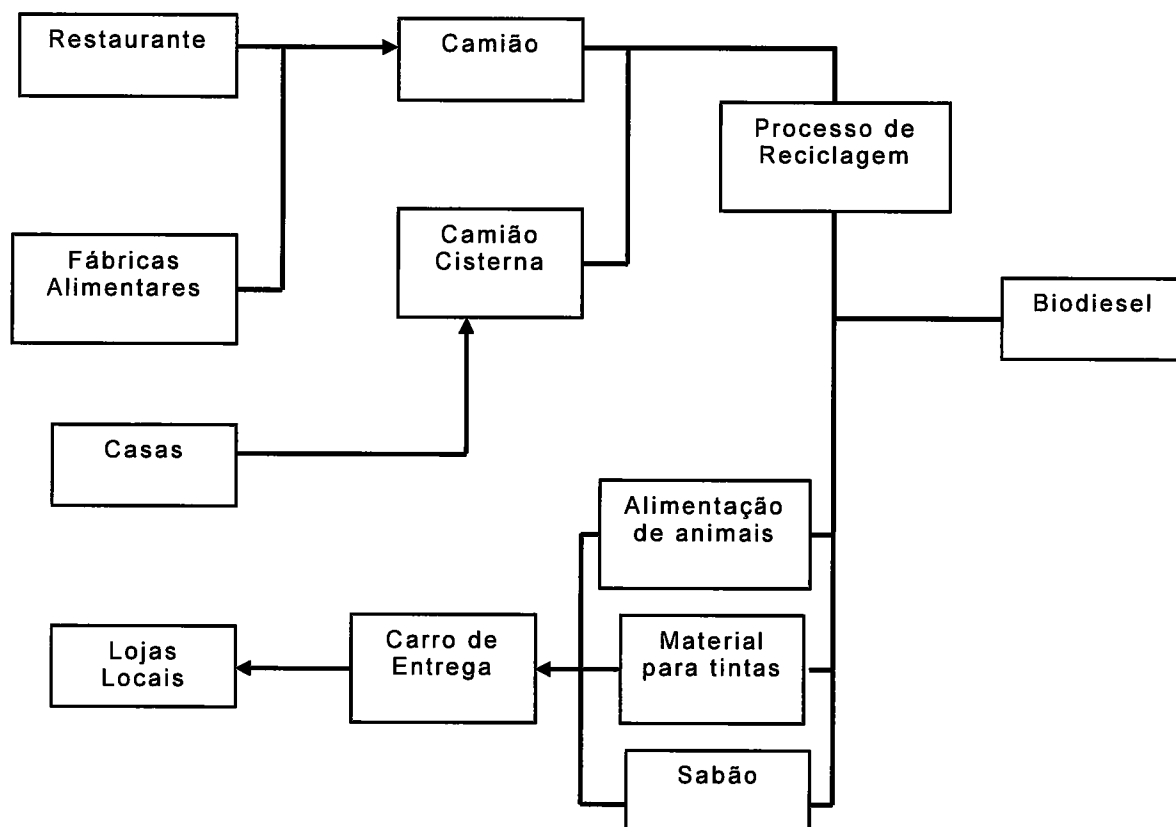


Figura 21: Esquema de Recolha e Valorização de Óleos Alimentares Usados na cidade de Graz – Áustria

Na sequência da experiência de Graz, o “*Austrian Biofuels Institute*” tem vindo a apoiar experiências piloto de pequena dimensão, nomeadamente através de projectos submetidos a propostas de financiamento comunitário (no quadro da Iniciativa ALTENER 2), nomeadamente nas regiões alpinas do Tirol, da Catalunha, da Grande Canária, de Creta e de Chipre. Estas propostas piloto visam manter a mesma filosofia: recolha de óleos alimentares usados em estabelecimentos do canal HORECA e sua valorização com a produção de biodiesel.

### **Cidade de Bloomington, Estado de Indiana, Estados Unidos**

A cidade de Bloomington, no Indiana, Estados Unidos da América, possui um sistema de gestão deste tipo de resíduos, o qual se destina apenas a restaurantes, escolas, hospitais e estabelecimentos de grande dimensão. Trata-se de um sistema obrigatório para estas entidades.

De acordo com tal sistema, os pequenos restaurantes possuem um equipamento de deposição adequado a este tipo de resíduos, facilitando assim a sua recolha e encaminhamento para solução final adequada (no caso, a autoridade local fornece uma lista de retomadores deste tipo de resíduo). Por outro lado, os grandes estabelecimentos (restaurantes, cantinas, escolas, hospitais, etc.) são equipados

com um depósito de grande dimensão (cerca de 2 m<sup>3</sup>). As quantidades produzidas são igualmente recolhidas e encaminhadas, conforme anteriormente descrito.

Complementarmente, apresenta-se abaixo um quadro com informação fornecida pelo Instituto dos Resíduos (INR), sobre um levantamento efectuado de soluções presentes em alguns Estados-Membros da União Europeia relativamente à gestão de óleos alimentares (Junho 2003).

Verifica-se que as experiências a nível local descritas anteriormente são muito similares ao que se faz a nível comunitário em alguns países como a Holanda, Itália, Bélgica e Áustria.

Tabela 8: Resumo de algumas soluções identificadas a nível internacional

<b>Países</b>	<b>Tipo de Recolha</b>	<b>Locais de Recolha</b>	<b>Entidade responsável pela recolha</b>
<b>Estados Unidos da América</b>			
São Francisco	Porta-a-porta	Restaurantes	Câmaras, Entidades privadas
Bloomington, Estado de Indiana		Restaurantes, Cantinas, Escolas, Hospitais	A autoridade local fornece uma lista de retomadores
<b>Áustria</b>			
Cidade de Graz	Porta-a-porta	Restaurantes, Unidades de Hotelaria	Organização sem fins lucrativos
<b>Espanha</b>			
Badajoz (Mérida)	Porta-a-porta	Municípios, Condomínios habitacionais, Unidades de Hotelaria, Restaurantes, Serviços de Catering, Hospitais, Colégios, Estabelecimentos Militares	Câmaras, Entidades privadas
Cidades de Andaluzia (Jerez de la Frontera, Almeria, Huelva, Sevilha)	Porta-a-porta	Estabelecimentos de Restauração, Unidades de Hotelaria	
Gijón, La Rioja	Instalação de depósitos em locais de fácil acessibilidade	Centros Comerciais, Mercados	
Granada		Cafetarias e Refeitórios (Universidade)	Acordo entre a Universidade e uma Associação de ex-toxicodependentes e doentes com sida

Tabela 9: Levantamento a nível comunitário da Gestão de Óleos Alimentares Usados (INR, 2004)

País	Legislação	Recolha	Dados estatísticos	Destino final	Observações
Austria	Recolha selectiva obrigatória; foram publicadas as directrizes relativas a este fluxo no Plano de Gestão de Resíduos de 2001.	Recolha selectiva desde os anos 80; organizada a nível regional pelos produtores em associação com a Associação de Gestão de Resíduos local; contentores normalizados (3 – 5 litros).	Dados de um estudo de 2000: 41 000 t recolhidas no ano 2000 (2000 t da indústria = 100%, 15 000 t da restauração = 80 % e 24 000 t do sector doméstico = 5 – 10 %	Utilização na produção de biodiesel com extracção de glicerina, na saponificação e na produção de lubrificantes.	Contribuição financeira aplicada nos recolhedores de óleos alimentares usados em não particulares.
Bélgica	É prevista a entrada em vigor de nova legislação nesta área	No caso do sector doméstico têm a recolha organizada em ecocentros que incluem este fluxo e porta-a-porta (na maioria dos casos sem custos para o produtor). No sector da restauração, a recolha é levada a cabo pelas empresas privadas, com custos.	Apresenta valores estimados. Prevê-se que a situação se altere aquando da publicação de nova legislação.	Geralmente exportados para produção de biodiesel ou outros. Existe uma empresa flamenga interessada na produção de biodiesel a partir dos óleos alimentares usados.	É prevista a implementação de um ecovalor, baseado na responsabilidade do produtor, sendo que esse valor recairá indirectamente no consumidor do óleo novo.
Itália	Abrange a recolha dos grandes utilizadores de óleos, tais como os restaurantes e similares; os responsáveis devem ter um relatório de input/output dos óleos	Existe um consórcio para a recolha de óleos alimentares usados (CONOE)	Fornecidos pela CONOE	Produção de biodiesel ~10 000 t – 12 000 em 2001/2002	Os recursos financeiros do consórcio CONOE provêm da sua actividade, da gestão patrimonial do fundo do consórcio, das quotas e da contribuição para a reciclagem (ecovalor) a cargo do produtor/ importador do óleo alimentar destinado ao mercado interno, determinado anualmente, para garantir o equilíbrio da gestão do Consórcio.
Holanda	-	Por empresas especializadas	-	Geralmente exportados para produção de biodiesel ou outros	Não desenvolveram ainda políticas ou legislação específicas para este fluxo.

## 2.8.2 Experiência Portuguesa

A introdução de sistemas de recolha e valorização de óleos alimentares usados encontra-se ainda numa fase inicial, não havendo ainda grandes resultados práticos, contudo, tem-se verificado um número crescente de experiências neste sentido. O sector doméstico tem merecido uma atenção especial nas experiências portuguesas, verificando-se que as escolas têm um papel fundamental nas campanhas de sensibilização desenvolvidas nesta área. Tal como nas experiências internacionais a participação e colaboração das autarquias locais parece constituir um elemento importante no sucesso deste tipo de sistemas.

### Câmara Municipal de Ourém

Sensibilizar os mais novos para a importância da recolha de óleos alimentares usados é o objectivo do projecto lançado pela Câmara de Ourém, em parceria com a empresa Óleotorres, junto da população escolar do ensino pré-escolar e 1º ciclo do concelho.

Cada uma das crianças que participar no projecto terá direito a um cartão. Por cada litro de óleo reciclado, recebe um autocolante do Titas, uma batata frita que funciona como mascote da campanha. Quando juntar dez, tem direito a um brinde.

### Câmara Municipal de Nisa

A Câmara Municipal de Nisa, em parceria com a empresa Óleotorres, lançou uma campanha de recolha de óleos alimentares usados, colocando recipientes nos restaurantes, escolas, Centro de Saúde, Centros de Dia, Santas Casas das Misericórdias e no Refeitório Municipal, onde todos os munícipes podem depositar os seus óleos. O óleo é recolhido e depois tratado para fins industriais.



Figura 22: Cartaz da Campanha de Recolha da Câmara Municipal de Nisa

## **Câmara Municipal de Sintra**

A Câmara Municipal de Sintra e a Agência Municipal de Energia de Sintra (AMES) criaram um Programa intitulado “Ciência e Tecnologia: a Energia e o Ambiente” que está a ser implementado este ano lectivo (2004/05) em sete Jardins-de-infância, 16 Escolas do 1º Ciclo, três Escolas EB 2,3 e quatro Secundárias do Concelho, que tem como um dos principais objectivos a valorização energética de óleos vegetais usados.

Integradas neste programa, têm tido lugar nas Escolas do 1º Ciclo e Jardins-de-infância, abrangendo um total de 4000 alunos, sessões de animação pedagógica “Hoje há frango com batatas fritas!”.

As sessões “Hoje há frango com batatas fritas”, orientadas por uma equipa de animadores, decorrem ao longo de uma hora e meia em que as crianças são convidadas a ajudem duas cozinheiras a preparar uma refeição e a resolverem um problema que afecta o ambiente: que fazer ao óleo usado de fritar alimentos?

É entregue um oleão à escola para recolher todo o óleo alimentar usado.

No final da sessão, o João e a Joana, os “Meninos Energéticos do Concelho de Sintra”, duas mascotes que transmitem os valores implícitos neste Programa, são apresentados às crianças, entregando à escola dois painéis, autocolantes e um passaporte pessoal vitalício para cada um dos Amigos do Ambiente (alunos, docentes e auxiliares de acção educativa) que desejem participar na rota dos óleos vegetais usados.

No dia 30 de Setembro de 2005 foi inaugurado, nas instalações da HPEM – Higiene Pública Municipal, localizadas na Avª 25 de Abril, nº 112, em Vila Verde (junto a Terrugem), o primeiro posto de biodiesel de Portugal. Foi também instalada uma rede de “oleões” nas 20 freguesias de Sintra, onde os sintrenses podem depositar o óleo alimentar usado e rejeitado.

## **Câmara Municipal de Seia**

A Câmara Municipal de Seia tem em curso uma campanha de recolha selectiva de óleos alimentares usados. A iniciativa cuja primeira acção foi realizada a 5 de Junho, Dia Mundial do Ambiente, vem juntar-se a outras já em curso, como sejam a recolha de madeiras, colchões, “monos”, vegetais, plásticos, papel e cartão, pilhas, vidro, entulhos e lâmpadas fluorescentes.

Os munícipes do concelho de Seia estão a ser sensibilizados para a separação e armazenamento dos óleos, em garrafas de vidro – onde se inclui o azeite, e a sua entrega posterior no Ecocentro em dias e horas específicas.

## **Universidade Independente - Lisboa**

O projecto "Biocombustíveis" da Universidade Independente (UNI) tem como objectivo a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais usados, contribuindo, assim, para uma diminuição da carga orgânica das águas residuais a substituição de parte dos combustíveis fósseis. O objectivo é com a optimização do produto poder produzir biodiesel a uma escala semi industrial para, que, possa ser utilizado por uma instituição/empresa, ex.: um organismo que tenha uma frota. Para tal, a colaboração de um parceiro 'industrial' é fundamental para que este projecto avance e resulte. Em paralelo vão se desenvolver estudos de modo a que seja feita uma monitorização dos gases de escape e uma comparação do rendimento, vantagens/desvantagens de um motor a funcionar a Biodiesel e a diesel, durante um determinado intervalo de tempo. Para além da obtenção desta energia alternativa, o presente projecto permite também valorizar os óleos alimentares usados, que, depois de utilizados são normalmente despejados nos afluentes, contribuindo, assim, para uma redução significativa da carga orgânica das águas residuais, o que leva a um menor consumo de energia das ETAR's. Este projecto assenta no pressuposto de que os óleos usados passem de lixo a matéria-prima.

## **Câmara Municipal de Coimbra**

A Câmara de Coimbra tem um projecto para converter os óleos alimentares usados - cujo destino não é controlado - em biodiesel, para a frota municipal de autocarros. Misturado com o gasóleo, o biodiesel "representará uma poupança no combustível" gasto pelos autocarros dos Serviços Municipalizados de Transportes Urbanos de Coimbra (SMTUC). Em Coimbra, o projecto que se encontra na autarquia prevê o levantamento da quantidade de desperdícios de óleos alimentares produzidos em cantinas e hospitais, bem como o destino dado a esses resíduos. O sistema de recolha pode também incluir os restos dos óleos utilizados nas habitações, se encaminhados para os estabelecimentos de ensino.

## **Câmara Municipal de Oeiras**

A OEINERGE (Agência Municipal de Energia e Ambiente em Oeiras) e o Departamento de Ambiente e Equipamento da Câmara Municipal de Oeiras (CMO) desenvolveram a primeira fase do projecto de conversão de óleos alimentares usados (OAU) em biodiesel, com o intuito de utilização na frota municipal de Oeiras. O projecto tem uma participação activa do Instituto de Resíduos (INR) e da Associação de Restaurantes e Similares de Portugal (ARESP).

A CMO e a OEINERGE pretendem fomentar a utilização de biodiesel a nível local e a nível dos transportes rodoviários que operam no concelho, incluindo os táxis, demonstrando boas práticas energéticas e ambientais e extrapolando os resultados para uma escala nacional.



Tabela 10: Resumo das principais experiências portuguesas ao nível da recolha e valorização de OAU

Local	Recolha	Abrangência	Unidade de Produção	Destino final	Observações
<b>Ourém</b>	Existe um consórcio para a recolha de óleos alimentares usados (ÓLEOTORRES)	Sector doméstico	ÓLEOTORRES	Produção de biodiesel	-
<b>Nisa</b>	Existe um consórcio para a recolha de óleos alimentares usados (ÓLEOTORRES)	Sector doméstico	Não tem	-	-
<b>Sintra</b>	Existe um consórcio para a recolha de óleos alimentares usados (Space)	Sector doméstico	Space	Produção de biodiesel	Posto de abastecimento de biodiesel
<b>Sela</b>	-	Sector doméstico	-	Produção de biodiesel	-
<b>Uni. Independente</b>	-	-	Escala laboratorial própria	Produção de biodiesel	Estudo de emissões
<b>Coimbra</b>	Existe um consórcio para a recolha de óleos alimentares usados (Revolta)	Sector doméstico	Space	Produção de biodiesel	
<b>Oeiras</b>	Parceria com a OEINERGE	Sector doméstico	-	Produção de biodiesel	Experiência piloto com oleões

## **3 O CASO DE ESTUDO DA ASSOCIAÇÃO DE MUNICÍPIOS ALENTEJANOS PARA A GESTÃO DO AMBIENTE**

---

### **3.1 Caracterização do Sistema – AMALGA**

A Associação de Municípios Alentejanos para a Gestão do Ambiente (AMALGA) é uma estrutura associativa, criada no início de 2001, composta por oito municípios, que tem por objectivo estudar, implementar e gerir diversas áreas do ambiente, nomeadamente os resíduos de várias naturezas.

Em meados de 2004, foi criada a RESIALENTEJO, Tratamento e Valorização de Resíduos, E.I.M., que tem por objecto a gestão e exploração do sistema público de recolha, tratamento e valorização dos resíduos sólidos urbanos na área de influência da AMALGA e acessoriamente, outras actividades da mesma temática.

### **3.2 O Problema dos Óleos Alimentares Usados**

O destino final dos resíduos está a tornar-se um dos problemas mais graves da actualidade. A reciclagem é uma componente da gestão dos resíduos muito atractiva, pois transforma-os em matérias-primas, com diversas vantagens ambientais. Pode contribuir para a economia dos recursos naturais, assim como para o bem-estar da comunidade.

Muitos estabelecimentos comerciais (restaurantes, bares, pastelarias, hotéis) e residências deitam o óleo alimentar usado directamente na rede de esgotos, o que causa o entupimento da mesma, bem como o mau funcionamento das estações de tratamento. Para retirar o óleo e desentupir são utilizados produtos químicos altamente tóxicos, o que acaba por criar uma cadeia nociva. Além de causar danos irreparáveis ao meio ambiente constitui uma prática ilegal punível por lei. A presença de óleos e gorduras na rede de esgoto gera graves problemas de higiene e mau cheiro. O óleo, mais leve que a água, fica à superfície, criando uma barreira que dificulta a entrada de luz e a oxigenação da água, comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática, o Fitoplâncton.

### **3.3 Breve Caracterização Socio-económica dos Concelhos Constituintes da AMALGA**

A caracterização socio-económica que se segue, incidirá nas características dos concelhos que poderão ser significativas na estruturação do Sistema de Gestão de Óleos Alimentares Usados (SGOAU) que se pretende implementar.

Assim, pretende-se com esta abordagem possibilitar a integração nas várias componentes deste sistema de aspectos que potenciem a exequibilidade e operacionalidade do mesmo, com reflexos em taxas de adesão dos produtores que

cresçam consistentemente ao longo do horizonte do projecto. Deste modo focar-se-á as principais características dos sectores económicos com elevadas produções de OAU, designadamente o Sector HORECA.

Os dados populacionais, de densidade e as acessibilidades são indicadores de que tipo de abordagem ao nível da recolha deveremos ter, quanto maior for a dispersão e menor a densidade populacional mais difícil se torna projectar um sistema de recolha.

A estrutura etária, a estrutura da população activa e o nível de instrução da população permite traçar o perfil do nosso público-alvo, o que nos permitirá definir tipos de acções de sensibilização que melhor se adaptem a cada um dos casos.

O turismo na área de abrangência determinará se existem picos de produção de OAU ao longo do ano nos produtores identificados na área, nomeadamente hotéis, restaurantes, entre outros.

### 3.3.1 Características gerais dos concelhos

A Associação dos Municípios Alentejanos para a Gestão do Ambiente (AMALGA) é composta por 8 concelhos, designadamente Almodôvar, Barrancos, Beja, Castro Verde, Mértola, Moura, Ourique e Serpa, estando todos inseridos no Distrito de Beja.

Tabela 11: Características gerais dos concelhos (INE, 2001)

Concelhos	Área (km <sup>2</sup> )	Freguesias	Densidade Pop. (hab. /km <sup>2</sup> )	Pop.Resid. HM	Pop.Resid. HM	Pop.Resid. HM, 1991
Almodôvar	775,4	8	10,1	8145	8266	8999
Barrancos	168,4	1	11,1	1924	1827	2052
Beja	1138,7	18	30,8	35762	36596	35827
Castro Verde	567,3	5	13,4	7603	7391	7762
Mértola	1279,4	9	6,5	8712	8570	9805
Moura	957,7	8	17,1	16590	15929	17549
Ourique	660,1	6	9,0	6199	6078	6597
Serpa	1103,7	7	14,8	16723	16162	17915

Em termos de povoamento, embora com diferenças de estrutura nos 8 concelhos, estes apresentam como traço mais marcante, o elevado grau de dispersão por um número considerável de pequenas povoações. Existe no entanto, a tendência crescente para a concentração populacional nos aglomerados de maior dimensão, correspondendo à atracção exercida pelas sedes de concelho.

### 3.3.2 Demografia

#### População

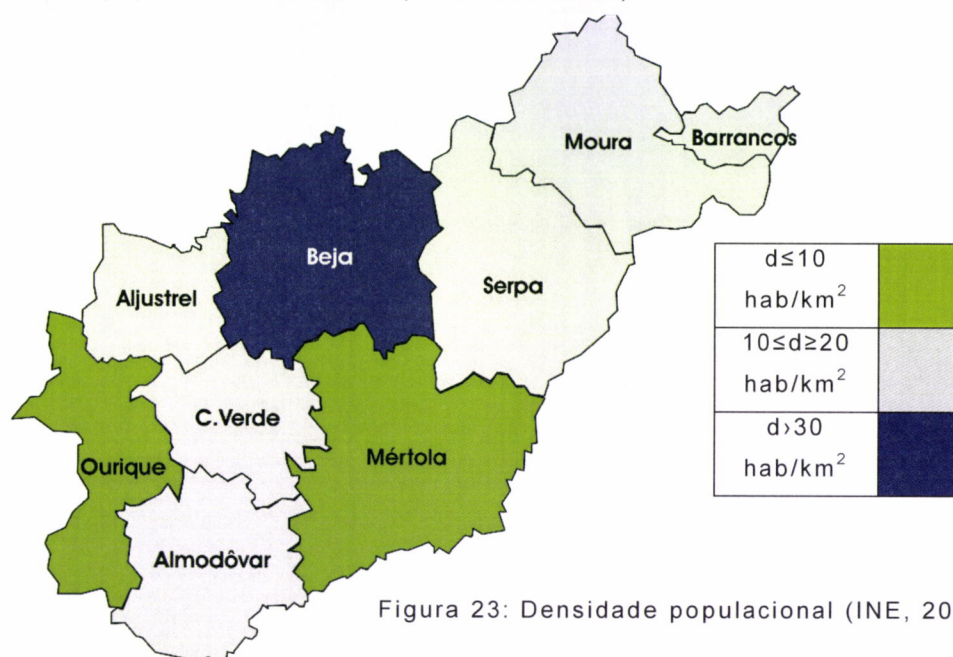
De acordo com a Tabela 12 relativa à variação da população da área em estudo entre 1991 e 2001, verifica-se a ocorrência generalizada de taxas de crescimento negativas, com destaque para os concelhos de Almodôvar e de Mértola.

Tabela 12: Evolução Demográfica (INE, 2001)

Concelhos	População Residente				Variação entre 1991 e 2001 (%)
	Em 1991		Em 2001		
	Total		Total		
	HM	H	HM	H	Var. Total
Almodôvar	8999	4603	8145	4160	-9,5
Barrancos	2052	998	1924	942	-6,2
Beja	35827	17228	35762	17194	-0,2
Castro Verde	7762	3865	7603	3813	-2,0
Mértola	9805	4878	8712	4334	-11,1
Moura	17549	8556	16590	8345	-5,5
Ourique	6597	3364	6199	3133	-6,0
Serpa	17915	8839	16723	8272	-6,7

A Figura 23 ilustra a distribuição geográfica das densidades populacionais. Analisando a figura concluímos que a densidade populacional é maior no concelho de Beja, o que corresponde à atracção exercida pelos aglomerados urbanos, com o correspondente decréscimo da população dos lugares de menor dimensão.

De um modo geral, a densidade populacional é bastante baixa relativamente à densidade populacional nacional (113,2 hab. /km<sup>2</sup>).



## Estrutura Etária

Analisando a repartição da população em grupos funcionais, representada na Figura 24, verifica-se uma grande proximidade entre a repartição da população da maioria dos concelhos e a do Baixo Alentejo, com excepção dos concelhos de Mértola e Ourique que apresentam a menor expressão de população jovem (0-14) e o maior de população idosa (65 e +). Em contrapartida, nos concelhos de Beja e Moura a percentagem de jovens é comparativamente a mais elevada e a de idosos a mais baixa, sendo mais favorável que a verificada no Baixo Alentejo.

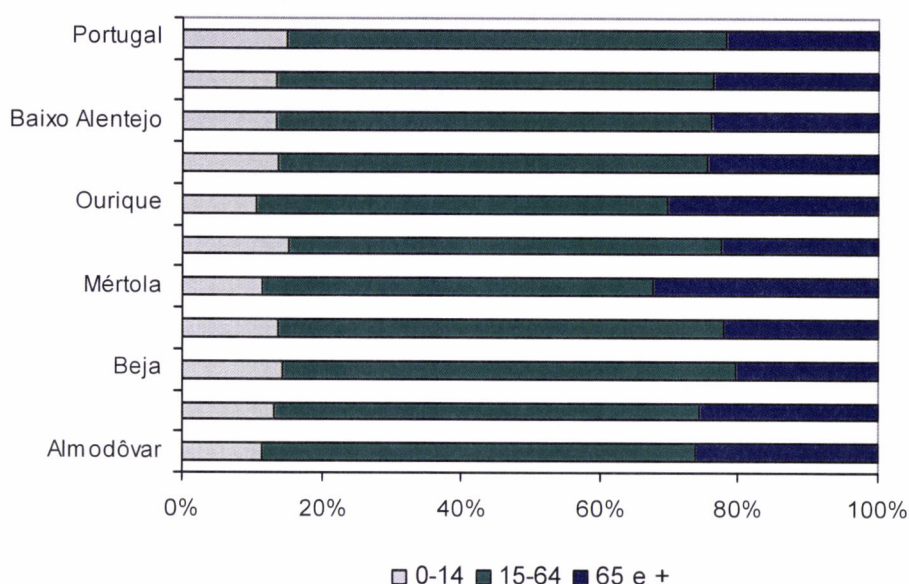


Figura 25: Repartição da População em grupos funcionais 2001 (INE, 2001)

De referir ainda que, o Universo da AMALGA apresenta uma situação significativamente mais desfavorável quando comparada com o país, pois apresenta uma população mais envelhecida.

## Estrutura da População Activa

Sob o ponto de vista económico, a zona em estudo caracteriza-se pela predominância do sector terciário (serviços), conforme se pode constatar na Figura 25.

Analisando a distribuição actual do emprego por sector de actividade (dados de 2001) nos concelhos em análise, patente na Figura 25, ressalta o peso elevado que o terciário detém na estrutura económica chegando a representar cerca de 71 % do emprego no concelho de Beja.

O sector primário (agricultura) ainda emprega uma percentagem significativa de activos, em particular nos concelhos de Barrancos, Castro Verde e Mértola.

O sector secundário (indústria) está representado com maior relevância nos concelhos de Barrancos, Almodôvar e Mértola.

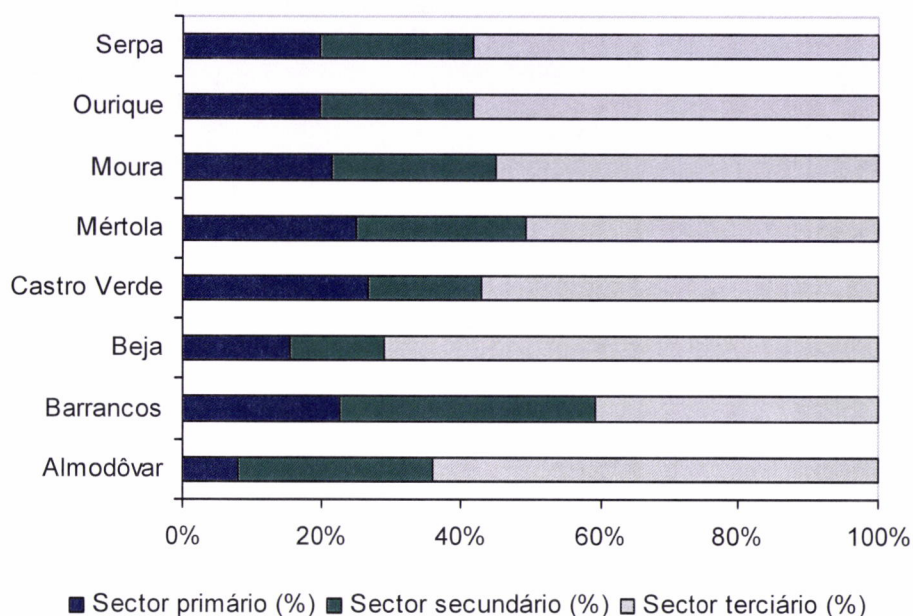


Figura 26: População empregada por sector de actividade económica (INE, 2001)

### Nível de Instrução da População

De acordo com o Figura 26 e por ordem crescente, Beja, Castro Verde e Barrancos apresentam as taxas de analfabetismo mais baixas, mesmo quando comparados com as do Alentejo, mas ainda afastados da de âmbito nacional.

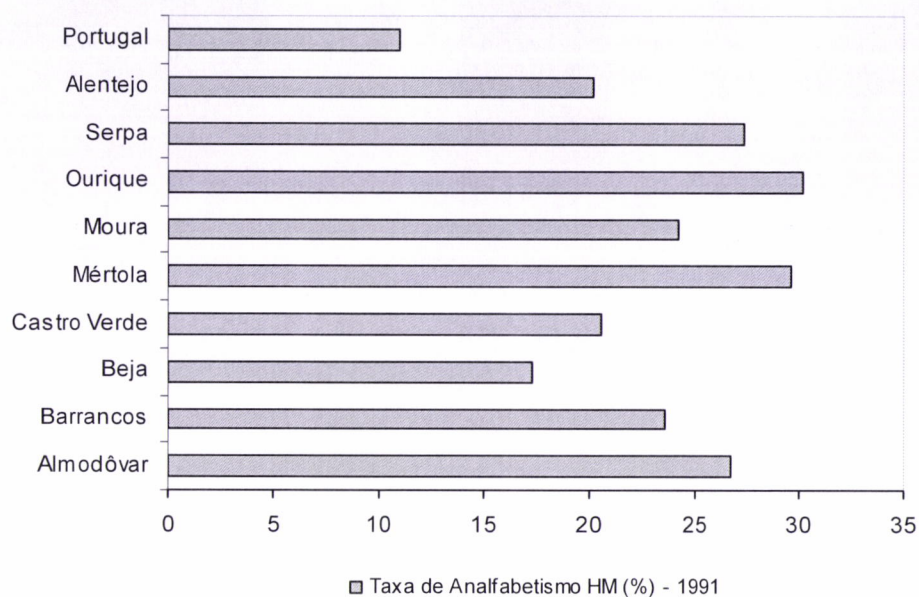


Figura 27: Taxa de Analfabetismo (INE, 2001)

### 3.4 Acessibilidades

As acessibilidades e a distância dos focos produtores de OAU à AMALGA são o ponto-chave para a avaliação de um sistema de recolha eficaz.

#### Principais Vias:

**A2** (Auto-estrada do Sul - Lisboa/Algarve) com saídas para Beja/Ferreira do Alentejo; Aljustrel; Castro Verde/Ourique.

**IP2** (liga as capitais de distrito do interior do país).

**IP8** (percorre transversalmente a região entre Santa Margarida do Sado e Vila Verde de Ficalho).

Para além destas grandes vias, existe uma rede densa de estradas nacionais e municipais que se distribuem por toda a região.



Figura 28: Plano Rodoviário do Distrito de Beja  
(IEP, 2000)

Tabela 13: Rede Regional de Estradas (IEP, 2001)

Classificação	Designação	Pontos extremos e intermédios
ER 2	Aljustrel - Castro Verde	Aljustrel - Castro Verde
ER 123	Odemira - Ourique	Odemira (entroncamento da EN 263) - S. Martinho das Amoreiras - Ourique
ER 123	Castro Verde - Alcaria Ruiva	Castro Verde - S. Marcos da Ataboeira - Alcaria Ruiva (IC 27)
ER 261	Comporta - Aljustrel	Comporta - C. Nova de Sto André - Santiago do Cacém - Aljustrel
ER 265	Serpa - Mértola	Serpa (IP 8) - Mértola (IC 27)
ER 267	Almodôvar - Mértola	Almodôvar - Mértola
ER 393	Santana da Serra - Almodôvar	Santana da Serra (IC 1) - Almodôvar



Tabela 14: Distâncias Quilométricas

	Beja (km)	AMALGA (km)
Almodôvar	67	57
Barrancos	100	110
Castro Verde	45	35
Mértola	52	42
Moura	58	68
Ourique	60	50
Serpa	28	38
AMALGA	10	-

### 3.5 Turismo

Tabela 15: Estabelecimentos e Capacidade de Alojamento em 31.7.2002 e Proveitos de Aposento nos Estabelecimentos Hoteleiros (INE, 2002)

Concelhos	Estabelecimentos				Capacidade de Alojamento			
	Total	Hotéis	Pensões	Outros	Total	Hotéis	Pensões	Outros
	Nº							
Almodôvar	1	-	-	1	20	-	-	20
Barrancos	-	-	-	-	-	-	-	-
Beja	7	2	4	1	492	210	212	70
Castro Verde	1	-	-	1	84	-	-	84
Mértola	1	-	-	1	15	-	-	15
Moura	2	1	1	-	125	76	49	-
Ourique	1	-	1	-	20	-	20	-
Serpa	3	-	2	1	78	-	42	36

Notas: Os dados apresentados abrangem apenas os estabelecimentos classificados na Direcção Geral do Turismo.

A rubrica "Outros" engloba os hotéis-apartamentos, os apartamentos turísticos, os aldeamentos turísticos, os motéis, as pousadas e as estalagens. O desfase temporal existente entre os dados da capacidade de alojamento e os da permanência nos estabelecimentos hoteleiros permite a existência de casos em que o concelho não apresenta valores de capacidade e apresenta valores de permanência (dormidas, hóspedes e proveitos).

Tabela 16: Dormidas e Hóspedes nos Estabelecimentos Hoteleiros (INE, 2002)

Concelhos	Dormidas				Hóspedes			
	Total	Hotéis	Pensões	Outros	Total	Hotéis	Pensões	Outros
	Nº							
Beja	72 704	-	17 380	-	42 954	-	11 404	-
Serpa	10 566				6 975			

Notas: Os dados apresentados abrangem apenas os estabelecimentos classificados na Direcção Geral do Turismo

Tabela 17: Indicadores de Hotelaria (INE, 2002)

Concelhos	Estada Média no Estabelecimento				Taxa de Ocupação - Cama (bruta)			
	Total	Hotéis	Pensões	Outros	Total	Hotéis	Pensões	Outros
	Nº							
Beja	1,7	-	1,5	-	40,4	-	22,4	-
Serpa	1,5	-	-	-	36,8	-	-	-

### 3.6 Caracterização dos produtores de OAU

Neste capítulo pretende-se caracterizar os grandes produtores de óleos alimentares usados, no universo da AMALGA.

Os Óleos Alimentares Usados representam uma categoria de subprodutos / resíduos provenientes de diversas actividades, mas, na sua maior parte, derivados da actividade de fritura de alimentos.

Deste modo, estes resíduos podem ser resultado de diversas actividades, destacando-se nomeadamente as seguintes:

- Actividades domésticas (óleos de cozinha usados na confecção dos alimentos, como por exemplo a fritura de batatas, salgados, etc.);
- Actividades industriais – destacando-se as de Preparação e Conservação de Batata (fabrico de batatas fritas “em pacote”);
- Estabelecimentos do sector HORECA, que abrange os hotéis, restaurantes e cafés, serviços de catering, cantinas e refeitórios.

No Universo da AMALGA não existem indústrias alimentares que produzam óleos alimentares usados, pelo que este sector não é quantificado neste estudo.

### 3.6.1 Sector doméstico

O sector doméstico apresenta como principais características a sua organização, constituída por inúmeras unidades familiares desagregadas e, no caso da AMALGA, com baixa densidade populacional e grande dispersão.

### 3.6.2 Sector HORECA

Nas tabelas seguintes resumem-se os dados obtidos referentes à quantificação do número de grandes produtores por sector de produção e por concelho.

Tabela 18: Número de restaurantes e similares por concelho

(Instituto da Solidariedade e Segurança Social; Direcção Regional de Educação do Alentejo; Planície Dourada)

Concelho	Nº de Instituições*	Nº Estabelecimentos escolares com cantina	Nº de Restaurantes
Almodôvar	5	1	23
Barrancos	1	-	8
Beja	21	5	91
Castro Verde	2	2	22
Mértola	3	2	20
Moura	9	2	28
Ourique	3	1	39
Serpa	7	4	15
<b>Total</b>	<b>51</b>	<b>17</b>	<b>246</b>

\* Lares, Instituições de Caridade, Casas de Repouso

Tabela 19: Outras entidades com cantina

Concelhos	Câmaras municipais	Hospitais	Empresas com cantina	Outros
Almodôvar	-	-	-	-
Barrancos	-	-	-	-
Beja	Cantina	Cantina	1	2
Castro Verde	Cantina	-	1	1
Mértola	Cantina	-	-	-
Moura	-	-	-	-
Ourique	-	-	-	-
Serpa	Cantina	Cantina	-	-
<b>Total</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>

As tabelas anteriores permitiram construir o seguinte gráfico:

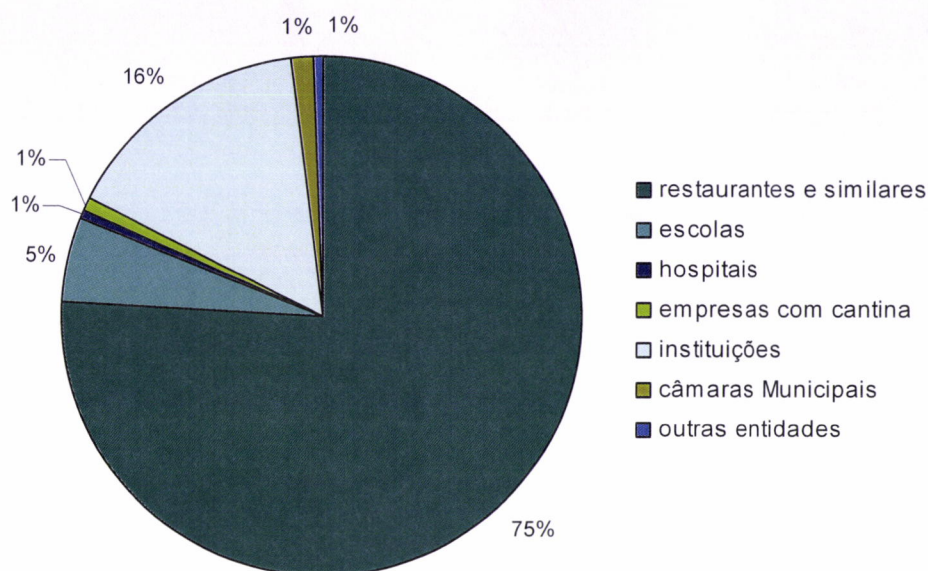


Figura 29: Produtores de óleos alimentares usados por sector de produção

### 3.7 Caracterização qualitativa e quantitativa de Óleos Alimentares Usados Produzidos no Universo da AMALGA

O estabelecimento do quadro de referência da produção de OAU, em termos da sua caracterização quantitativa e qualitativa, é fundamental para o planeamento e gestão das diferentes componentes de um sistema integrado.

#### 3.7.1 Caracterização qualitativa

Podemos classificar os óleos vegetais em vários grupos, consoante os ácidos gordos que neles predominam. Os grupos mais importantes são os que a seguir se indicam (Stern *et al.*, 1983):

- Grupo de ácido láurico (C12) – inclui óleos relativamente saturados com índices de iodo entre 5 e 30 (exemplo: óleo de coco e coconote).
- Grupo do ácido palmítico (C16) – são óleos igualmente saturados e inclui o óleo de palma.

- Grupo do ácido oleico (C18:1) – a maioria destes óleos tem um índice de iodo compreendido entre 80 e 110, sendo por isso insaturados (exemplo: azeite, amendoim, colza e panqueira)
- Grupo do ácido linoleico (C18:2) – inclui óleos com índice de iodo geralmente superior a 110 sendo considerados insaturados (exemplos: girassol, soja e algodão)

Esta distinção dos óleos com base no seu grau de insaturação e no tamanho das moléculas dos ácidos gordos que os constituem permite, de uma forma grosseira, fazer a sua classificação.

Os óleos que possuam um teor elevado de ácido linoleico ou linolénico tendem a ser sicativos, isto é, pouco resistentes à oxidação. Por outro lado, o índice de cetano é geralmente fraco. São pois mais facilmente degradados desaparecendo do meio ambiente em períodos de tempo mais curtos.

Os óleos saturados do tipo esteárico ou palmítico são pouco fluidos (grande viscosidade) mas são resistentes à oxidação. Encontram-se normalmente em estado sólido à temperatura ambiente. Têm um índice de cetano, regra geral excelente. A sua grande viscosidade ou solidez aliados à resistência à oxidação fazem com que perdurem no meio ambiente e sejam de difícil remoção e limpeza, tendo de ser aquecidos até ao seu ponto de fusão para remoção ou posterior valorização.

As gorduras animais e banhas são também utilizadas com elementos de mistura em óleos de menor qualidade, originando cheiros desagradáveis e alterando as composições dos óleos.

A tipologia dos óleos vegetais consumidos assume-se como essencial para a definição das opções de valorização. Em Portugal a estrutura do consumo de gorduras e óleos vegetais é a exposta na Figura 29.

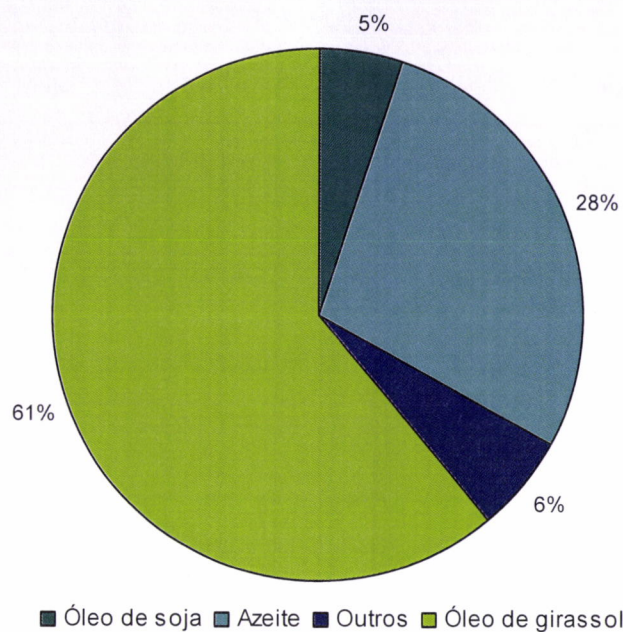


Figura 30: Consumo em Portugal de Óleos Vegetais em 2001  
(INE, 2001)

Em 2001 o óleo de girassol correspondia a 61% dos óleos vegetais consumidos pelos portugueses, o azeite 28% e o óleo de soja apenas a 5%.

Após a sua utilização para a confecção dos alimentos por fritura, são adicionados aos óleos uma série de elementos que vêm alterar as suas características, nomeadamente:

- Partículas em suspensão (exemplo: pão ralado, peles, ovo, etc.)
- A composição química por efeito do aquecimento acima dos 180°C é alterada, passando a apresentar características polinsaturadas. Se o óleo for sujeito a um período demasiado grande de utilização a altas temperaturas a concentração de polinsaturados torna os produtos fritos com esses óleos prejudiciais à saúde humana.
- Quando o aquecimento é muito intenso, (acima de 250°C) o óleo começa a queimar apresentando fumos, fuligens e cinzas em suspensão que lhe conferem uma cor escura. Estas partículas podem ser também prejudiciais à saúde humana.

### 3.7.2 Caracterização quantitativa de Óleos Alimentares Usados Produzidos no Universo da AMALGA

#### 3.7.2.1 Sector Doméstico

Não se conhecem dados precisos sobre as quantidades de óleos alimentares usados produzidas no sector doméstico no Universo da AMALGA, que integra os concelhos de Beja, Serpa, Moura, Mértola, Castro Verde, Ourique, Barrancos e Almodôvar.

Para estabelecer um valor efectuou-se, em primeiro lugar, um levantamento das principais estimativas de valores utilizadas para o nosso país que logo se revelaram infrutíferas pois em nenhuma delas são feitos estudos a nível regional.

Para a determinação da quantidade total de óleos alimentares consumidos nos concelhos referidos partimos dos seguintes pressupostos:

- a) O nosso Universo de estudo refere-se apenas ao sector doméstico;
- b) A quantidade de óleos alimentares consumida por habitante do território nacional (capitação média) é a indicada pelo IPA, ou seja, 19,89 kg. Este valor foi estimado com base nos dados do INE, das Estatísticas referentes aos Balanços de Aprovisionamento de Gorduras e Óleos Vegetais Brutos em Portugal e em informações fornecidas pela Federação das Indústrias de Óleos Vegetais, Derivados e Equiparados (FIOVDE).
- c) Considerando para cada um dos concelhos os dados de população fornecidos pelo INE (dados do Recenseamento Geral da População, de 2001), determinou-se um consumo por concelho, em toneladas por ano que se encontra discriminado no quadro abaixo.

Tabela 20: Quantidade Estimada de Óleos Alimentares Vegetais consumidos no Universo da AMALGA

	População Residente 2001	Consumo (ton)
Almodôvar	8145	162,0
Barrancos	1924	38,3
Beja	35762	711,3
Castro Verde	7603	151,2
Mértola	8712	173,3
Moura	16590	330,0
Serpa	16723	332,6
Ourique	6199	123,3
Total	101658	2021,9

Para a determinação da quantidade total de resíduos partimos dos seguintes pressupostos:

- a) A percentagem de óleo alimentar que se considera resíduo é de 45 % (IPA – Inovação e Projectos em Ambiente, Lda., 2004);
- b) Considera-se que o sector doméstico representa 55 % do total do consumo de óleos vegetais/produção de óleos usados (IPA – Inovação e Projectos em Ambiente, Lda., 2004).

Os valores estimados são apresentados na tabela abaixo. Deste verificamos que se estima um total de aproximadamente 500 toneladas / ano de óleos alimentares usados produzidos para o sector doméstico nos nossos concelhos.

Tabela 21: Quantidades anuais estimadas, para o sector doméstico, de óleos alimentares usados produzidos no Universo AMALGA

	Consumo de Óleos Alimentares (ton)	Produção de OAU (ton)	Produção de OAU Sector doméstico (ton)
Almodôvar	162,0	72,9	40,1
Barrancos	38,3	17,2	9,5
Beja	711,3	320,1	176,0
Castro Verde	151,2	68,1	37,4
Mértola	173,3	78,0	42,9
Moura	330,0	148,5	81,7
Serpa	332,6	149,7	82,3
Ourique	123,3	55,5	30,5
<b>Total</b>	<b>2021,9</b>	<b>909,9</b>	<b>500,4</b>

### 3.7.2.2 Sector HORECA

Para o sector HORECA foram feitas dois tipos de abordagem, a primeira baseada em pressupostos retirados de estudos e estimativas já existente, a segunda baseada num inquérito telefónico.



## 1ª Abordagem:

Para a determinação da quantidade total de resíduos partimos dos seguintes pressupostos:

- a) A percentagem de óleo alimentar que se considera resíduo é de 45 % (IPA – Inovação e Projectos em Ambiente, Lda., 2004);
- b) Considera-se que o sector HORECA representa 45 % do total do consumo de óleos vegetais/produção de óleos usados (IPA – Inovação e Projectos em Ambiente, Lda., 2004).
- c) O número de restaurantes de cada um dos concelhos é o indicado no site Planície Dourada;
- d) O número de litros médio de compra semanal é o indicado pela ARESP, ou seja, 15 litros;
- e) Voltamos a considerar como percentagem de resíduo os 45 % indicados pelo IPA.

Os valores estimados são apresentados na Tabela 22. Desta verificamos que se estima um total de aproximadamente 410 toneladas / ano de óleos alimentares usados produzidos no sector HORECA.

Tabela 22: Quantidades anuais estimadas, para o sector HORECA, de óleos alimentares usados produzidos no Universo AMALGA

	Consumo de Óleos Alimentares (ton)	Produção de OAU (ton)	Produção de OAU Sector HORECA (ton)
Almodôvar	162,0	72,9	32,8
Barrancos	38,3	17,2	7,7
Beja	711,3	320,1	144,0
Castro Verde	151,2	68,1	30,6
Mértola	173,3	78,0	35,1
Moura	330,0	148,5	66,8
Serpa	332,6	149,7	67,4
Ourique	123,3	55,5	25,0
Total	2021,9	909,9	409,5

Os valores estimados para cada um dos concelhos são apresentados na Tabela 23. Desta verificamos que se estima um total de aproximadamente 79 toneladas / ano apenas considerando os restaurantes dos concelhos indicados.

**Tabela 23: Quantidades Anuais Estimadas, para os restaurantes, de óleos alimentares usados produzidos no Universo da AMALGA.**

	Nº Restaurantes	Nº de litros Médio de compra semanal	Consumo semanal (L)	Consumo anual (L)	Consumo anual (kg)	Produção (kg)	Produção (ton)
Almodôvar	23	15	345	17940	16504,8	7427,2	7,4
Barrancos	8	15	120	6240	5740,8	2583,4	2,6
Beja	91	15	1365	70980	65301,6	29385,7	29,3
Castro Verde	22	15	330	17160	15787,2	7104,2	7,1
Mértola	20	15	300	15600	14352	6458,4	6,5
Moura	28	15	420	21840	20092,8	9041,8	9,0
Serpa	39	15	585	30420	27986,4	12593,9	12,6
Ourique	15	15	225	11700	10764	4843,8	4,8
<b>Total</b>	<b>246</b>	<b>15</b>	<b>3690</b>	<b>191880</b>	<b>176529,6</b>	<b>79438,4</b>	<b>79,3</b>

## **2ª Abordagem:**

Esta segunda abordagem servirá não só para tentar aferir quantidades de OAU produzidas no sector HORECA, mas também para aferir que tipos de destino têm estes resíduos.

A investigação apresentada resulta da aplicação de um questionário telefónico aos sectores de produção de OAU identificados na área de intervenção da AMALGA constituída por 8 concelhos, designadamente Almodôvar, Barrancos, Beja, Castro Verde, Mértola, Moura, Ourique e Serpa, estando todos inseridos no Distrito de Beja. Os sectores identificados estão divididos em escolas com cantina, restaurantes, instituições e outras entidades que possuam cantina ou refeitório.

O questionário tem por objectivo quantificar o número de refeições e a quantidade de óleo alimentar adquirido semanalmente e mensalmente. Os dados deste questionário, juntamente com dados oriundo de outros trabalhos realizados neste âmbito serviram para obter informações acerca dos quantitativos de óleos alimentares usados produzidos nos referidos sectores, bem como o seu actual destino. Com esta informação será possível traçar um plano de gestão adequado para este resíduo.

A metodologia utilizada foi a aplicação de um questionário por amostragem aleatória simples. As características observadas referem-se à situação no decorrer dos meses

de Fevereiro e Março de 2005, de modo a não coincidir com nenhuma época festiva nem períodos de férias, assim os resultados não eram alterados.

De acordo com os objectivos do presente estudo, o inquérito por amostragem levado a cabo, baseou-se numa recolha directa, ou seja, a informação foi obtida através da entrevista directa ao indivíduo responsável pela cozinha/refeitório ou a outro membro, na ausência do próprio considerado apto a responder por ele.

As questões colocadas telefonicamente aos inquiridos foram as seguintes:

P1 – Número de refeições diárias?

P2 – Quantidades de óleo alimentar, em litros, adquiridos semanalmente e mensalmente?

P3 – Que destino dá aos seus óleos alimentares depois de usados?

P4 – Se existisse um sistema de recolha de OAU iria aderir?

Tabela 24: Tabela resumo da investigação

Local	Questão	Universo	Tamanho da amostra	Média	Desvio Padrão	Unidade	Erro
Restaurantes	P1	246	29	38,18	42,32	Refeições	15,78
	P2		38	7,19	16,26	Litros	5,17
				29,93	65,08		20,6
	P3		38				
P4	38						
Escolas	P1	17	12	156,42	72,20	Refeições	40,8
	P2		14	7,24	11,07	Litros	5,8
				28,95	44,28		23,2
	P3		14				
P4	-	-	-	-	-		
Instituições e outras entidades	P1	61	13	149,75	128,26		69,83
	P2		27	9,54	4,50		1,69
				38,15	18,00		6,7
	P3		27				
P4	-	-	-	-	-		

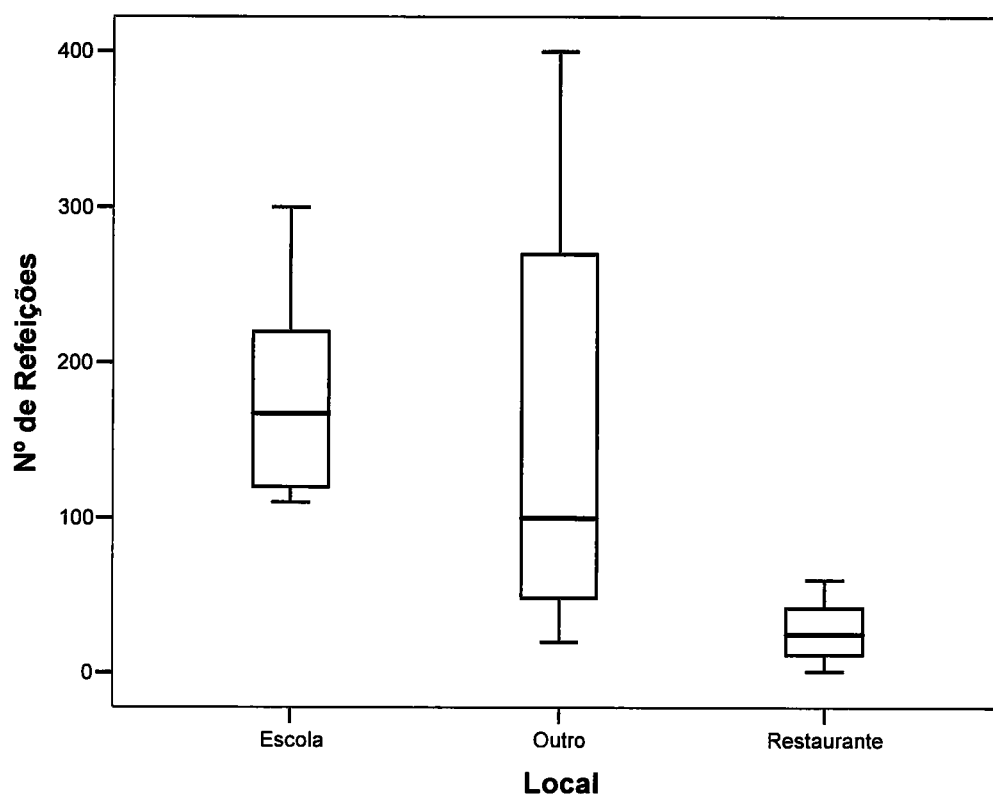


Figura 31: Gráfico de caixas de número de refeições diárias

A análise do gráfico de caixas representado na figura 30 permite constatar que os *bigodes* apresentam dimensões diferentes com excepção da caixa referente aos restaurantes. Na caixa de Outros, a mediana está deslocada no sentido do *bigode* inferior, para além do meio da caixa. Por outro lado, os valores da média (149,75) e da mediana (100,00) não coincidem. Uma e outra indicação sugerem que os dados se encontram assimetricamente distribuídos em sentido positivo, o que aponta no sentido da distribuição dos dados na variável refeições não seguir a distribuição normal.

Os restaurantes apresentam dois valores extremos (180 e 165) e um outlier (90).

No gráfico da figura 30, podemos também concluir que o número de refeições diárias nos restaurantes é o menor e no local "outro" é o maior.

Na questão P1, relativamente aos restaurantes, a amostra recolhida de forma aleatória constituída por 38 restaurantes, corresponde a 15.3% do universo dos oito concelhos que constituem a AMALGA.

Apenas 30 sabiam responder quando questionados pelo número de refeições diárias. Durante a aplicação telefónica dos questionários foi detectada alguma reticência da parte dos inquiridos em responder à questão P1, por desconfiança que o questionário em causa estivesse relacionado com as finanças. Esta reticência pode

explicar os valores que aparentemente seriam economicamente inviáveis e que por isso foram excluídos do estudo.

Relativamente às escolas, a amostra recolhida de forma aleatória constituída por 14 escolas com cantina, corresponde a 82.3% do universo dos oito concelhos que constituem a AMALGA.

Apenas 2 não sabiam responder quando questionados pelo número de refeições diárias.

Nas instituições e outras entidades com cantina, a amostra recolhida de forma aleatória constituída por 27 instituições e outras entidades com cantina, correspondendo a 44.2% do universo dos oito concelhos que constituem a AMALGA.

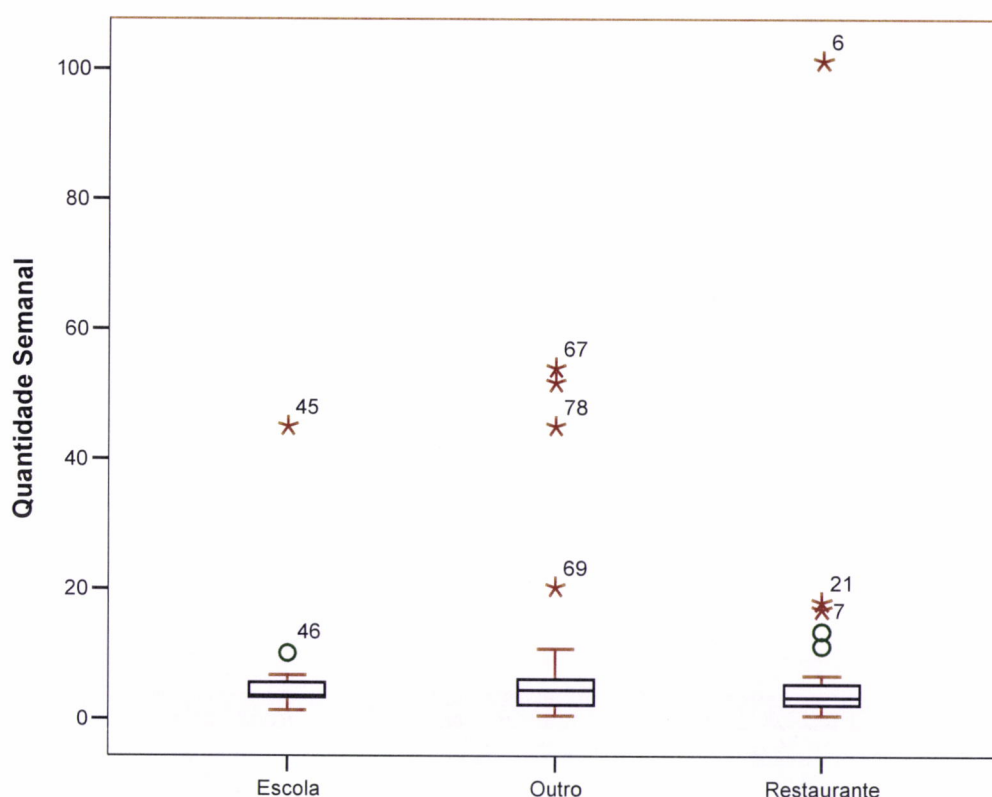


Figura 32: Gráfico de caixas de quantidade semanal de óleo alimentar adquirido

Na Figura 31 estão representados os dados referentes à quantidade de óleo alimentar adquirido semanalmente, daí podemos concluir que a dispersão é pequena e que a quantidade de óleo adquirido é semelhante entre os três locais estudados.

A amostra recolhida de forma aleatória constituída por 38 restaurantes, correspondendo a 15.3% do universo dos oito concelhos que constituem a AMALGA, a das escolas com cantina, corresponde a 82.3% do universo e a das outras entidades com cantina, corresponde a 44.2%.

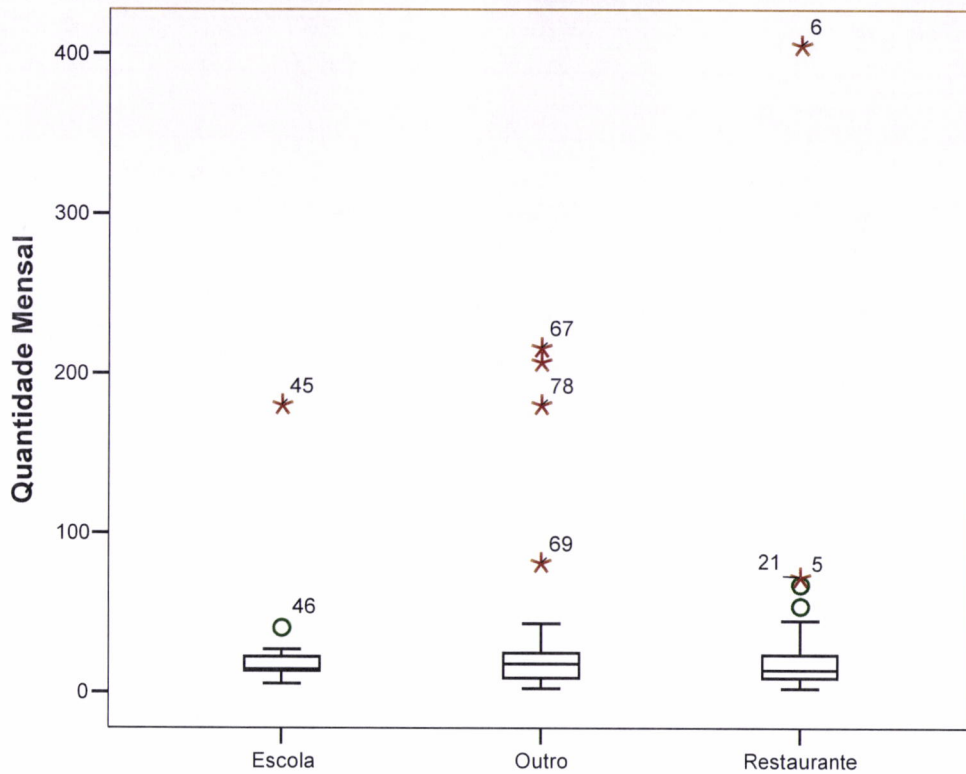


Figura 33: Gráfico de caixas de quantidade mensal de óleo alimentar adquirido

**P3 – Que destino dá aos seus óleos alimentares depois de usados?**

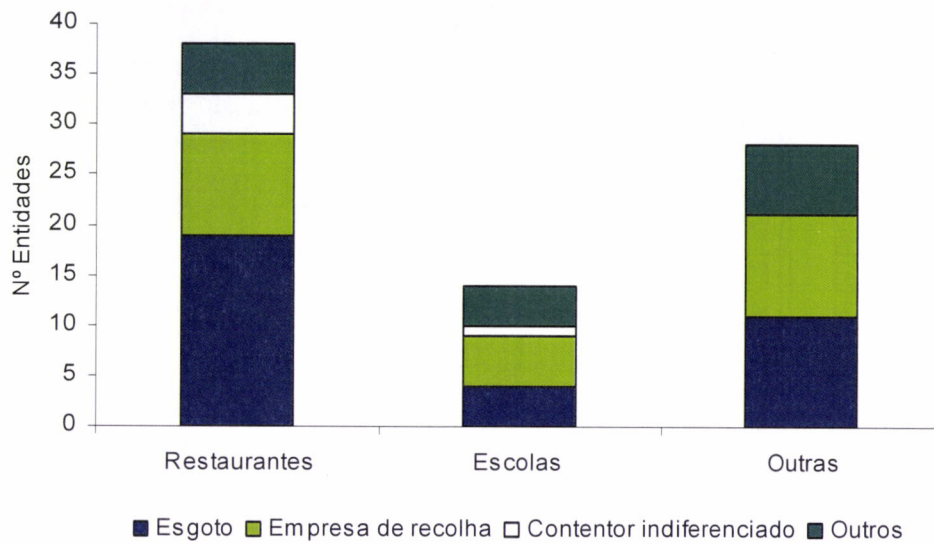


Figura 34: Destino dos OAU

Da Figura 33 concluímos que existe recolha em todos os tipos de produtores, sendo esta mais intensa nos restaurantes e outros locais.

O destino predominante nos restaurantes é o esgoto, sendo a recolha o segundo destino mais utilizado. Nas escolas e em outros locais, o destino esgoto e recolha são quase iguais, representando o destino outros também uma grande fatia.

A amostra recolhida de forma aleatória constituída por 38 restaurantes, correspondendo a 15.3% do universo dos oito concelhos que constituem a AMALGA.

A amostra recolhida de forma aleatória constituída por 14 escolas com cantina, correspondendo a 82.3% do universo dos oito concelhos que constituem a AMALGA.

A amostra recolhida de forma aleatória constituída por 27 instituições e outras entidades com cantina, correspondendo a 44.2% do universo dos oito concelhos que constituem a AMALGA.

#### **P4 – Se existisse um sistema de recolha de OAU iria aderir?**

##### **Restaurantes**

A amostra recolhida de forma aleatória constituída por 38 restaurantes, correspondendo a 15.3% do universo dos oito concelhos que constituem a AMALGA.

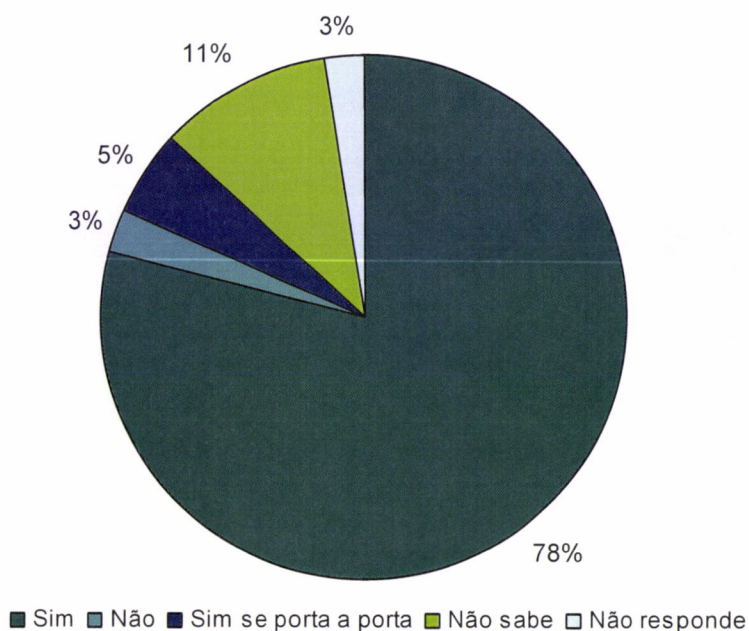


Figura 35: Resultados da questão P4

### **3.8 Destino dado actualmente aos OAU na área da AMALGA**

O produtor deste tipo de resíduos, consoante o seu nível de sensibilidade ambiental, poderá adoptar práticas adequadas depositando-o e armazenando-o em recipientes apropriados e devidamente rotulados, aguardando a sua recolha pelos operadores de recolha, ou poderá limitar-se a descarregar os óleos alimentares usados na rede pública de esgoto. Mesmo considerando as poucas quantidades recolhidas, são diferenciados os destinos actualmente dados em Portugal aos óleos alimentares usados (IPA, 2004):

- O seu armazenamento, recolha, pré-tratamento e valorização;
- Utilização de óleos vegetais de fritura usados na indústria de produção de sabões;
- A exportação para Espanha para empresas de valorização, nomeadamente para a produção de biodiesel;
- Produção de biodiesel em muito pequena escala no Norte do país.

No passado era comum a incorporação destes resíduos na produção de aditivos para rações animais (situação proibida desde Novembro de 2002), sendo consensual que tal não constitui uma solução aceitável.

#### **3.8.1 Estimativa das quantidades de óleos alimentares usados recolhidas no sector HORECA**

Também a este nível, não é possível obter dados precisos sobre a quantidade de óleos alimentares usados recolhidos na área de abrangência da AMALGA. A proliferação de pequenos operadores de recolha dificulta igualmente a obtenção de dados precisos sobre esta actividade.

No entanto, segundo o IPA, os principais operadores de recolha do mercado entre si e os seus associados cobrem quase 90% do total recolhido, pelo que é possível estimar as quantidades recolhidas.

Segundo o IPA, no sector HORECA apenas 7,5% são recolhidos e enviados para valorização, o que equivale a aproximadamente a 31 toneladas de OAU recolhidos por ano.

Segundo os dados recolhidos no inquérito telefónico (2ª abordagem), a média de produtores com recolha é bem mais elevada que o valor apontado pelo IPA. Cerca de 26% dos restaurantes inquiridos aderiram a um sistema de recolha, subindo esse valor para 35% nas escolas e para 36% em outros locais com cantina igualmente inquiridos.



## **4 PROPOSTA DE UM SISTEMA INTEGRADO DE GESTÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS (SIG<sub>OAU</sub>)**

---

A presente investigação procura avaliar o desenvolvimento de um Sistema Integrado de Gestão de OAU (SIG<sub>OAU</sub>) através do qual a AMALGA se propõe gerir os OAU produzidos na sua área de influência, abrangendo os concelhos de: Almodôvar, Barrancos, Beja, Castro Verde, Mértola, Moura, Ourique e Serpa.

A situação de partida apresenta as seguintes características:

- População dispersa com um número considerável de pequenas povoações, concentrada basicamente nas sedes de concelho, com especial destaque para Beja.
- Dos 246 restaurantes existentes, 37% situam-se em Beja
- Existem 51 instituições com cantina, entre lares e outros
- Existem 17 estabelecimentos escolares com cantina
- Não existem produtores de OAU a nível industrial

De um modo genérico, o SIG<sub>OAU</sub> a implementar deverá assentar em dois circuitos de gestão distintos, tendo em conta a quantidade de resíduos produzidos:

- *Para os pequenos produtores de OAU – sector doméstico e outras entidades com cantinas com baixa produção*

O sector doméstico é muito difícil de abranger devido à sua organização e particularidades (inúmeras unidades familiares desagregadas e com produções unitárias baixas). Por esse motivo, pretende-se integrar este circuito no circuito dos grandes produtores de modo a otimizar o sistema da recolha, tendo em conta a participação voluntária dos cidadãos.

Uma das possíveis formas de incentivar a recolha a este nível seria a colaboração voluntária entre os operadores de recolha e as escolas. Em articulação com campanhas de sensibilização dirigidas à população escolar, seria fomentada a entrega, por parte desta, de óleo alimentar usado proveniente das respectivas habitações. Este tipo de iniciativa pode ser estendido também a outras entidades com cantina onde se pode fomentar a entrega dos óleos alimentares usados por parte dos funcionários na própria cantina, que será posteriormente recolhida pelos operadores de recolha.

Outra forma de abranger os pequenos produtores, é através da recolha selectiva de óleos alimentares usados, em contentores específicos (oleão) colocados junto dos ecopontos. Esta alternativa funcionaria como uma experiência piloto devido a esta apresentar maior susceptibilidade de contaminação.

- *Para os grandes produtores de OAU – restauração, escolas com cantina e outras entidades com cantina*

Serão fornecidos contentores para deposição dos óleos alimentares usados aos responsáveis pela gestão da cantina/cozinha das entidades, com uma volumetria variável consoante a produção de resíduos e o espaço disponibilizado pela entidade produtora (entre os 10 e 50 Litros).

A data de recolha fica ao critério do produtor e pode ser fixa ou estipulada pelo enchimento dos contentores, ficando neste caso, este incumbido de informar telefonicamente o operador de recolha.

#### **4.1. Objectivos do SIG<sub>OAU</sub>**

Os objectivos do Sistema Integrado de Gestão são em termos gerais, os seguintes:

- Apresentar alternativas à deposição dos óleos alimentares usados nomeadamente a sua deposição via cano de esgoto.
- Promover acções de educação ambiental que permitam incentivar a população a participar activamente no sistema.
- Promover um sistema de recolha de OAU que cubra as necessidades do universo da AMALGA.
- Promover a valorização dos OAU como fonte energética na produção de biodiesel.
- Promover a utilização de biodiesel como combustível na frota de veículos da AMALGA, como forma de reduzir as emissões e alguns custos.

#### **4.2. Caracterização de SIG<sub>OAU</sub>**

De modo a assegurar mais facilmente todos os objectivos e finalidades do sistema, segue-se uma descrição por etapas de todas as acções a implementar e seus respectivos intervenientes.

Todas as etapas descritas visam acções que serão implementadas posteriormente à identificação dos potenciais produtores de OAU que não sejam ainda abrangidos por nenhum sistema de recolha.

### **4.2.1 Medidas de Sensibilização, Informação e Educação Ambiental**

Um dos factores chave deste sistema é a participação voluntária dos produtores. Há que informá-los das suas responsabilidades como produtores de um resíduos, das consequências de uma má gestão do mesmo e que existe a possibilidade de transferir essa responsabilidade para outra entidade, neste caso a AMALGA.

- *Para os pequenos produtores de OAU – sector doméstico e outras entidades com cantinas com baixa produção*

Uma das vias mais eficientes para atingir o sector doméstico é através das escolas. No início de cada ano lectivo seria feita uma campanha de sensibilização junto das escolas de ensino básico que passaria pela formação dos professores e alunos que seriam o “sistema” transmissor de informação para o sector doméstico. Esta sensibilização seria feita através de kits pedagógicos e panfletos informativos para serem distribuídos junto dos professores, alunos e pais. Cada aluno traria o óleo alimentar usado de casa para ser depositado num oleão a colocar em cada uma das escolas. Esse oleão seria posteriormente recolhido e encaminhado para a AMALGA.

- *Para os grandes produtores de OAU – restauração, escolas com cantina e outras entidades com cantina*

Os produtores de OAU devem ser consciencializados de que se trata de um resíduo e de que são responsáveis pelo seu destino final, bem como quais as alternativas de que dispõem para uma gestão adequada dos mesmos.

A informação pode passar pela forma de panfletos ou de colóquios onde são explicadas as consequências da deposição dos OAU no meio ambiente e quais são os procedimentos ambientalmente correctos que podem ser tomados.

### **4.2.2 Sistema de recolha**

A definição do sistema de recolha é uma das etapas mais complexas devido à dispersão geográfica dos produtores. A rota de recolha pretende abranger o maior número possível de produtores tendo em consideração a produção de OAU.

Foram detectadas várias empresas de recolha no Universo do projecto, entre as quais, a DieselBase, Biological, Abilio Cruz Loureiro, Socipol, Carmona etc. Concluiu-se por isso que, estando o mercado de recolha a funcionar, a opção mais económica e segura seria a da contratação dos serviços de uma empresa privada de recolha de OAU, ou a compra directa dos óleos a estas empresas. Desta forma dispensaríamos o investimento em viaturas e recipientes para recolha.

No caso de se optar pela contratação de serviços, a empresa de recolha contratada teria um circuito obrigatório que passaria pelas escolas por nós definidas e um circuito livre onde poderia recolher óleo onde entendesse.

A qualidade dos OAU adquiridos terá de obedecer a padrões estabelecidos previamente com os fornecedores e a sua aquisição para valorização estará dependente do cumprimento dos mesmos.

Outras empresas poderão vender os seus óleos recolhidos mediante as mesmas condições.

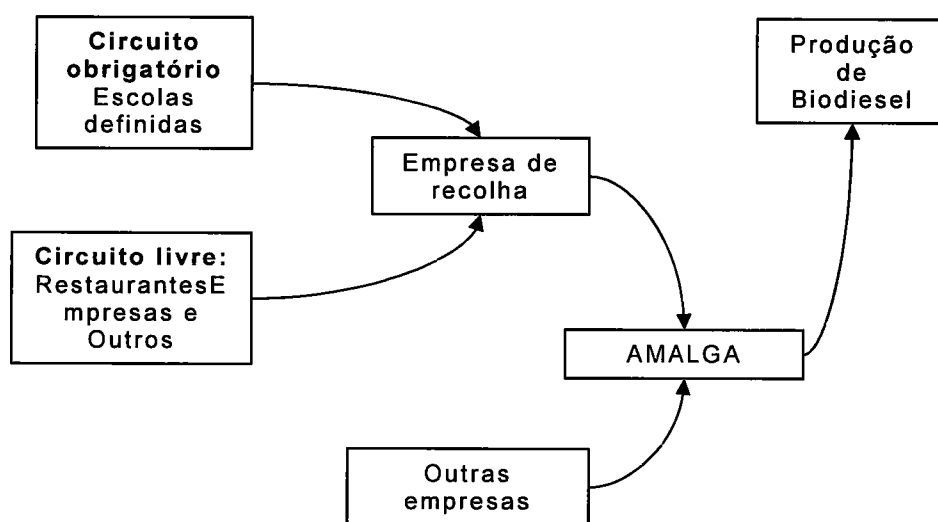


Figura 36: Circuito de recolha

Os contentores de recolha tem de reunir características que facilitem quer a sua utilização por parte dos produtores, quer o seu transporte por parte dos operadores, tais como (Clavel, 2004):

- Material leve e resistente a altas temperaturas que garanta a segurança dos usuários;
- Fácil de utilizar para todos os usuários;
- Design agradável e que optimize o espaço.

Um exemplo de um contentor para óleos alimentares usados é apresentado abaixo:

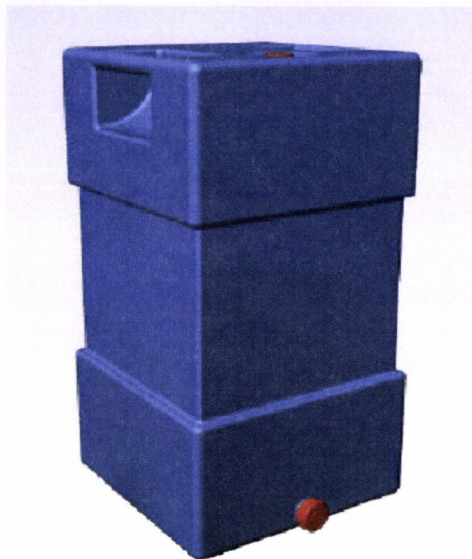


Figura 37: Protótipo de Contentor para óleos alimentares usados desenvolvido na Escola Técnica Superior de Engenharia Industrial de Barcelona (ATSEIB)

A empresa responsável pela recolha ficará também responsável pela manutenção, conservação e armazenamento de todo o equipamento necessário à recolha.

Relativamente aos oleões, estes integram uma experiência piloto que diz respeito ao sector doméstico que não pode ser abrangido da mesma forma que os grandes produtores pelas razões referidas anteriormente. Esta experiência terá lugar pelo menos um ano depois de ser iniciada a campanha de sensibilização nas escolas. Estes deverão ser colocados junto dos ecopontos e servirão para testar a sensibilidade da população em relação a este resíduo.

Um exemplo de um oleão pode ser visto na figura que se segue:



Figura 38: Oleão (APGEA, 2004)

Estes recipientes devem ser acompanhados por placas informativas do tipo de resíduos que são permitidos depositar para evitar eventuais contaminações.

### 4.3 Valorização dos OAU recolhidos na área da AMALGA – Produção de Biodiesel

#### 4.3.1 Caracterização da frota da AMALGA e seu consumo de gasóleo

A frota da AMALGA é composta por cerca de 21 veículos pesados a diesel e um ligeiro de passageiros, sendo o seu consumo médio anual de cerca de 204.481 litros de gasóleo, com gastos na ordem dos 211.256,90 € por ano.

Tabela 25: Mistura de biodiesel/gasóleo aconselhada por cada marca

Nº de viaturas	Marca	Modelo, Variante e versão	Ano	% Biodiesel	% Gasóleo
1	Nissan	CVLVLEFD22VQN35	2003	-	-
2	IVECO	MP 340E38H C EV E3	2003	30	70
1	IVECO	MP 340E35H A E3	2002	30	70
1	IVECO	ML 150E24 D E3	2002	5	95
2	IVECO	MP 440E40T A E3	2001	30	70
9	MURSEM	S3PJMS	2002	-	-

Modelo	963 C	816 F	725	438 D	TH210	320 L
Modelo do motor	3116	3206	3176	3054		
Marca	CATERPILLAR					

Não obtivemos qualquer resposta referente às marcas Caterpillar, Mursem e Nissan pelo que partimos do pressuposto de que se pode utilizar B5, uma vez que é considerado um aditivo.

Tabela 26: Cenários de produção de biodiesel para a AMALGA

Cenários (% biodiesel)	Quantidade Total Necessária de Biodiesel	Quantidade Necessária de OAU*	% de OAU relativamente ao total**	Capacidade mínima diária da unidade de produção (L)***
5	10.224,05	13.976,28	2,5	46,47
10	20.448,10	27.952,55	5,0	92,95
15	30.672,15	41.928,83	7,4	139,42
30	61.344,30	83.857,66	14,9	278,84

\*Para produzir 1L de biodiesel são necessário 1,367 L de OAU (Higiene Pública, EM, 2006)

\*\*A 15° C 1 litro equivale a 0.875-0.9 kg

\*\*\* Para 220 dia de laboração anual

### **4.3.2 Unidade de produção de biodiesel**

Existem múltiplas opções disponíveis no que diz respeito ao tipo de processo operativo de produção de biodiesel. As tecnologias podem ser combinadas sob várias condições e matérias-primas num número infinito de maneiras. A escolha tecnológica é feita em função da capacidade, do tipo e qualidade da matéria-prima, da recuperação do álcool e do catalisador. O factor dominante na produção de biodiesel é o custo das matérias-primas.

Contudo, alguns sistemas são capazes de lidar com uma maior variedade de matérias-primas e qualidades que outros. As diferentes aproximações do processo de esterificação resultam das diferentes operações exigidas, dos diferentes usos de água exigidos e dos diferentes modos operativos.

Geralmente, unidades de capacidade pequena e com qualidade variável de matérias-primas, como é o caso, sugerem o uso de sistemas descontínuos ou em *batch*. Este tipo de processo é mais flexível pois permite ajustar os parâmetros do processo para cada *batch* de maneira a compensar as diferenças nas características das matérias-primas. O equipamento exigido num processo descontínuo tende também a ser mais económico já que todas as operações podem ser realizadas à pressão atmosférica no reactor. A desvantagem está no tamanho do equipamento que tem uma escala directamente ligada com a capacidade da unidade (Gerpen, 2004).

Os sistemas em contínuo requerem maiores capacidades que justifiquem a exigência de mais pessoal e também uma qualidade de matéria-prima mais uniforme.

De seguida são apresentadas as características técnicas que seriam as ideias para produzir biodiesel de qualidade a partir de OAU.

#### **4.3.2.1 Características técnicas propostas para a unidade de produção de Biodiesel**

##### **Principais equipamentos que constituem a unidade:**

###### **Unidade de pré-tratamento**

Permite trabalhar com matérias-primas com qualidade tão variável como a dos óleos alimentares usados. O óleo é submetido a uma reacção de esterificação metanólica a uma temperatura controlada, utilizando ácido sulfúrico como catalisador. Este tratamento permite reduzir a percentagem de FFA que pode chegar aos 25% nos OAU para 0,5%.

A razão pela qual se utiliza a esterificação metanólica em meio ácido é porque se passássemos directamente à transesterificação básica, devido a elevada acidez presente nos OAU, obteríamos sabão misturado com biodiesel, produtos muito difíceis de separar e com águas de lavagem muito contaminantes.

### **Reactor de metóxido**

Neste reactor é misturado o metanol com o catalisador que é posteriormente bombeado para o reactor principal.

### **Reactor principal (em batelada)**

No reactor principal, os óleos alimentares são misturados com o metóxido de modo a ocorrer a reacção de transesterificação. Este tipo de reactor, em batelada oferece boas características de mistura. Para além disso o efeito de inibição provocado pela formação de subprodutos é facilmente controlado.

### **Rotoevaporador**

Neste equipamento, o metanol é recuperado de modo a ser de novo incorporado no processo, permitindo assim uma economia de reagentes.

### **Centrifugadora**

A centrifugadora permite a separação quer do biodiesel do glicerol, quer posteriormente à neutralização, do biodiesel da água e do ácido, de uma maneira muito mais rápida e eficiente do que outros separadores convencionais. Embora seja um equipamento bastante caro permite níveis de qualidade bastante elevados.

### **Pulmão**

Quando se separa a glicerina do biodiesel produzido é importante analisar a quantidade triglicéridos existentes neste, de modo a ver qual foi a extensão da reacção, se existirem muitos triglicéridos quer dizer que a extensão da reacção foi pequena e que o biodiesel produzido não tem qualidade. O pulmão serve para armazenar esse biodiesel que posteriormente voltará a entrar no processo para uma nova transesterificação. Assim garante-se uma boa qualidade do produto.

### **Catalisador**

O catalisador deve ser preferencialmente o hidróxido de potássio (KOH), pois embora seja mais dispendioso, tem a vantagem de o potássio poder ser precipitado sob a forma de fosfato de potássio ( $K_3PO_4$ ) quando neutralizado com ácido fosfórico, que é um fertilizante. Deste modo as águas de lavagem do processo poderão ser utilizadas para rega.

Na figura seguinte é apresentado um esquema de um exemplo de uma unidade de produção de biodiesel com estas características base.



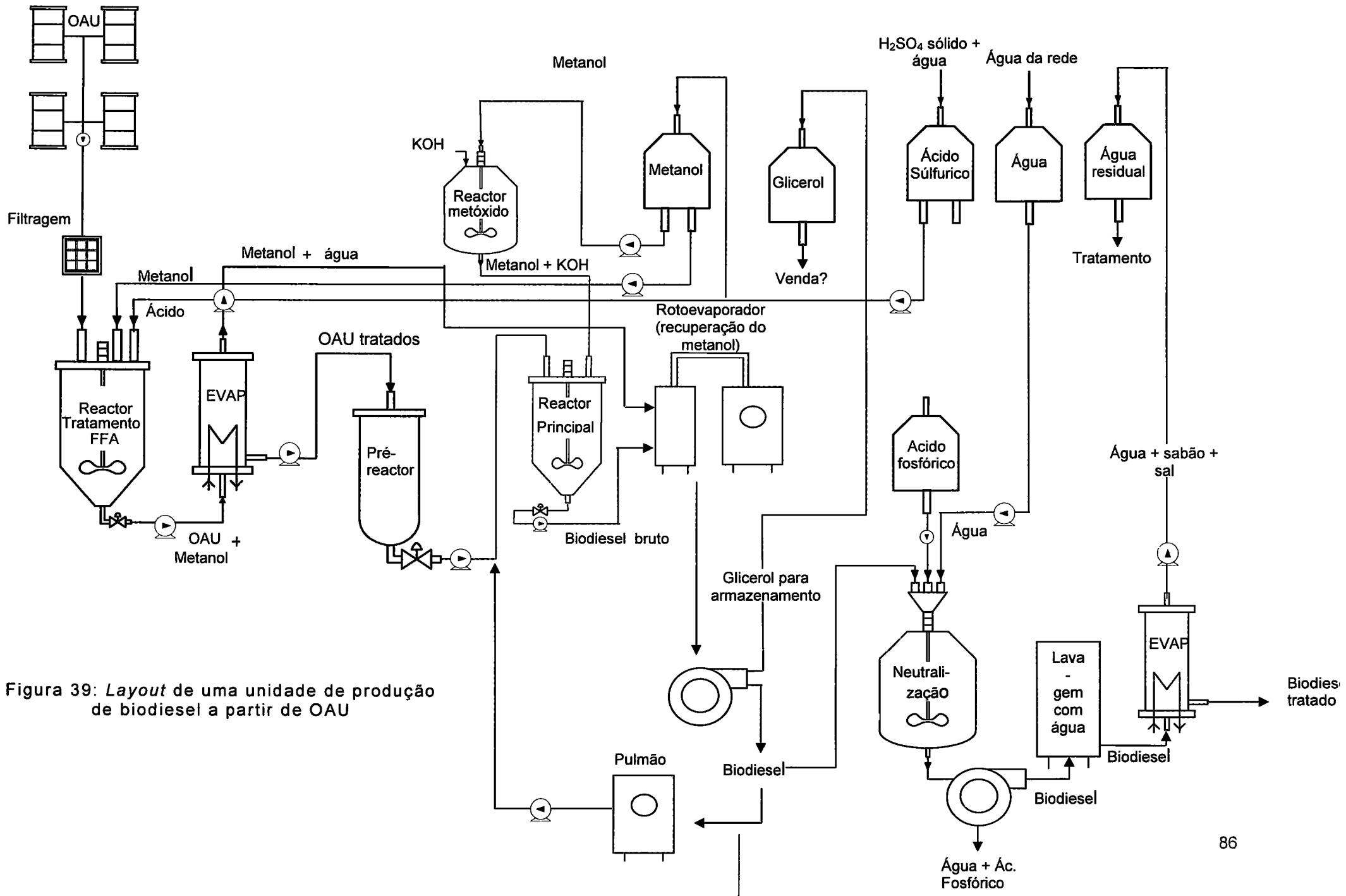


Figura 39: Layout de uma unidade de produção de biodiesel a partir de OAU

#### 4.3.2.2 Estudo de mercado tecnológico

Para efeito de estudo de mercado a nível tecnológico, a AMALGA abriu Concurso Público para aquisição de uma Unidade de Produção de Biodiesel que ficou deserto. Posteriormente abriu-se novo procedimento de Concurso Limitado sem Apresentação de Candidaturas para o fornecimento de uma Unidade de Produção de Biodiesel. Das duas empresas que apresentaram propostas apenas uma foi admitida a concurso, acabando por ser posteriormente excluída por não apresentar todos os elementos pedidos no caderno de encargos. O resultado da abertura dos procedimentos mencionados leva-nos a crer que em Portugal, não existem empresas que consigam responder as necessidades do chamado mercado “à escala piloto”.

Através de uma pesquisa na Internet foi identificada uma empresa espanhola, de Barcelona, que apresentava uma gama de equipamento com capacidades entre 200 e 1250 litros diários com características técnicas similares às que se pretendiam.

Foram consideradas duas propostas da referida empresa, com capacidades de 200 e 1250 litros respectivamente. Das propostas consideradas foram avaliados, entre outros, os seguintes aspectos técnicos:

- Existência de um sistema de recuperação de metanol;
- Existência de um sistema de pré-tratamento que permita a utilização de óleos alimentares usados com qualidade variada;
- Garantia de que o biodiesel produzido obedece aos parâmetros especificados.

Tabela 27: Resumo das propostas para uma unidade de produção de biodiesel

Opções tecnológicas	200 L/dia	1250L/dia
Investimento Unidade de Pré-tratamento €	-	40000
Investimento Unidade de Processamento	39000	74047
Investimento extra € * (4)	-	-
Investimento total €		114047
Processo principal	Transesterificação alcalina	Transesterificação em meio alcalino por hidróxido de sódio ou potássio
Matérias-primas permitidas	Óleos alimentares crus, usados com uma percentagem de acidez superior a 3%.	Óleos alimentares crus, usados com uma percentagem de acidez superior a 3%.
Sistema de recuperação de reagentes	sim	sim
Tipo de pré-tratamento	Esterificação metanólica	Variável consoante o tipo de matéria-prima (esterificação ácida e/ou centrifugação)

\* Inclui Reservatório de combustível, de óleos e de glicerina, 2 bombas de combustível e um kit laboratorial

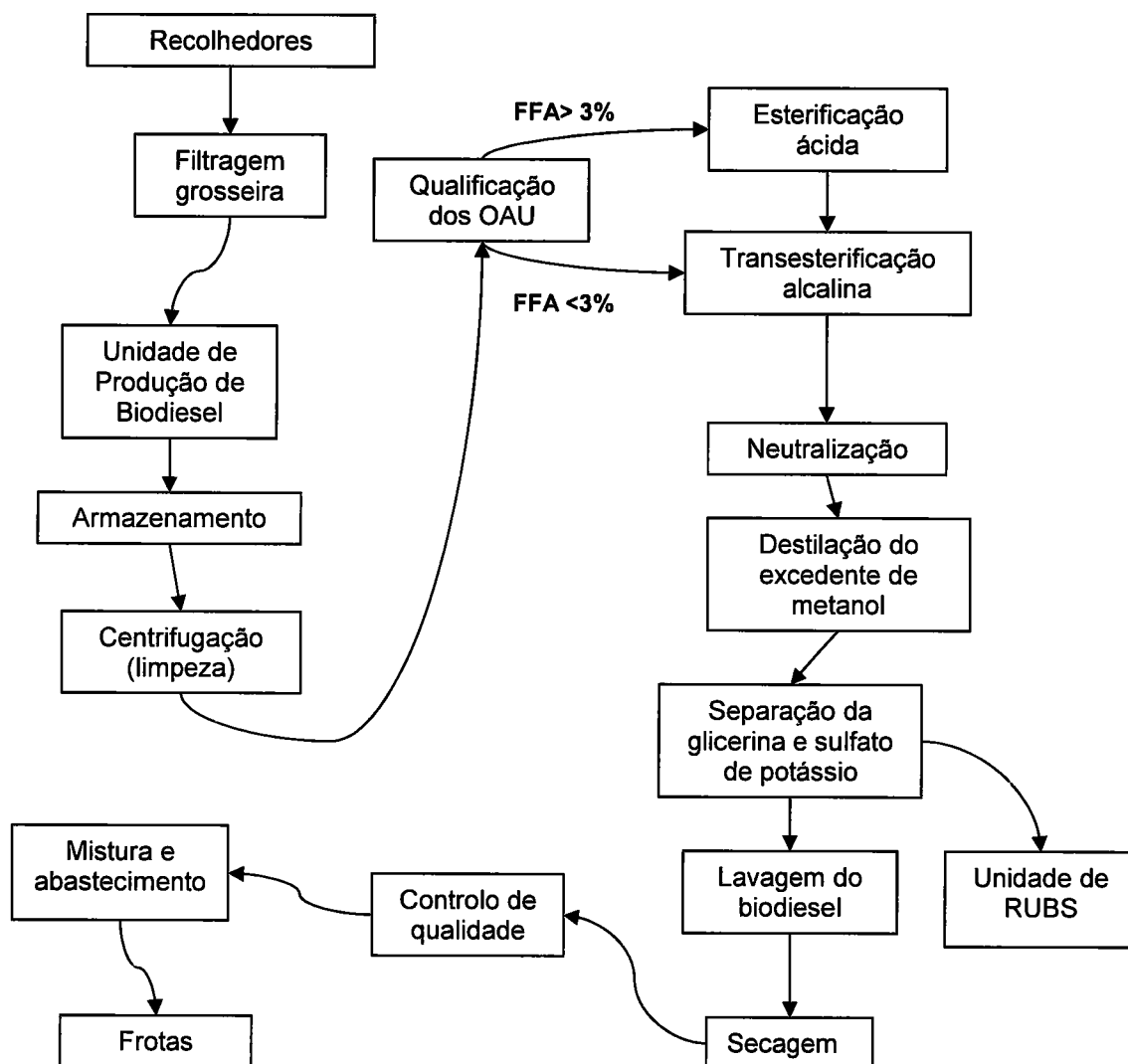


Figura 40: Circuito de valorização dos OAU

#### **4.3.2.3 Análise Financeira da Produção de Biodiesel com base na Proposta Enviada pela Empresa Espanhola “Assessorament Industrial Agrari, S.L.” de Barcelona**

A presente análise tem como objectivo avaliar do ponto de vista financeiro a viabilidade da implementação de uma pequena unidade de produção de biodiesel com base em Óleos Alimentares Usados no parque ambiental da AMALGA, na região de Beja, com a capacidade de produção de 1.200 l/dia.

A proposta que serve de base a esta análise foi enviada pela Empresa Espanhola “Assessorament Industrial Agrari, S.L. de Barcelona.

Uma vez que estamos em presença de um Projecto-piloto, e não, propriamente de um projecto empresarial, esta análise financeira não apresenta o mesmo detalhe geralmente associado a este tipo de análise.

Os objectivos desta análise são:

- Assegurar que, ao longo da vida útil do projecto, os custos de exploração são cobertos pelos proveitos, para que as entidades promotoras do projecto, não tenham mais encargos, do que os investimentos iniciais;
- Determinação dos custos de investimento e exploração relativos às diversas operações;
- Identificar os factores críticos para a viabilidade financeira da produção de biocombustíveis.

Pelo facto da proposta não se encontrar suficientemente desenvolvida, não especificando detalhadamente, entre outros aspectos, as operações necessárias à produção de biodiesel, levou a que parte dos encargos de exploração fossem estimados de uma forma mais grosseira.

Por outro lado, a produção de biodiesel, em Portugal, está numa fase de arranque, pelo que a identificação e quantificação dos seus custos e benefícios ainda apresenta algumas dificuldades.

Apesar destas limitações, procurou-se realizar uma análise sumária que permitisse atingir os objectivos preconizados.

#### 4.3.2.3.1 Investimento e custos de exploração

Globalmente, os investimentos a realizar no ano 1 são os seguintes:

Tabela 28: Plano de Investimentos

Plano de Investimento	Valor s/ IVA €	Origem
Unidade de Processamento	74,047	Agrari
Centrifugadora	40,000	Agrari
Reservatório de Combustíveis	14,200	Tomás Oliveira
Bomba de Combustível	2,100	Agrari
Reservatório de recuperação de óleos	13,600	Agrari
Reservatório de glicerina	350	Agrari
Palete com Cuba de Retenção	620	Agrari
Kit Laboratorial	900	Tomás Oliveira
Manual de Operação	500	Tomás Oliveira
Formação de Pessoal	1,500	Tomás Oliveira
<b>Total</b>	<b>147,817</b>	

Como se pode constatar, na tabela dos investimentos a realizar, estão incluídas diversas rubricas que não correspondem a um investimento corpóreo, como sejam a formação de pessoal.

Relativamente a custos de investimento com o edifício onde a unidade irá ser instalada, estes não foram contabilizadas pois a AMALGA já possui um edifício que pode ser utilizado para este efeito.

Os custos de exploração considerados foram os seguintes:

- Pessoal
- Manutenção de equipamentos
- Matérias-primas
- Serviços
- Formação do pessoal
- Seguros
- Gastos gerais

As matérias-primas mais relevantes para a produção de biodiesel são, em primeiro lugar, os óleos alimentares, e em menor escala o Metanol, Hidróxido de Sódio, Ácido Sulfúrico e Antioxidante. De acordo com informação fornecida, estimou-se que os encargos médios anuais com a aquisição de matérias-primas ascendam a cerca de 125.000 €.

A rubrica “serviços” diz respeito aos encargos com a energia eléctrica e térmica, os quais se estima que ascendem a cerca de 18.000 €/ano. Para a componente de análise laboratorial da matéria-prima entrada e do produto final estima-se um valor de cerca de 16.000€/ano. Este valor tem como base o preço praticado pelo INETI para realizar as análises a todos os parâmetros que constam na norma europeia EN 14214, contudo ainda não está definida a frequência nem os parâmetros que devem efectivamente ser realizados.

As despesas de manutenção são um valor fixo anual, função do valor dos investimentos, tendo sido utilizada a taxa de 6 %. Os gastos gerais representam 10 % dos restantes custos de exploração. Os seguros correspondem a 0,25% dos investimentos. As percentagens mencionadas anteriormente são as utilizadas em projectos da mesma índole, mas como já foi referido, como se trata de um projecto em curva de aprendizagem, foram inflacionados por uma questão de prudência.

Tabela 29: Custos de exploração médios anuais

Rubricas	€
Pessoal	22.742
Manutenção de equipamentos	6.646
Matérias-primas	125.003
Serviços	34.000
Formação do pessoal	750
Seguros	365
Gastos gerais	18.951
<b>Total</b>	<b>208.456</b>

#### 4.3.2.3.2 Receitas de exploração

As receitas de exploração consideradas respeitam unicamente a valorização do biodiesel. Embora em muitos projectos seja referido o aproveitamento dos subprodutos como a glicerina (para a indústria de sabões) ou o sulfato de potássio (para usar como fertilizante) estes não foram contabilizados como receita. Com efeito, a valorização da glicerina requer avultados investimentos em equipamento e a sua venda a empresas de valorização, por via da multiplicação de projectos de produção de biodiesel, pode vir a tornar-se difícil ou, baixar significativamente o seu preço, pelo que se optou por não contabilizá-la como receita. Mas é de referir que a viabilidade de um projecto deste género passa pela valorização/venda dos subprodutos.

O aproveitamento do sulfato de potássio, subproduto da produção de biodiesel, como fertilizante tem sido referenciado em parte da bibliografia existente sobre estas

matérias, no entanto são necessários investimentos complementares para a sua transformação, pelo que se optou, nesta análise, pela sua não consideração.

No que diz respeito ao ISP, de acordo com a legislação existente (Decreto-Lei nº 66/2006), "... os pequenos produtores dedicados, reconhecidos nos termos do artigo 7º do Decreto-Lei nº 62/2006, de 21 de Março, beneficiam de isenção total de imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos até ao limite máximo global de 15 000 t."

No que diz respeito ao IVA, existem duas situações, a entidade que adquire o equipamento e as matérias-primas, tem uma actividade sujeita, e então tem o regime normal, ou tem uma actividade isenta de IVA. No primeiro caso, vai receber a dedução do IVA em relação aos encargos de investimento e exploração. No segundo caso, deverá pagar os encargos acrescidos com o IVA.

Como estamos em presença de entidades sujeitas ao regime geral de IVA, para esta análise, não vamos entrar em linha de conta com este imposto.

Assim, o biodiesel produzido é valorizado com base no preço de mercado do gasóleo. De uma produção média anual de biodiesel estimada (correspondente a 200 dias de laboração) de 240.000 litros, valorizada a 1 € o litro, tem-se uma receita bruta anual de 240.000 €

#### **4.3.2.3.3 Apresentação de Resultados**

Os principais indicadores calculados para esta análise foram os seguintes:

**Custo de exploração unitário do biodiesel: 0.92 €/litro.**

Para o cenário base, procurou-se apurar o limiar de rentabilidade, ou seja, a produção mínima anual, por forma às receitas serem iguais aos custos de produção. Considerando como custos fixos: o pessoal, a manutenção, os seguros e a formação, bem como os gastos gerais correspondentes, e os restantes encargos como custos variáveis, constata-se que numa situação cruzeiro, a produção mínima a obter é de 123.704 litros ano por forma a que as receitas sejam iguais aos custos (Break-even). O valor previsto para uma situação de cruzeiro é de 240 000 litros/ano.

Partindo destes pressupostos, o valor da Taxa Interna de Rentabilidade foi estimado em 23 %. O período de recuperação do capital é de 5 anos.

## 5 CONCLUSÕES

---

Os óleos alimentares usados (OAU) são um tipo de resíduos que é geralmente proveniente das actividades domésticas, industriais, entre outras.

A sua gestão é de extrema importância, não só pelo facto de evitar potenciais problemas ambientais associados às práticas inadequadas a jusante da sua produção, mas também pela questão da sua valorização. A possibilidade de produzir biodiesel a parti de OAU constitui uma boa alternativa.

No âmbito deste trabalho pretendeu-se contribuir para:

- Identificar os principais produtores de óleos alimentares usados na zona de abrangência da AMALGA;
- Quantificar quantitativamente e qualitativamente os óleos alimentares usados produzidos;
- Identificar as soluções de gestão e valorização dos óleos alimentares usados existentes em Portugal;
- Identificar algumas soluções a nível internacional;
- Definir um Sistema de Gestão Integrado dos óleos alimentares produzidos na AMALGA que inclua recolha, valorização e encaminhamento do produto final.

Para se proceder à caracterização da produção de óleos alimentares usados produzidos na área de abrangência da AMALGA foram utilizadas várias fontes e metodologias, nomeadamente:

- a) Fontes de dados oriundos de agentes cuja actividade se insere nesta temática;
- b) Fontes de dados provenientes de estudos já efectuados sobre o tema abordado;
- c) Estimativas efectuadas no âmbito deste trabalho

Na área de abrangência da Associação de Municípios Alentejanos para a Gestão do Ambiente (concelhos de Almodôvar, Aljustrel, Barrancos, Beja, Castro Verde, Mértola, Moura, Serpa e Ourique), foram identificados dois sectores de produção de OAU, o doméstico e o HORECA, que abrange hotéis, restaurantes, serviços de *catering*, cantinas e refeitórios. Não existem na zona actividades industriais com produção deste tipo de resíduo.

No que se refere à qualificação dos OAU produzidos na região da AMALGA, os OAU identificados, são provenientes essencialmente da utilização de óleos de origem vegetal (óleo de soja, girassol, azeite entre outros).



No que se refere às quantidades de OAU produzidos na área de abrangência da AMALGA e apesar de não se conhecerem dados precisos sobre as quantidades de OAU produzidos a nível regional, pode-se concluir o seguinte:

- O sector doméstico representa cerca de 55% da produção total de OAU e não é abrangido por qualquer tipo de sistema de recolha. O sistema de esgotos é o destino habitual para este tipo de resíduo. Estima-se que neste sector sejam produzidos anualmente cerca de 500 toneladas de OAU.
- No sector HORECA foram identificados três subsectores, os restaurantes, as escolas e outros (outras entidades com cantina). A produção neste sector ronda as 409 toneladas anuais. Apesar de representarem o maior número, os restaurantes não representam a maior produção pois esta varia consoante o seu nível de actividade, enquanto que nas escolas e outros, o número de refeições mantém-se quase inalterável ao longo do ano. Segundo inquérito telefónico, nos restaurantes o número médio de refeições diárias é de 42, nas escolas de 175 e em outros de 150. A média semanal de número de litros de óleo adquiridos é de 7,24 nas escolas, 7,19 nos restaurantes e 9,54 em outros. Este valor é quase metade dos 15 litros apontados pelo IPA para este sector.
- No que respeita ao destino que cada produtor dá aos OAU que produz, 26% dos restaurantes inquiridos tem uma empresa que os recolhe, bem como 35% das escolas e 36% de outros.
- Na zona de abrangência da AMALGA foi identificado um mercado de recolha a funcionar, ainda precariamente, com grandes falhas, mas que começa a ganhar contornos.

A avaliação efectuada através do estudo desenvolvido conclui que a entrada no mercado de recolha requer um grande esforço financeiro de forma a adquirir uma frota de recolha, bem como equipamento de recolha (vasilhas, óleões) e material de limpeza do equipamento. Dada a dimensão e dispersão do sector, bem como dos quantitativos não o justificarem, conclui-se que esta opção não é viável.

Foi demonstrado que, devido à inexistência de qualquer tipo de sistema de recolha no sector doméstico, e visto este representar a maior fatia no que respeita à produção de OAU, seria o melhor sector para captar OAU.

- Baseado em outras experiências nacionais e internacionais, concluiu-se que a melhor maneira de tentar captar a produção doméstica seria integrá-la em circuitos de recolha que abrangessem outros sectores.
- Ficou também demonstrado que dada a dificuldade de abranger o sector doméstico, devido à sua organização e particularidades (inúmeras unidades familiares desagregadas e com produções unitárias baixas), a melhor solução

seria integrar este circuito no circuito dos grandes produtores de modo a otimizar o sistema da recolha, tendo em conta a participação voluntária dos cidadãos.

- Uma das possíveis formas de incentivar a recolha a este nível seria a colaboração voluntária entre os operadores de recolha e as escolas. Em articulação com campanhas de sensibilização dirigidas à população escolar, seria fomentada a entrega, por parte desta, de óleo alimentar usado proveniente das respectivas habitações. Este tipo de iniciativa pode ser estendido também a outras entidades com cantina onde se pode fomentar a entrega dos óleos alimentares usados por parte dos funcionários na própria cantina, que será posteriormente recolhida pelos operadores de recolha.
- Outra forma de abranger os pequenos produtores, é através da recolha selectiva de óleos alimentares usados, em contentores específicos (oleão) colocados junto dos ecopontos. Esta alternativa funcionaria como uma experiência piloto devido a esta apresentar maior susceptibilidade de contaminação.

Foi demonstrado que, numa primeira fase, a melhor solução para a AMALGA passaria por um consórcio com uma empresa de recolha, que já tenha um circuito de recolha montado na zona e que queira integrar a recolha nas escolas nesse circuito. Essa recolha não teria qualquer tipo de encargos para a AMALGA nem para as escolas, a empresa de recolha beneficiaria das campanhas de sensibilização feitas pela AMALGA neste sentido e além de abranger um sector que de outra forma seria complicado abranger, ficará na posse dos OAU recolhidos e dos lucros que daí advierem. Esta seria a opção mais económica para a AMALGA, e que serviria também para criar condições de know-how ao nível da recolha (aferrir quantidades recolhidas, qualidade dos óleos, adesão da população, dificuldades etc.) e funcionará como fase antecedente à instalação de uma unidade de valorização de óleos alimentares usados.

Conclui-se que a produção de biodiesel é a solução mais vantajosa como valorização dos OAU, quer do ponto de vista ambiental, quer do ponto de vista económico. Possibilita não só benefícios ambientais relevantes em relação à utilização do gasóleo, como também possibilita uma redução significativa nos custos com combustível da AMALGA.

O biodiesel produzido a partir de OAU pode ser utilizado em qualquer veículo diesel em proporções que podem variar de 5 a 30%, sem necessidade de alterações de motor e com a garantia dos fabricantes consultados.

Foi também demonstrado que a viabilidade da implementação de uma unidade de produção de biodiesel no parque ambiental da AMALGA depende essencialmente de dar escala ao projecto. A localização central da AMALGA e os bons acessos podem

permitir a captação dos OAU produzidos em outras entidades similares situadas no Alentejo que queiram integrar o projecto.

Conclui-se também que na segunda fase de instalação da unidade de produção de biodiesel, a situação ideal passaria por um protocolo de colaboração entre várias entidades similares à AMALGA, ou com um possível interesse na produção de biodiesel, tal como a Empresa de Desenvolvimento e Infra-estruturas do Alqueva (EDIA). Esta parceria daria uma escala ao projecto que permitiria a instalação de uma unidade de biodiesel com as características referidas em 4.3.2, ou seja equipamento mais dispendioso, como é o caso de centrifugadoras e de alguns outros equipamentos de pré-tratamento, mas que permitem produzir um biodiesel de maior qualidade que cumpra a norma europeia. A unidade avaliada e a implementar deverá ter uma capacidade para 1250 litros diários, onde o biodiesel seria produzido a um custo de 0,92 euros por litro.

As avaliação efectuada indica que nesta segunda fase, a AMALGA deveria comprar a uma ou mais empresas de recolha os OAU para valorização, de modo a colmatar o stock de matéria-prima, que apenas com a recolha nas escolas seria insuficiente e incerto, podendo comprometer a rentabilidade da unidade de produção de biodiesel.

## 6 REFERÊNCIAS

---

Abreu. F.R.. Lima. D. G.. Hamú. E. H.. Wolf C.. Suarez. P. A. Z. (2003) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* no prelo. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Ministério da Indústria e do Comercio, Secretaria de Tecnologia Industrial: Brasília – DF (1985).

AnGgraini-Süß. A.A.(1999) *Wiederverwertung von gebrauchten Speiseölen/-fetten im energetisch-technischen Bereich: Ein Verfahren und dessen Bewertung*. Tese de doutorado. Fortschr. Ber. VDI Série 15 n<sup>o</sup> 219, Editora VDI. Duesseldorf, 210 pp.

AOCS - American Oil Chemists Society (1985) *Official and Tentative Methods*, 3<sup>a</sup> Ed, vol. 1. Chicago. USA

Arellano. D.B. (1993) *Óleos & Grãos* 13, 10.

Assesorament Industrial Agrari, S.L., Barcelona (2005) *Anteproyecto para el montaje e puesta en marcha de una planta productora de biodiesel partiendo de aceites vegetales nuevos e usados*. Barcelona. Spain.

Assman. G.. Blasey. G.. Gutsche. B.. Jeromin. L.. Rigal. Jr.. Armengand. R.. Cormary. B. (1996) *Continuous Progress for the Production of Lower Alkayl Esters* US Patent No. 5,514,820.

Nacional Biodiesel Board (2005) site da BiodieselBoard consultado em [www.biodiesel.org/](http://www.biodiesel.org/) acedido a 17 de Maio de 2005.

Bonomi. A.(2004) – *Biocombustíveis - A vocação Brasileira para uma matriz energética sustentável*, apresentação em “Powerpoint”, Salvador, Bahia, Brasil.

Boocock. D. G. B.. Konar S. K.. Mao V.. Lee C.. Buligan S..(1998) *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 1167.

Boocock. D.G.B. (2001) *Single-Phase Process for Production of Fatty Acid Methyl Esters from Mixtures of Triglycerides and Fatty Acids*. Canadian Patent No. 2,381,394.

Boocock. D.G.B.. Konar. S.K.. Mao. V.. Lee. C.. Buligan. S.(1998) *Fast Formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils*. JACOS, 75 pp 1167-1172.

Booth. E.. Booth. J.. Cook. P.. Ferguson. B.. Walker. K. (2005) *Economic Evaluation of Biodiesel Production from Oilseed Rape grown in North and East Scotland* October. SAC Consultancy Division.

Camps. M..Marcos F. (2002) Los Biocombustibles. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.

Canakci. M.. Van G.J.(2001) Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. ASAE Transactions, 44(6):1429-1436

Canaksi. M.. Van Gerpen. J. (1999) Biodiesel production via acid catalysis. Transactions of the ASAE. St. Joseph, v. 42, n.5, p. 1203-1210.

Chandra. B.. Prakash. A. (1998) Critical Review of Biodiesel as a Transportation Fuel in Canada; Transportation Systems Branch Air Pollution Prevention Directorate Environment Canada.

Chang. D. Y. Z.. Gerpen J. H. V.. Lee I.. Johnson. L. A.. . Hammond. E. G.. Marley. S. J. (1996) Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. JAOCS, 73(11) pp 1549-1555.

Chang. D. Y. Z.. Gerpen. J. H. V. (1997) Fuel properties and engine performance for biodiesel prepared from modified feedstocks. SAE Paper No. 971684. Warrendale, MI: SAE.

Chang. D. Y. Z.. Gerpen. J. H.V.. Lee. I.. Johnson L. A.. Hammond. E. G.. Marley. S. J. (1996) Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. JAOCS. 73(11): 1549-1555.

Chemat. F.. Esveld. E. (2001) Microwave superheating of organic liquids: origin, effect and application. Chemical Engineering & Technology, 7, 735 – 744.

Clavel. M. R.(2004) Diseño de un recipiente para la recogida de aceites vegetales usados. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de. Barcelona. Spain

Cooke. B.. Bertram. B.. Abrams. C. Purification of Biodiesel using Synthetic Magnesium Silicate. Dallas Group, USA.

Dabdoub. M. J.. Dabdoub. V. B.. Hurtado G. H.. Aguiar F. B.. Batista A. C. F.. Hurtado C. R.. Figueira A. C. B.. (2003) Anais do Congresso Internacional de Biodiesel, Ribeirão Preto, Brasil.

Darnoko. D.. Cheryan. M. (December 2000) Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor JAOCS 77, 1263-1267.

Dirección General de Calidad Ambiental de Españã

Dorado. M. P., Arnal. J. M., Gómez. J., Gil. A., Lopez. F. J. (2002) *Trans. ASAE* 45, 519.

Drown. D. C., Cox. J. L., Wood. B. R. (1995) Hydrogenated soy ethyl ester (HySEE) process refinement. Site oficial da National Biodiesel Board Aug. 1995. Disponível em: <http://www.biodiesel.org/default2.htm> Acesso em: 9 de abr. de 2001.

Encinar. J. M., González. J. F., Rodríguez. J. J., Tejedor. A., (2002) *Energy Fuels*. 16, 443.

Enguídanos. M., Soria. A., Kavalov. B., Jensen P. (2002) Techno-economic analysis of Bio-diesel production in the EU: a short summary for decision-makers European Commission Joint Research Centre (DG JRC) Institute for Prospective Technological Studies European Communities, Report EUR 20279 EN

Ferrari. R. A., Oliveira. V. S., Leone. R. S., Scabio. A. (2002) *Anais do Simpósio Tendências e Perspectivas da Oleoquímica e Petroquímica*, Rio Grande, Brasil.

Filip. V., Zajic. V., Smidrkal. J. (1992) *Rev. Fr. Corps Gras*. 39, 91.

Foglia. T.A., Jones. K. C., Haas. M. J. & Scout. K. M. (2002) Technologies supporting the adoption of biodiesel as an alternative fuel. The cotton gin and oil mill press.

Freddman. B., Butterfield. R. O., Pryde. E. H., (1986) *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63. 1598.

Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T- L.; Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61(10), pag.1638-1643, 1984.

Freedman. B., Butterfield. R.O., Pryde. E.H. (1986) *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63, 1375.

Freedman. B., Pryde. E.H., Mounts. T.L. (1984) *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1638.

Gay. L., Diehl. P. (1992). *Research methods for business and management*. New York:Maxwell Macmilan.

Gerpen. J. V. (2002) Iowa State University Ames, Iowa Business Management for *Jornal Folha de São Paulo, Especial Agrishow 2002*, 29 de abril de 2002, pág. 9.

Gerpen. J. V., Shanks. B., Pruszko. R., Clements. D., Knothe G. (2004) *Biodiesel Analytical Methods*. National Renewable Energy Laboratory. Eastern Connecticut. USA.

Gerpen. J. V.. Shanks. B.. Pruszko. R.. Clements. D.. Knothe G. (2004) Biodiesel Technology and Feedstocks. National Renewable Energy Laboratory. Eastern Connecticut. USA.

Graboski. M. S.. McCormick R. L. (1998) Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24 pp 125-164.

Graboski. M.S.. McCormick. R.L.. Alleman. T.L.. Herring. A.M. (2003) The Effect os Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine – Final Report; Colorado Institute for Fuels and Engine Research, Colorado. USA.

Graille. J.. Lozano. P.. Pioch. D.. Geneste. (1986) *P. Oléagineux* 41, 457.

Graille. J.. Lozano. P.. Pioch. D.. Geneste. P. (1985) *Oléagineux*. 40, 271.

Gusmão. J.. Brodzki. D.. Djéga-Mariadassou. G.. Frety. R. (1989) Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO<sub>2</sub> and sulphided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catal. Today* 5 533.

Haas. M.J.. Michalski. P.J.. Runyon. S.. Nunez. A.. Scott. K.M. (2003) Production of FAME from Acid Oil, a By-product of Vegetable Oil Refining, *JAACS*, 80, 1 pp 97-102.

Haas. M.J.. Bloomer. S.. Scott. K. (2002) Process for the Production of Fatty Acid Alkyl Esters, US Patent No. 6,399,800.

Hanna. M. A. Ali. Y.. Cuppett. S. L. (1996) Crystallization characteristics of methyl tallowate and its blends with ethanol and diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists Society*. v. 73, n. 6, pp 759-763, Jun. 1996.

Harrington. K.J.. D'Arcy-Evans. C. (1985) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24, 314.

Hoffman. G. (1989) The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products. San Diego CA: Academic Press.

Internacional Energy Agency (2004) Biofuels for Transport – An Internacional Perspective.

IPA 2004, Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos Óleos Alimentares Usados.

Journey to Forever (2004) site Journey to Forever consultado em <http://journeytoforever.org/> acedido a 15 de Março de 2005.

Jurisch. C.. Meyer - Pittroff R. (1995) Verwertung von pflanzlichem Altfett als Biogener Kraftstoff. Palestra proferida no 3<sup>a</sup> Simpósio „Im Kreislauf der Natur - Naturstoffe für die moderne Gesellschaft“, Würzburg, 3 a 5 de julho de 1995.

Khan. A. K. (2002) Research into Biodiesel Kinetics & Catalyst Development. Brisbane – Australia.

Knothe. G. (2002) A&G, 12, 222.

Knothe. G..Dunn. R. O.. Bagby. M. O. (1997) Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. Fuels and Chemicals from Biomass. Washington, D.C.: American Chemical Society.

Kusdiana. D.. Saka. S. (2001) J. Chem. Eng. Jpn. 34, 383.

Kusdiana. D.. Saka. S. (2001) Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol. Fuel 80 pp 693-698.

Laurent. R.. Laporterie. A.. Dubac. J.. Lefevre. S.. Audhuy. M. (1992) Specific activation by microwaves: myth or reality, J. Org. Chem., 57, 7099–7102.

Lima. P. C. R. (2004) O biodiesel e a inclusão social. Câmara dos Deputados. Consultoria Legislativa. Anexo III – Térreo Brasília – DF. Brasil.

Löhrlein. H-P.. Jiménez M.D.R. (2000) Biofuel from used cooking oil for the public transport of Valencia. 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, 5 a 9 de junho de 2000.

Ma. F.. Clements. L. D.. Hanna. M. A. (1999) Biodiesel production: a review. Bioresource Technology 70, 1-15 .

Mittelbach. M. (2000) The importance of diesel fuel substitutes from non – edible seed oils. International Liquids Biofuels Congress proceedings, Curitiba Parana, Brazil. Jefferson City, MO: National Biodiesel Board

Mittelbach. M.. Koncar. M. (1998) Method for the Preparation of Fatty Acid Alkyl Esters. US Patent No. 5,849,939.

Mittelbach. M.. Pokits. B.. Silberholz A. (1989-1991) Production and Fuel Properties of Fatty Acid Methyl Esters From Used Frying Oil

Mittelbach. M.. Pokits. B.. Silberholz. A. (1992) Production and Fuel Properties of Fatty Acid Methyl Ester from used Frying Oil. In : Liquid Fuels from Renewable





Sources. Proceedings of an Alternative Energy Conference Nashville, Tennessee. American Society of Agricultural Engineers. pp 74-78.

Mittelbach. M.. Tritthard. P. (1988) J. Am. Oil Chem. Soc. 65, 1185.

Mulangala. M.. Tshiamala. K.(1981) Entropie 98, pp 97-98.

Nascimento. M. G.. Costa Neto. P.R.. Mazzuco. L.M. (2001) Biotransformação de óleos e gorduras – utilização de lipases para obtenção de biocombustíveis. Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento. Ano III, n. 19, p. 28-31.

Nascimento. M. G.. Costa Neto. P. R.. Mazzuco. L. M. (2001) Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento 19, 28.

Nascimento. M. G.. Costa Neto. P. R.. Mazzuco. L. M. (2001) Biotransformação de óleos e gorduras - Utilização de lipases para obtenção de biocombustíveis. Revista Biotecnologia de Ciência & Desenvolvimento, v.19, pp 28-31.

National Biodiesel Board. In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de Julho, 1998; p.42

Neto. P.R.C.. Rossi. L. F. S. (1999) Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova Na Escola.

Nye. M. J.. Williamson. T. W.. Deshpande. S.. Schrader. J. H.. Snively. W. H.. Yurkewich. T. P.. French. C. L. (1983) Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary Tests. Journal of the American Oil Chemists' Society 60, no. 8 pp 1598-1601.

Overeem. A..Buisman. G. J. H..Derksen. J.T.P..Cuperus. F.P..Molhoek. L..Grisnich. W..Goemans C. (1999) Industrial Crops and Products. 10 pp 157 – 165.

Parente. E. J. S. (2003) Uma aventura Tecnológica num país engraçado, Fortaleza, Ceará, 30 de Março de 2003. [www.tecbio.com.br](http://www.tecbio.com.br).

Penteado. M.. (2005) Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de acção para o sucesso do programa brasileiro de biodiesel. Escola Politécnica da USP, São Paulo. Brasil.

Pineiro-Avila. G.. Salvador. A.. De La Guardia. M. (1998) Microwave-assisted saponification of animal greases for cholesterol determination. Anal. Chim.Acta, 371, pp 297 –303.

Plank. C.. Lorbeer. E. (1994) J. Chromatogr. 683, 95.

Prakash. R.. Henham. A.. Krishnan. B. I. (1998) Net energy and gross pollution from bioethanol production in India. Fuel, 77(14): pp 1629-1633.

Pro teste, n.º 226. (2002) Resíduos de óleos alimentares – Comprar fritar e...depois? pp. 44-45, Junho de 2002.

Pryde. E.H.(1984) J. Am. Oil Chem. Soc. 61, 1609.

Pudel. F.. Lengenfeld. P. (1993) Aufbereitung und energetische Nutzung vegetabiler Abfallfette. Fat Sci. Technol., Ano 95, Julho de 1993, p.491-497.

Ramos. L. P.. Costa Neto. P. R.. Rossi. L. F. S.. Zagonel. G. F.(2000) Quim. Nova 23, 531.

QUERCUS (2004) Site do CIR. Documento consultado em [www.quercus.pt/cir/index.htm](http://www.quercus.pt/cir/index.htm) acedido a 5 de Fevereiro de 2005.

Rograsa (2005) Site da Rograsa consultado em [www.rograsa.net](http://www.rograsa.net) acedido a 15 de Setembro de 2005.

Saifuddin. N.. Chua. K.H. (2004) Production of Ethyl Ester (Biodiesel) from used Frying Oil: Optimization of Transesterification Process using Microwave Irradiation Malaysian Journal of Chemistry, Vol. 6, No. 1, pp 077 – 082.

Saka. S.. D. Kusdiana. (2001) Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol. Fuel 80 pp 225-231.

Scharmer. Klaus. (2001) Biodiesel – Energy and Environmental Evaluation of Rapeseed-Oil-Methyl-Ester; Union for Promoting Oilseeds and Proteinplants, Novembro 2001.

Schmidt. K.. Gerpen. J. H.V. (1996) The effect of biodiesel fuel composition on diesel combustion and emissions. SAE Paper No. 961086. Warrendale, PA: SAE.

Schuchardt. U.. Sercheli. R.. Vargas. R.M. (1997) Transesterification of Vegetable Oils: a Review. 9 de Maio de 1997.

Schumacher. L. G.. Gerpen. J.H.V. (1996) Research needs resulting from experiences of fueling of diesel engines with biodiesel. In Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources -- Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference, 207-216, Nashville, TN, 15-17 September. St Joseph, MI: ASAE. 27

Schwab. A.W.. Baghy. M.O.. Freedman. B. (1987) Fuel, 66, 1372.

Sharp. C. A. (1998) Characterization of biodiesel exhaust emissions for EPA 211(b). Final report for National Biodiesel Board. Southwest Research Institute, San Antonio, TX.

Sheeham. J. S.. Camobreco. V.. Duffield. J.. Graboski. M.. Shapouri. H. (1998) An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles. National Renewable Energy Laboratory. Task No. BF886002. May 1998. Colorado. USA.

Snape. J.B.. Nakajima. M. (1996) Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. Journal of Food Engineering, Essex, v.30, pp1-41.

Sonntag. N. O. V. (1982). Glycerolysis of fats and methyl esters – status, review, and critique. JAOCS, 59 (10), 795A-802A.

Staat. F.. Vermeersch. G. (1993) Rev. Fr. Corps Gras 5/6, 167.

Stern. R.. Hillion. G. (1990) Eur. Pat. Appl. EP 356,317 (Cl. C07C67/56), 1990; Chem. Abstr. 113: P58504k.

Stidham. W.D.. Seaman. D.W.. Danzer. M.F. (2000) Method for Preparing a Lower Alkyl Ester Product from Vegetable Oil. US Patent No. 6,127,560.

Suarez. P.A.Z.. Santos. A. L. F. (2005) Notas do LMC – Óleos e Gorduras: obtenção e fabricação de combustíveis alternativos. Universidade de Brasília. Brasil.

Sylvain. C. (1999) Uses of glycerol and competition with other polyols; Workshop "By-products", CTVO-net.

Szpiz. R. R.. Jablonka. F. H.. Pereira. D. A.. Hartman. L.(1984) Boletim de Pesquisa N° 008, Embrapa – Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar: Rio de Janeiro. Brasil.

The Non Technical Barriers Network.(1998) Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Paris. França.

Tyson. K. S.. (2001) Biodiesel Handling and Use Guidelines. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP – 580 – 30004.

Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. (1992) Fats and Fatty Oils. Vol. A10, 245-276.

Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. (1992) Fats and Fatty Oils. Vol. A10, 173-244.

Weisz. P. B., Haag. W.O., Rodewald. P.G. (1979) Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. Science

Williams. M.A. (1997) Extraction of Lipids from Natural Sources. Chapter 5 from Lipid Technologies and Applications, Edited by F.D. Gunstone and F.B. Padley, Marcel Dekker. New York. USA.

Wright. H.J., Segur. J.B., Clark. H.V., Coburn. S.K., Langdon. E.E., DuPuis. (1944) E.N. Oil & Soap . 145.

Zagonel. G. F. (2000) Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir de transesterificação etílica do óleo de soja. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná (Sector de Ciências Exactas). Curitiba, Nov.2000. 70p. Brasil.

Zaher. F.A. (1990) Grasas y Aceites, 41, 82.

Zhang. Y., Gerpen. V. J. H. (1996) Combustion analysis of esters of soybean oil in a diesel engine. SAE Paper No. 960765. Warrendale, MI: SAE.

Zhou. W., Konar. S.K., Boocock. D.G.B. (2003) Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils. JAOCS, 80 367-371.

**7 ANEXOS**

---

## Anexo I – Especificações do Biodiesel

Biodiesel	Unidade	Austrian Standard C1190 Feb. 91 <sup>1)</sup>	DIN 51606 Sept 1997	U.S. Quality Specification NBB/ASTM	Euro Standard EN 14214
Densidade a 15°C	g/cm <sup>3</sup>	0.86 - 0.90	0.875 - 0.90	/	0.86 - 0.90
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	6.5 - 9.0 (20°C)	3.5 - 5.0	1.9 - 6.0	3.50 - 5.00
Ponto de inflamação	°C (°F)	min. 55 (131)	min. 110 (230)	min. 100 (212)	min. 120 (248)
CFPP	°C (°F) verão inverno	max. 0 (32) max. -8 (17.6)	max. 0 (32) max. -20 (-4)	/	<sup>2)</sup>
Enxofre	mg/kg	max. 200	max. 100	max. 500	max. 10.0
Conradson (CCR) at 100% at 10%	% massa	max. 0.1 /	max. 0.05 /	max. 0.05 /	/ max. 0.30
Número de cetano	-	min. 48	min. 49	min. 40	min. 51
Cinzas sulfatadas	% massa	max. 0.02	max. 0.03	max. 0.02	max. 0.02
Conteúdo de água	mg/kg	free of deposited water	max. 300	/	max. 500
Água e sedimentos	vol. %	/	/	max. 0.05	/
Contaminação total	mg/kg	/	max. 20	/	max. 24
Corrosão do cobre (3 hs, 50°C)	Grau de corrosão	/	1	No. 3b max.	1
Número de acidez	mg	max. 1	max. 0.5	max. 0.8	max. 0.50
Estabilidade à oxidação	h	/	/	/	min. 6.0
Metanol	% mass	max. 0.30	max. 0.3	max. 0.2	max. 0.20
Éster	% mass	/	/	/	min 96.5
Monoglicéridos	% mass	/	max. 0.8	/	max. 0.80
Diglicéridos	% mass	/	max. 0.4	/	max. 0.20
Triglicéridos	% mass	/	max. 0.4	/	max. 0.20
Glicerina livre	% mass	max. 0.03	max. 0.02	max. 0.02	max. 0.02
Glicerina Total	% mass	max. 0.25	max. 0.25	max. 0.24	max. 0.25
Índice de iodo		/	max. 115	/	max. 120
Ácido linoleico ME	% mass	/	/	/	max. 12.0
Polinsaturados (>=4db)	% mass	/	/	/	max. 1
Fósforo	mg/kg	/	max. 10	/	max. 10.0
Metais do Grupo I (Na+K)	mg/kg	/	max. 5	/	max. 5.0
Metais do Grupo II (Ca + Mg)	mg/kg	/	/	/	max. 5.0

## **Anexo II – Principais Elementos de política europeia e nacional relacionados com os biocombustíveis**

### **Protocolo de Quioto**

Na sequência da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas de 1992, a comunidade internacional adoptou, em 1997, o Protocolo de Quioto, com vista a garantir o combate efectivo às alterações climáticas através do estabelecimento de compromissos quantificados de limitação ou redução das emissões dos seis principais GEE por si regulados e tendo em vista uma redução global, até 2012, a níveis, pelo menos, 5% abaixo dos níveis de 1990. Nos termos do Protocolo de Quioto, é permitido que a Comunidade Europeia e os seus Estados membros cumpram em conjunto os seus compromissos. Foi assim estabelecida uma meta de redução global de 8% das emissões de GEE para a Comunidade Europeia, sendo definidas, ao abrigo do compromisso comunitário de partilha de responsabilidades, metas diferenciadas para cada um dos Estados membros. Neste âmbito, Portugal obrigou-se a limitar o aumento das suas emissões a 27% relativamente aos valores de 1990.

Como o biodiesel se caracteriza por ser predominantemente renovável, com grande parcela oriunda da biomassa, a sua utilização poderá vir a contar com as receitas dos créditos de carbono, já que um dos instrumentos de mercado previstos pelo Protocolo de Quioto é o Comércio de Emissões.

### **Livro Verde da Comissão, de 29 de Novembro de 2000, "Para uma estratégia europeia de segurança do aprovisionamento energético"**

Com o objectivo de diminuir a dependência energética externa da União Europeia O Livro Verde define uma estratégia energética a longo prazo, assente na necessidade de reequilibrar a política da oferta através de acções claras a favor de uma política da procura. No que respeita à oferta, deve ser dada prioridade à luta contra o aquecimento climático onde o desenvolvimento de energias novas e renováveis (incluindo os biocombustíveis) tem um papel importante. Assim o Livro Verde preconiza o aumento de 6 para 12 % de Energias Renováveis.

## **Livro Branco sobre Política Comum de Transportes**

No livro branco da política de transporte, a Comissão definiu um objectivo de 6% de market share para os biocombustíveis até 2010. Em Novembro de 2001, a comissão propôs legislação que permitisse promover o uso destes combustíveis no transporte. A legislação introduzida continha 3 elementos:

- Uma comunicação incluindo um plano de acção, que permitisse aos estados membros substituir 20 % dos combustíveis tradicionais por combustíveis alternativos no transporte ferroviário até 2020.
- Uma proposta para uma directiva instigando os estados membros a tomar medidas para aumentar o uso dos biocombustíveis para um mínimo de 2 % em 2005 e 5,75 % em 2010.
- Uma proposta para uma directiva permitindo aos estados membros reduzir os impostos aplicados aos biocombustíveis.

Em 4 de Julho de 2002, o parlamento europeu rectificou as propostas da comissão, mas efectuou algumas emendas:

- Os estados membros devem tomar acções que assegurem que o market share dos biocombustíveis é no mínimo 2 %.
- A produção de biocombustíveis deve ser encorajada.

**A Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 8 de Maio de 2003 relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes promove os biocombustíveis através do ajuste de objectivos progressivos para o seu consumo no sector dos transportes. Cada Estado-Membro, incluindo Portugal, deverá assegurar que seja colocado no mercado uma proporção mínima de biocombustíveis de acordo com as metas indicativas nacionais, tendo como valores de referência até finais de 2005 e 2010, respectivamente, 2 % e 5,75 % de toda a gasolina e gasóleo utilizados nos transportes.**

A revisão desta directiva está prevista até ao final de 2006, onde serão examinadas as questões da relação custo/eficácia, do nível de ambição pós-2010 e da avaliação e monitorização de todas as repercussões dos biocombustíveis no ambiente (Comissão das Comunidades Europeias, 2006).



**A Directiva 2003/96/CE de 27 de Outubro de 2003** que reestrutura o quadro comunitário de tributação dos produtos energéticos e da electricidade, autoriza os estados membros a concederem uma isenção total ou parcial do imposto sobre o consumo de combustíveis que contenham produtos obtidos a partir de biomassa.

A nível nacional foram recentemente publicados os seguintes diplomas, que dão expressão à Estratégia Nacional para a Energia, no que respeita ao reforço das energias renováveis, visando a introdução de biocombustíveis em Portugal, em particular no sector dos transportes:

**Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de Março**, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio de 2003, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes.

Este diploma estabelece os mecanismos necessários para promover a colocação no mercado de quotas mínimas indicativas de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis, em substituição dos combustíveis fósseis, com o objectivo de contribuir para a segurança do abastecimento e para o cumprimento dos objectivos nacionais em matéria de alterações climáticas.

O diploma prevê igualmente a definição, através de legislação específica, de incentivos para a promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis.

**Decreto-Lei n.º 66/2006, de 22 de Março**, que altera o Código dos Impostos Especiais de Consumo, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 566/99, de 22 de Dezembro, consagrando isenção parcial e total do Imposto sobre os Produtos Petrolíferos e Energéticos (ISP) aos biocombustíveis, quando incorporados na gasolina e no gasóleo, utilizados nos transportes.

Este Decreto-Lei visa conceder isenções parciais ou totais do Imposto sobre os Produtos Petrolíferos e Energéticos (ISP) aos biocombustíveis. Assim, admitem-se tais isenções para os biocombustíveis, puros ou quando incorporados na gasolina e no gasóleo, de modo a favorecer a sua utilização nos transportes. O diploma altera assim o Código dos Impostos Especiais de Consumo, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 566/99, de 22 de Dezembro.

## **Outros documentos relevantes:**

### **Sexto Programa de Acção**

O Sexto Programa de Acção faz também referência ao incentivo dos biocombustíveis como medida para atingir as metas do Protocolo de Quioto.

A UE defende uma redução de 20% dos resíduos «para eliminação final» entre 2000 e 2010, passando a atingir cerca de 50% até 2050.

### **PNAC 2006 – Plano Nacional para as Alterações Climáticas**

O PNAC 2006 substitui o PNAC 2004 que preconizava que deveria ser considerada como uma medida de gestão de resíduos, a recuperação e transformação de óleos alimentares usados, que pelo teor do documento deverá ser para a produção de biocombustíveis.

No PNAC 2006 regista-se um alargamento do esforço de cumprimento do Protocolo de Quioto, através de medidas nos sectores não abrangidos pelo Comércio Europeu de Licenças de Emissão.

Pretende, ainda, acautelar que os diversos sectores desenvolvam um esforço de monitorização apertado, única forma de garantir a redução do risco de não execução efectiva das diferentes medidas.

O Programa assume também um compromisso de reforço da verba do Fundo Português de Carbono, como ferramenta adicional para apoio ao cumprimento da meta de Portugal relativamente ao Protocolo de Quioto.

## **Anexo III – Propriedades físicas e químicas do biodiesel**

### **Viscosidade e Densidade**

Estas propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. As propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham – se com as do gasóleo.

### **Lubricidade**

Medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias propriedades físicas, destacando-se a viscosidade e a tensão superficial.

Os motores a diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente, em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento.

### **Ponto de Fulgor**

É a menor temperatura na qual o biodiesel, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. Tal parâmetro, relacionado à inflamabilidade do produto, é um indicativo dos procedimentos de segurança a serem tomados durante a utilização, transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel. Apenas dessa maneira esta propriedade assume importância, quando diz respeito à segurança nos transportes, manuseio e armazenamentos.

O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado. A ANP estabelece um valor mínimo de 100° C para o biodiesel nacional.

### **Água e sedimentos**

Visa controlar a presença de contaminantes sólidos e água. Os sólidos podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos e prejudicar o funcionamento adequado dos motores. A presença de água em excesso pode contribuir para a elevação da acidez do biocombustível, podendo torná-lo corrosivo.

O ensaio é executado pela centrifugação de um certo volume de biodiesel em um tubo adequado. Após a centrifugação, os teores de água e sedimentos são lidos na escala do tubo de vidro.

A ANP estabelece um valor máximo de 0,050% em volume para o teor de água e sedimentos contidos no biodiesel.

### **Viscosidade Cinemática**

Expressa a resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento. O seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel.

A determinação experimental da viscosidade cinemática é efectuada pela medição do tempo de escoamento de um volume de biodiesel, fluindo sob gravidade, através de

um viscosímetro capilar de vidro calibrado, na temperatura de interesse, neste caso 40° C.

A ANP sugere que o valor da viscosidade seja anotado, sem estabelecer um valor máximo ou mínimo.

#### **Corrosividade ao Cobre**

Trata-se da avaliação do carácter corrosivo do biodiesel, ou seja, indica o grau de corrosibilidade do produto em relação às peças metálicas confeccionadas em ligas de cobre que se encontram presentes nos sistemas de combustível dos veículos e equipamentos, além das instalações de armazenamento.

No teste, uma lâmina de cobre é imersa em uma amostra de biodiesel a 50° C por 3 horas, período após o qual a lâmina é retirada, lavada e sua coloração comparada com lâminas-padrão da ASTM. Desta forma define-se o grau de corrosibilidade do biodiesel. No caso específico do biodiesel, alguns pesquisadores defendem a retirada deste ensaio das especificações para o B100 nacional, uma vez que a corrosibilidade ao cobre é causada pela presença de enxofre no produto, assim como ocorre no diesel de petróleo. Como normalmente não se encontra enxofre no biodiesel, não existiria sentido em executar o ensaio nos ésteres de óleos vegetais.

#### **Cinzas Sulfatadas**

Expressam os resíduos inorgânicos, não combustíveis, resultantes após a queima de uma amostra do biodiesel. As cinzas são basicamente constituídas de sais inorgânicos (óxidos metálicos de sódio ou potássio no caso do biodiesel) que são formados após a combustão do produto e se apresentam como abrasivos. A presença de sódio e potássio no biodiesel indica resíduos do catalisador utilizado durante a reacção de transesterificação e que não foram removidos na sua totalidade no processo de purificação do biodiesel. Teores de cinzas acima das especificadas pela ANP prejudicam os pistões, anéis, bombas injectoras e injectores (as cinzas podem obstruir os bicos injectores), turbo-compressores, câmara de combustão, etc.

#### **Número de Cetano**

Quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão deste num motor diesel. O índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o gasóleo a cetanagem situa-se entre 48 a 52, bastante menor, sendo esta a razão pelo qual o biodiesel queima muito melhor num motor diesel que o próprio gasóleo.

#### **Poder Calorífico**

O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa-se na ordem de somente 5%.

Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral.

### Ponto de Névoa e de Fluidez

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoava livremente.

Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel varia segundo a matéria-prima que lhe deu origem, e ainda, com o álcool utilizado na reação de transesterificação.

Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado.

### Poder de Solvência

O biodiesel, sendo constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, solubiliza um grupo muito grande de substâncias orgânicas, incluindo-se as resinas que compõem as tintas.

### Emissões Atmosféricas do Biodiesel

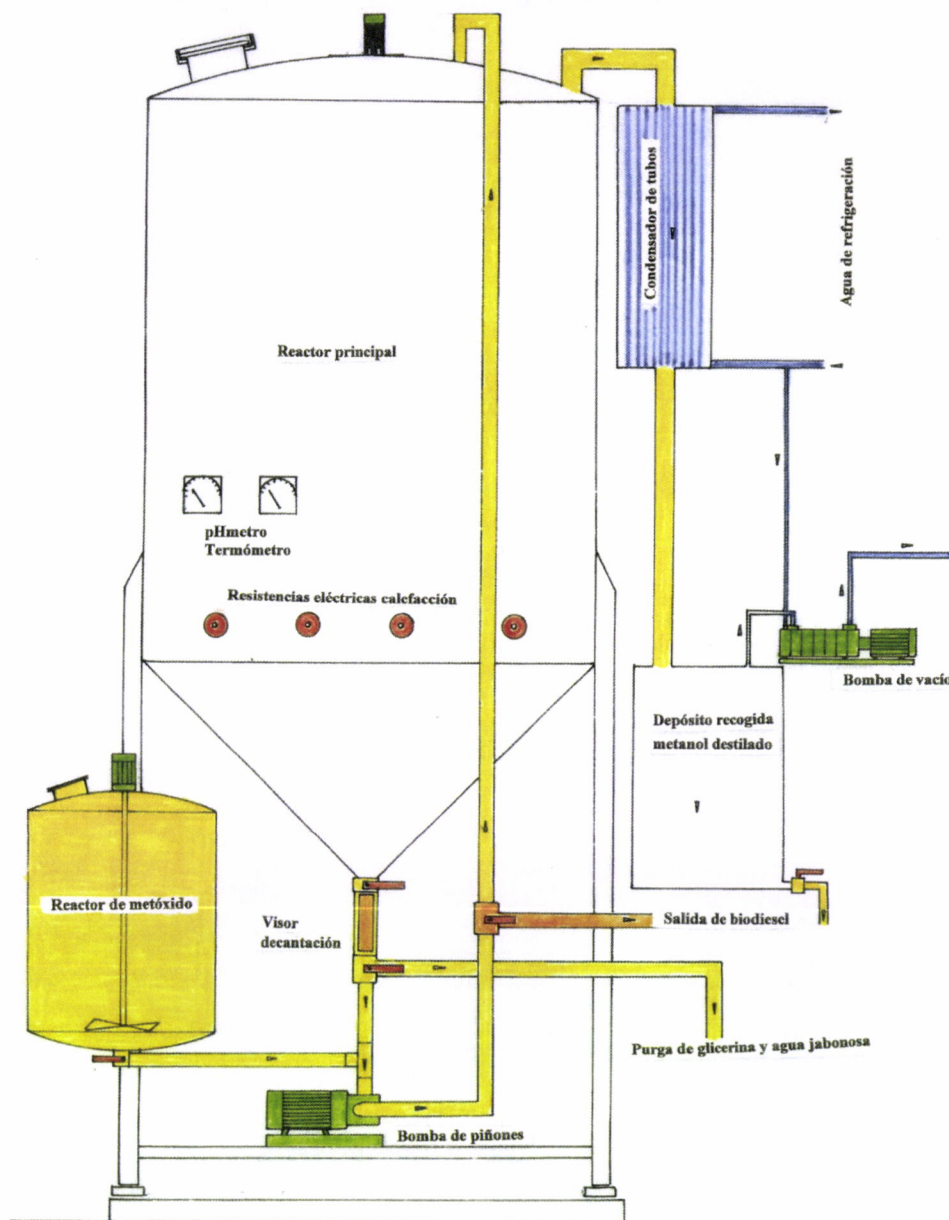
Comparação das emissões médias do biodiesel com o gasóleo convencional de acordo com a U.S. Environmental Protection Agency (EPA)		
Tipo de emissão	B100	B20
<b><u>Regulamentada</u></b>		
Hidrocarbonetos totais não queimados	-67%	-20%
Monóxido de carbono	-48%	-12%
Matéria particulada	-47%	-12%
NOx	+10%	+2%
<b><u>Não-regulamentada</u></b>		
Sulfatos	-100%	-20%*
PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) **	-80%	-13%
nPAH (PAH's nitrados)**	-90%	-50%***
Ozono potencial de HC especiados	-50%	-10%

\* Estimado a partir do resultado B100

\*\* Redução média a partir de todos os componentes medidos

\*\*\* Os resultados do 2-nitrofluoreno estavam dentro da variabilidade do método do teste.

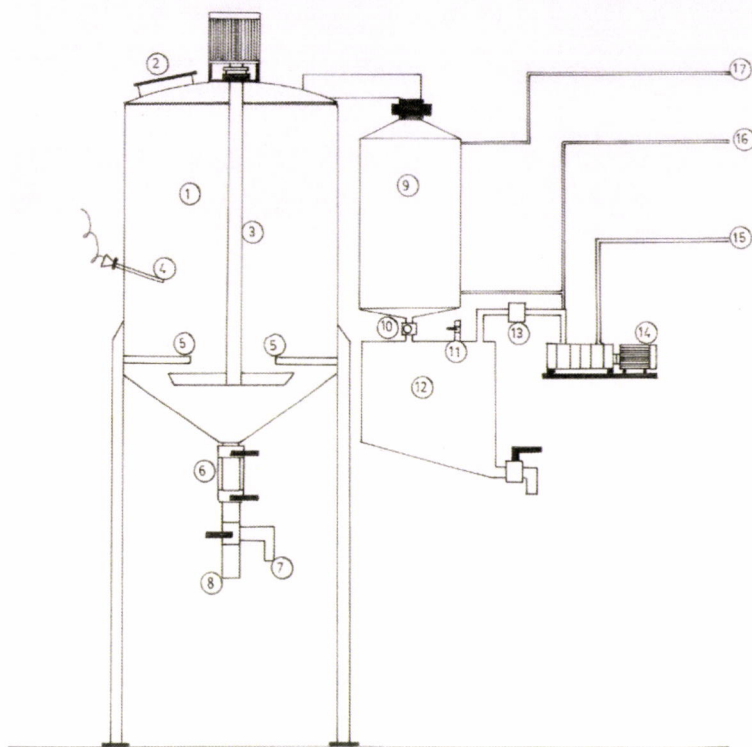
## Anexo IV – Unidades compactas de Biodiesel



EQUIPO COMPACTO DE PRODUCCION DE BIODIESEL

ASSIA, S.L.

Figura 41: Equipamento de produção de biodiesel para uma capacidade de 1250 litros



MINIPLANTA ARTESANAL PARA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

ESCALA = 1:10 en DIN A3

Item nº	Elemento
1	Reactor
2	Boca de carga
3	Eje agitador
4	Sonda pH 100
5	Resistencias eléctricas
6	Visor de fases para purgas
7	Descarga purgas
8	Descarga biodiesel
9	Condensador de tubos
10	Visor de destilado
11	Válvula de venteo
12	Depósito condensados
13	Válvula anti retorno
14	Bomba de vacío
15	Descompresión bomba
16	Entrada de agua de red
17	Salida de agua de red

Assessorament Industrial Agrari, S.L.  
 C/ Diputació nº 4, 2º, 1º  
 Tfon: + 34 669 99 06 88  
 Tfon - Fax: + 34 93 325 20 87  
 E-mail: [assomb@agrisol.es](mailto:assomb@agrisol.es)  
 08015 - BARCELONA

Figura 42: Unidade compacta de 200 l para produzir biodiesel



Figura 43: Centrifugadora

## Anexo V – Apresentação dos resultados

Apresentação dos resultados da análise financeira da implementação de uma pequena unidade de produção de biodiesel com base em Óleos Alimentares Usados com a capacidade de produção de 1.200 l/dia. Os valores são apresentados em euros.

A proposta que serve de base a esta análise foi enviada pela Empresa Espanhola "Assessorament Industrial Agrari, S.L. de Barcelona.

PLANO DE EXPLORAÇÃO PROVISIONAL	Anos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>RUBRICAS</b>										
Pessoal	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0
Manutenção de equipamentos	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2
Óleos usados	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0
Matérias-primas s/ óleos usados	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1
Serviços	34000,0	34000,0	34000,0	34000,0	34000,0	34000,0	34000,0	34000,0	34000,0	34000,0
Formação do pessoal	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0
Seguros	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5
Gastos gerais	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6
Amortizações	14581,7	14581,7	14581,7	14581,7	14581,7	14581,7	14581,7	14581,7	14581,7	14581,7
<b>Total</b>	<b>223038,2</b>	<b>223038,2</b>	<b>223038,2</b>	<b>223038,2</b>	<b>223038,2</b>	<b>223038,2</b>	<b>223038,2</b>	<b>223038,2</b>	<b>223038,2</b>	<b>223038,2</b>

Custo médio litro		0,93	
Gastos gerais		10,00%	
Consumo energia ano		18000	€
Encargos c/análises por ano		16000	€



<b>CUSTOS DE EXPLORAÇÃO</b>										
<b>Anos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Preços constantes</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>
Pessoal	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0
Manutenção de equipamentos fixos	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2
Óleos usados	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0	105000,0
Matérias-primas s/ óleos usados	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1	20003,1
Serviços	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0
Formação do pessoal	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0
Seguros	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5
Gastos gerais	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6
Análises	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0
<b>RECEITAS DE EXPLORAÇÃO</b>										
<b>Preços constantes reais</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>
Biodiesel	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0
Glicerina	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Índice de preços</b>										
2,50%	102,5	105,1	107,7	110,4	113,1	116,0	118,9	121,8	124,9	128,0



<b>RESULTADOS (PREÇOS CORRENTES)</b>										
<b>Anos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Receitas</b>	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0	240000,0
<b>Valor residual</b>										
<b>Total das receitas</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>	<b>240000,0</b>
<b>Custos</b>										
<b>Investimentos</b>	147817,0									
<b>Encargos de Exploração</b>										
Pessoal	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0	22742,0
Manutenção de equipamentos fixos	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2	6646,2
Matérias-primas	125003,1	125003,1	125003,1	125003,1	125003,1	125003,1	125003,1	125003,1	125003,1	125003,1
Serviços	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0	18000,0
Formação do pessoal	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0	750,0
Seguros	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5	364,5
Gastos gerais	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6	18950,6
Análises	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0	16000,0
<b>Total dos custos de exploração</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>
<b>Total dos custos</b>	<b>356273,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>	<b>208456,5</b>
<b>Resultado</b>										
<b>Cash-flow do projecto = receitas - custos</b>	<b>-116273</b>	<b>31544</b>	<b>31544</b>	<b>31544</b>	<b>31544</b>	<b>31544</b>	<b>31544</b>	<b>31544</b>	<b>31544</b>	<b>31544</b>
	140000									
<b>Taxa de actualização nominal</b>	<b>4,00%</b>									
<b>i =</b>	<b>0,04</b>									