

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**APROVEITAMENTO DOS ÓLEOS DE FRITURAS DO MUNICÍPIO
DE CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL**

Autor: Silvério Catureba da Silva Filho

Orientadora: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Campinas - São Paulo
Maio de 2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Si38a Silva Filho, Silvério Catureba da
Aproveitamento dos óleos de frituras do Município de
Campinas para obtenção de biodiesel / Silvério Catureba
da Silva Filho. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biodiesel. 2. Logística. 3. Valor (Economia). 4.
Óleo e gorduras. I. Tambourgi, Elias Basile. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Use of frying oils of city of Campinas for obtaining biodiesel

Palavras-chave em Inglês: biodiesel, logistical planning, Standard of value, Oils and fats

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Luis Carlos Bertevello, José Carlos Curvelo Santana

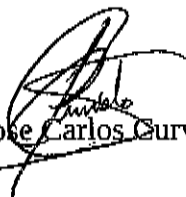
Data da defesa: 30-05-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Silvério Catureba da Silva Filho, em 30 de maio de 2012, e aprovada pela banca examinadora composta pelos doutores:



Elias Basile Tambourgi



Jose Carlos Curvelo Santana



Luiz Carlos Bertevello

Esta versão corresponde à final , defendida por Silvério Catureba da Silva Filho , em
30 de maio de 2012



Prof Dr Elias Basile Tambourgi – orientador

DEDICATÓRIA

Dedico a realização deste trabalho em primeiro lugar ao Grande Arquiteto do Universo, que por sua bondade, abençoou-me com saúde e paz.

A minha esposa Christina que soube contornar minhas ausências e a todo tempo me motivou com palavras e gestos de amor e carinho, nunca deixando que as dificuldades encontradas através do caminho fosse motivo para desistência ou desmotivação para a não realização deste trabalho.

Aos meus filhos Arthur e Eduardo que sempre me apoiaram e incentivaram a terminar este trabalho, colocando-se a disposição para ajudar sempre que deles assim necessitasse.

Aos meus pais Silvério e Elvira (in memória), pois sem eles este trabalho nunca seria realizado. Que embora não tenham tido a oportunidade de participar de uma vida acadêmica em uma universidade, sempre incentivaram para que seus filhos estudassem, para que a ela chegassem.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi, que acreditou que seria possível a realização deste trabalho, ensinando, instruindo e compartilhando informações e experiências para que este trabalho alcançasse seu propósito acadêmico.

A UNINOVE por ter cedido seu laboratório para a realização dos vários experimentos, pois sem estes experimentos não seria possível à finalização deste trabalho acadêmico.

E a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho tivesse êxito.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi mostrar como reduzir os impactos ambientais causados pelos óleos de frituras usados, através da produção de biodiesel. O estudo foi realizado na cidade de Campinas, São Paulo, Brasil, na qual foi realizada uma análise dos custos e da logística da produção do biodiesel. Para tanto, os óleos de fritura usados foram coletados em algumas residências da cidade, misturado com etanol nas algumas proporções de 1:9 até 1:5 e transesterificados a 60°C, por 30min ou 90 min, para obter o biodiesel, usando o NaOH como catalisador. Os resultados das análises físico-químicas mostraram que os biodieseis obtidos encontraram-se dentro dos padrões da legislação brasileira. Este combustível pode ser usado nas frotas de ônibus, caminhões e máquinas, ou pode ser vendido para a um distribuidor; o que irá reduzir os custos com a aquisição de combustível entre U\$ 0,8 e 4,5 milhões. Assim, Campinas poderá ganhar créditos ambientais e tornar-se uma cidade sustentável. Como proposta para coleta dos óleos usados, sugere-se o uso do plano logístico da coleta de lixo, através da anexação de um reservatório para os óleos, nos caminhões de lixo. A planta de biodiesel deve ser instalada no Distrito de Barão Geraldo, por estar próximo à refinaria de petróleo de Paulínia, às auto-estradas de grande importância nacional e às indústrias farmacêuticas, pois facilitará à aquisição de insumos e a distribuição e venda dos produtos

Palavras-Chaves: biodiesel, logística, custos da produção, óleo de cozinha usado, sustentabilidade, créditos de carbono.

ABSTRACT

The objective of this work was to show to reduce the environmental impacts of used cooking oils through the production of biodiesel. This study was conducted in Campinas city, São Paulo state from Brazil, in which were make an analysis of cost and logistic of the biodiesel producing. Cooking oils collected from Campinas homes were mixed with ethanol in some proportions and transesterified at 60°C, for 30 min or 90 min, in order to obtain biodiesel, using NaOH as a catalyst. The results of the physical-chemical analyses demonstrated that the biodiesels obtained possessed characteristics close to those required by Brazilian standards. This fuel could be used in fleets of buses, trucks and machines, or even sold to fuel distributors; which will be able to give a solving between US\$ 0.8 and 4.5 millions. Thus, Campinas would gain environmental credits and become a sustainable city. As a proposal to collect the used cooking oils must be used the logistical planning to collect of garbage from Campinas houses, thought of one reservoir attached in garbage trucks. The biodiesel industrial plant must be placed in Barão Geraldo district, due to be next of petroleum refinery from Paulínia, highways of national importance and pharmaceutical industries; because it facilitates the acquisition of inputs and the distribution and sale of products.

Key words: biodiesel, logistical planning, production costs, cooking oil, sustainability, carbon credit.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE FIGURAS	XIII
NOMENCLATURA	XIV
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos	4
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – Tipos de óleos	5
2.2 – Especificação técnicas dos tipos de óleos	8
2.3 – Problemas da reutilização dos óleos de frituras na alimentação	31
2.4 – Contabilidade de custos ecológicos	32
2.5 – Biodiesel e o meio ambiente	33
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 – Produção do biodiesel	35
3.2 – Análises físico-químicas	36
3.3 – Questionários	37
3.4 – Contabilidades de custos ecológicos logística	38
3.5 – Logística para a coleta do óleo	40
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 – Qualidade dos biodieseis	42
4.2 – Respostas dos quesitos do questionário	43

4.3 – Sugestões para a contabilização dos custos ecológicos	49
4.4 - Proposta para a coleta do óleo e distribuição do biodiesel	52
4.5 – Levantamento econômico da produção do biodiesel	55
5 – CONCLUSÕES	59
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	60
7 – REVERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
8 – ANEXOS	75

LISTA DE TABELAS

	pg
Tabela 1 – Composição de gorduras e óleos em ácidos graxos	7
Tabela 2 - Características Físico-Químicas do óleo de soja	9
Tabela 3 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de soja	10
Tabela 4 - Características Físico-Químicas do óleo de milho	10
Tabela 5 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de milho	11
Tabela 6 - Características Físico-Químicas do óleo de girassol	11
Tabela 7 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de girassol	12
Tabela 8 - Características Físico-Químicas do óleo de algodão	12
Tabela 9 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de algodão	13
Tabela 10 - Características Físico-Químicas do óleo de mamona	13
Tabela 11 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de mamona	14
Tabela 12 - Características Físico-Químicas do óleo de canola	14
Tabela 13 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de canola	15
Tabela 14 - Produtividade e rendimento de óleo vegetal	16
Tabela 15. Condições reacionais para a obtenção dos biodieseis catalisados por 0,1g de NaOH a 60°C	36
Tabela 16. Percentuais de ácidos graxos para o óleo de soja	37

Tabela 17. Resultados das análises para as amostras dos biodieseis obtidos após a transesterificação com álcool etílico.	43
Tabela 18. Avaliação dos custos ambientais do descarte de óleos de frituras na cidade de São Paulo.	51
Tabela 19 - Plano logístico para a coleta de lixo e óleo de cozinha. Dados referentes ao Distrito de Barrão Geraldo, Campinas – SP.	54
Tabela 20. Formação de preços do diesel para o estado de São Paulo (2ª quinzena agosto/2009).	56

LISTA DE FIGURAS

	pg
Figura 1. Fórmula estrutural de um triglicerídeo qualquer	5
Figura 2. Reação da formação do biodiesel pelo processo de transesterificação	18
Figura 3. Dimensões da Sustentabilidade	32
Figura 4 - Média das respostas às questões do questionário pelos entrevistados, em escala Likert	45
Figura 5. Respostas para a quantidade mensal de óleo consumida	47
Figura 6. Respostas para a quantidade de vezes que se reutilizam o óleo comestível	47
Figura 7. Respostas para a forma de descarte do óleo comestível	48
Figura 8. Respostas para qual o tipo de empresa deveria ser responsável pela coleta dos óleos	48
Figura 9. Respostas para a periodicidade da coleta do óleo de fritura usado	49
Figura 10. Cidades e vias expressas da região de Campinas e a localização da indústria de biodiesel	55

NOMENCLATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
AOCS	Association Oils Chemical Society
CATI	Coordenadoria de Assistência Técnica Integral
CCE	Contabilidade de Custos Ecológicos
CENPES	Centro de Pesquisa da Petrobrás
CTA	Centro Técnico Aeroespacial
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
RM	Ranking Médio
USP 27	The United States Pharmacopeia, Norm 27

1. INTRODUÇÃO

Em sua busca permanente para a satisfação de suas necessidades, na grande maioria das vezes sem nenhum controle, o homem está exaurindo todos os recursos de nossas reservas naturais o que é evidenciado pelos inúmeros problemas gerados nas grandes cidades. Em razão do enorme número de pessoas que nos dias atuais buscam melhores condições de vida, há uma grande concentração nos grandes centros acarretando com isto uma maior demanda por energia, água tratada, esgoto, transporte, segurança, educação e etc., para satisfazer as necessidades destas populações.

A maior parte da energia consumida no globo, pertence à cadeia do petróleo, gás natural e do carvão. Há diversos levantamentos e estudos que demonstram que as reservas destas matérias-primas energéticas caminham para seu esgotamento, o que leva a um grande número de pesquisas para procurar e desenvolver novas fontes de energia renováveis (Ferrari et al., 2005).

Atualmente, os óleos vegetais estão sendo estudados como novas fontes de energia, principalmente como combustível, entretanto a técnica de usar óleos vegetais como combustível para motores de combustão interna não é recente. No início do século passado Rudolf Diesel (1858 – 1913) desenvolveu um motor de ciclo que leva o seu nome (o motor a diesel), usando como combustível óleo de amendoim em uma exposição em 1900, na cidade de Paris (Knothe et al., 2006)

De toda a diversidade de problemas existentes na procura para utilização de novas fontes de energia, este trabalho visa fazer o reaproveitamento dos óleos utilizados em frituras, para a produção de biodiesel, com a finalidade de evitar que este material venha a ser descartado no meio-ambiente, bem como na rede de esgoto provocando a contaminação das águas superficiais e das águas subterrâneas e, desta maneira, aumentando o custo com o tratamento na rede, pois há necessidade do aumento do consumo de produtos químicos para a retirada destes contaminantes. Além do aumento do custo, este processo de descontaminação acaba por gerar odor e sabor para a água que retorna para o consumo da população.

Sabemos que um litro de óleo de fritura lançado na rede de esgoto, ou lançado em algum corpo d'água, tem a propriedade de contaminar até um milhão de litros de água, gerando um transtorno para seu tratamento, pois em razão do aumento populacional na área urbana se faz necessário aumentar a demanda por água potável, sendo este um produto considerado de alta necessidade para o ser humano. Entretanto, estudos demonstram que o aumento da demanda, com a diminuição das reservas em razão da invasão imobiliária, juntamente com as contaminações dos mananciais por lançamento de esgoto sem tratamento e lançamento dos óleos de frituras na rede de esgoto para tratamento, contribui com a diminuição de sua quantidade e qualidade. Isto é observado no município de Campinas que, para o seu abastecimento, adquire água das bacias que circundam o município. O impedindo do lançamento dos óleos de frituras na rede de tratamento e nos corpos d'água, irá contribuir para a melhoria da quantidade e qualidade da água potável colocada a disposição da população.

Embora atualmente o biodiesel tenha um custo maior que o diesel comum, em razão das crises mundiais do setor petrolíferos e, em razão da escassez deste produto no futuro próximo, este produto irá contribuir para a malha energética como combustível, pois hoje existem leis para a adição do biodiesel no óleo diesel, além de que o mesmo não contribui para o aquecimento global, e a sua produção gera contribuição para o crédito de carbono.

Além da quantidade do biodiesel que pode ser produzido utilizando o óleo de fritura, o custo para a sua produção, mensurando a quantidade de crédito de carbono que o município de Campinas pode adquirir com a implantação deste sistema de produção, a estimativa de quantidade gerada de glicerina no processo de obtenção do biodiesel que pode ser comercializada gerando mais uma renda para o município torna a produção deste viável para seu consumo em escala comercial.

As vantagens de se usar biodiesel produzido a partir de óleos de frituras como combustível em relação ao diesel de petróleo, é que este biodiesel é um combustível natural, produzido de fontes renováveis, com um alto valor energético, isento de enxofre e são biodegradáveis; além de reduzir a crítica mundial sobre o uso de óleos comestíveis para a produção de biodiesel.

O objetivo deste trabalho foi obter biodiesel a partir de óleos de fritura do município de Campinas, e realizar a análise da viabilidade econômica, social e ambiental para sua produção baseada na teoria da contabilidade de custos ecológicos.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi obter biodiesel a partir de óleos de fritura do município de Campinas e realizar análise da viabilidade econômica, social e ambiental para sua produção baseada na teoria da contabilidade de custos ecológicos.

1.1.2.. Objetivos Específicos

- Preparar e aplicar um questionário sobre os impactos ambientais causados pelo descarte dos óleos;
- Prepara e aplicar um questionário sobre a coleta e produção do biodiesel a partir dos óleos de frituras;
- Coletar amostras de óleos de frituras usados nas residências da cidade;
- Produzir o biodiesel a partir dos óleos coletados;
- Analisar físico-quimicamente os biodieseis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tipo de óleos

As gorduras são os principais constituintes das células armazenadoras de gordura tanto nos animais como nas plantas e são uma das mais importantes reservas alimentares do organismo. Por extração, retiram-se estas gorduras tanto dos animais como dos vegetais, sendo esta gordura também conhecida como óleo. Destes óleos obtêm-se substâncias como o azeite, o óleo de milho, óleo de coco, óleo de palma, óleo da semente de algodão, óleo de linhaça, óleo de soja, o sebo, a banha de porco e a manteiga.

Quimicamente, as gorduras são ésteres carboxílicos derivados de um único álcool, o glicerol ($\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$) e são conhecidas por glicerídeos. Mas concretamente elas são triacilgliceróis, conforme a estrutura colocada abaixo.

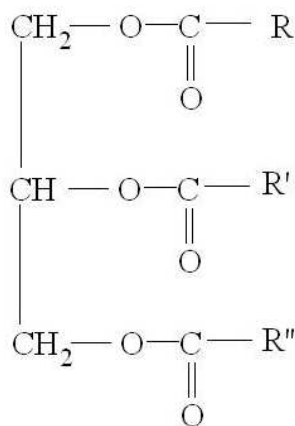


Figura 1. Fórmula estrutural de um triglicerídeo qualquer (Morrison e Boyd 1973).

Conforme demonstrado na tabela a seguir, cada gordura, seja animal ou vegetal, é constituída por glicerídeos derivados de numerosos ácidos carboxílicos diferentes. As proporções destes ácidos variam de glicerídeos para glicerídeos; sendo que cada um tem a sua composição característica.

Os ácidos carboxílicos, com um pequeno número de exceções, são compostos de cadeia linear contínua que tem em sua constituição de três a dezoito átomos de carbono.

Exceto os compostos com três e cinco carbonos, somente os ácidos com um número par de carbonos são encontrados em quantidades substanciais, pois estes números pares de carbono são consequência natural da biossíntese das gorduras, sendo estas moléculas construídas bloco a bloco com dois carbonos de cada vez.

Além dos ácidos saturados, existem ácidos insaturados que contêm uma ou mais ligações duplas por molécula, sendo que destes ácidos os mais encontrados são os ácidos oléico e linoléico (Morrison e Boyd, 1973).

Tabela 1 – Composição de gorduras e óleos em ácidos graxos

Gorduras Ou óleos	Ácidos saturados (%)									Ácidos insaturados (%)			
										Enóico		Dienóico	Trienóico
	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	>C ₁₈	<C ₁₆	C ₁₆	C ₁₈	>C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈
Sebo de vaca			0,2	2-3	25-30	21-26	0,4-1	0,5	2-3	39-42	0,3	2	
Manteiga	1-2 ^a	2-3	1-4	8-13	25-32	8-13	0,4-2	1-2	2-5	22-29	0,2-1,5	3	
Coco	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10	1-4				5-8	0-1	1-3	
Milho				0-2	8-10	1-4			1-2	30-50	0-2	34-56	
Semente de algodão				0-5	17-23	1-3				23-44	0-1	34-55	
Banha				1	25-30	12-16		0,2	2-5	41-51	2-3	3-8	
Azeite			0-1	0-2	7-20	1-3	0-1		1-3	53-86	0-3	4-22	
Palma				1-6	32-47	1-6			0-1	40-52		2-11	
Caroço de palma	2-4	3-7	45-52	14-19	6-9	1-3	1-2		1-2	10-18		1-2	
Amendoim				0,5	6-11	3-6	5-10		0-1	39-66		17-38	
Soja				0,3	7-11	2-5	1-3			22-34		50-60	2-10
Fígado de bacalhau				2-6	7-14	0-1		0-2	10-20	25-31			
Linhaça				0,2	5-9	4-7	0,5-1			9-29		8-29 ^b	45-67 ^c

Fonte: adaptação da tabela do livro química orgânica, Morrison e Boyd (1973)

a. 3-4% C₄, 1-2% C₆; **b.** Ácido linoléico ou cis, cis-octadecadieno-9, 12-óico; **c.** Ácido linolênico ou cis, cis, cis-octadecatrieno-9, 11, 13-óico.

2.2. Especificações técnicas dos tipos de óleos

Como já mencionado, os óleos vegetais de soja, milho, girassol, algodão, mamona e canola, são descritos na Tabela 02 até a Tabela 13, nas quais são apresentadas as suas características físico-químicas e de composição de ácidos graxos, as quais nos permitem avaliar que, apesar de serem produzidos de produtos vegetais diferentes, os mesmos tem suas especificações tais como, peso específico, índice de iodo e índice de saponificação, próximo um do outro, permitindo realizar uma mistura dos vários tipos de óleo para a produção de biodiesel. Já com relação à composição dos ácidos graxos estes óleos vegetais também contem em sua maioria a mesma composição de ácidos graxos presentes, pois a presença dos ácidos oléico (Ômega 9), ácido linoléico (Ômega 6) e ácido linolênico (Ômega 3), representam mais de 90% de suas composições. Isto já não é valido para o óleo de mamona, pois na sua composição existem poucos destes ácidos graxos, sendo o ácido ricinoléico o de maior participação com 88% na composição total do óleo de mamona, além de que este ácido graxo em presença de água se solidifica. Todas estas Tabelas foram extraídas das normas RDC N°482, de 23/09/1999 da Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA), da USP 27, *The United States Pharmacopeia* e da AOCS, *Association Oils, Chemical Society* (CAMPESTRE, 2011).

Como comentado, estas diferenças entre os tipos de óleos vegetais em razão de suas características físico-químicas, que são muito próximas, passa a ser nossa principal meta para produzir biodiesel de suas misturas, sendo esta a proposta deste trabalho, pois

com exceção do óleo de mamona que não é usado como óleo comestível, todos os outros podem ser recolhidos depois de usados para a produção do biodiesel.

Na década de 80, no estado de São Paulo, Teixeira (1987) avaliou a composição do óleo das sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L), coletadas na Estação Experimental de Tatuí-SP e no campo de demonstração da CATI. Os resultados mostraram que haviam diferenças quanto ao teor e composição do óleo em função de localidade, tratos culturais e variedades, variando o teor de 23 a 34%, e a composição do óleo em ácido palmítico de 15 a 17%; ácido oleico, de 30 a 33%, e ácido linoleico, de 42 a 52%, como já foi observado por outros autores para estas sementes. Entretanto, por serem pouco pesquisados seus padrões físico-químicos, ainda não estão disponibilizados em normas nacionais ou internacionais.

Tabela 2 - Características Físico-Químicas do óleo de soja

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (25°C)	g/c m ³	0,916 - 0,922
Índice de Refração (25°C)	-	1,465 - 1,475
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	120 - 141
Índice de Saponificação	mg KOH/g	180 - 200
Matéria Insaponificável	%	< 1,0%
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Acidez, óleo bruto	g ácido oléico/100g	< 2,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 3 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de soja

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Estearico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 4 - Características Físico-Químicas do óleo de milho

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (20°C)	g/cm ³	0,917 - 0,925
Índice de Refração (25°C)	-	1,470 - 1,473
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	107 – 135
Índice de Saponificação	mg KOH/g	187 – 195
Matéria Insaponificável	%	< 3,0%
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 5 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de milho

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
	C<14	< 0,3
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,1
Ácido Palmítico	C16:0	9,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Estearico	C18:0	0,5 - 4,0
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	24,0 - 42,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	34,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	< 2,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 0,5
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,5

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 6 - Características Físico-Químicas do óleo de girassol

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (25°C)	g/c m ³	0,915 - 0,920
Índice de Refração (25°C)	-	1,467 - 1,469
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	110 – 143
Índice de Saponificação	mg KOH/g	188 – 194
Matéria Insaponificável	%	< 1,5%
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 7 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de girassol

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
	C<14	< 0,4
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	3,0 - 10,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 1,0
Ácido Estearico	C18:0	1,0 - 10,0
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	14,0 - 35,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	55,0 - 75,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	< 0,3
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,5
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 0,5
Ácido Behênico	C22:0	< 1,0
Ácido Erúico	C22:1	< 0,5
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,5
Ácido Nervônico	C24:1	< 0,5

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 8 - Características Físico-Químicas do óleo de algodão

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (25°C)	g/c m ³	0,915 - 0,923
Índice de Refração (40°C)	-	1,458 - 1,466
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	99 – 119
Índice de Saponificação	mg KOH/g	189 – 198
Matéria Insaponificável	%	< 1,5
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 9 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de algodão

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	0,4 - 2,0
Ácido Palmítico	C16:0	17,0 - 31,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	0,5 - 2,0
Ácido Estearico	C18:0	1,0 - 4,0
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	13,0 - 44,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	33,0 - 59,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	0,1 - 2,1
Ácido Araquídico	C20:0	< 0,7
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 0,5
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5
Ácido Erúico	C22:1	< 0,5
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,5

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 10 - Características Físico-Químicas do óleo de mamona

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (25°C)	g/c m³	0,945 - 0,965
Índice de Refração (25°C)	-	1,473 - 1,477
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	81 – 91
Índice de Saponificação	mg KOH/g	176 – 187

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 11 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de mamona

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE
---------------	-----------	------------

		REFERÊNCIA (%)
Ácido Palmítico	C16:0	01 – 02
Ácido Esteárico	C18:0	0,9 – 02
Ácido Dihidroxiesteárico		01
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	2,9 – 06
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	03 – 05
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	0 - 0,5
Ácido Behênico	C22:0	2,1
Ácido Ricinoleico	C18:1	88

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 12 - Características Físico-Químicas do óleo de canola

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico (20°C)	g/c m ³	0,914 - 0,920
Índice de Refração (40°C)	-	1,465 - 1,467
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	110 – 126
Índice de Saponificação	mg KOH/g	182 – 193
Matéria Insaponificável	%	< 2,0
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Tabela 13 - Composição de Ácidos Graxos do óleo de canola

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,2
Ácido Palmítico	C16:0	2,5 - 6,5
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,6

Ácido Estearico	C18:0	0,8 - 3,0
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	53,0 - 70,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	15,0 - 30,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	5,0 - 13,0
Ácido Araquídico	C20:0	0,1 - 1,2
Ácido Eicosenoico	C20:1	0,1 - 4,3
Ácido Behênico	C22:0	< 0,6
Ácido Erúico	C22:1	< 2,0
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,2
Ácido Tetracosenoico	C24:1	< 0,2

Fonte: CAMPESTRE (2011).

Diversos tipos de óleos vegetais usados como matérias-primas brasileiras foram estudados para a verificação de suas melhores características para a produção de biodiesel, conforme demonstrado nas tabelas acima. Dentre eles, os com maiores aceitação foram o óleo de mamona e o óleo de soja. O óleo de soja é composto por 15% de ácidos saturados e 85% de ácidos insaturados. Dentre os saturados, há um predomínio do ácido palmítico (C16:0), seguido pelo ácido estearico(C18:0);dentre os ácidos insaturados há um predomínio do ácido linoléico (C18:2), seguido pelos ácidos oléico (C18:1) e linolênico (C18:3). Em relação à mamona, o óleo é o mais importante constituinte da sua semente, sendo o ácido ricinoléico o seu maior componente. O grupo hidroxila confere ao óleo da mamona a propriedade de álcool. Além disso, é um óleo bastante estável em variadas condições de pressão temperatura (Araújo et. al., 2011).

Praticamente toda a produção da mamona é industrializada, obtendo-se como produto principal o óleo e como subproduto a torta de mamona, que tem grande capacidade de restauração de terras esgotadas. A extração do óleo da semente completa (sem descascar) ou da baga (semente descascada por meio de máquinas apropriadas). O método

utilizado para extrair o óleo pode ser prensagem, a frio ou a quente, ou extração por solvente.

O Brasil é o segundo maior produtor de soja com uma produção estimada de 40.000.000 ton /ano e elevado crescimento na produção anual, cerca de 50%. Além da produção de biodiesel a partir da extração de óleos vegetais. A Tabela 14 mostra o rendimento e a produtividade de alguns tipos de óleo vegetal.

Tabela 14 - Produtividade e rendimento de óleo vegetal

Tipos	Grão (Kg/h m2)	Óleo (L/h m2)
Mamona (não irrigado)	950-381	450-1590
Algodão (irrigado)	887-910	150-370
Amendoim (irrigado)	237-5160	814-1780
Amendoim (irrigado)	1980-3660	383-650
Girassol (irrigado)	1325-2470	571-1030

Fonte: Araujo, 2011

Estudos realizados por diversos centros de pesquisas, como o Centro Técnico Aeroespacial (CTA), Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) e Centro de Pesquisa de Petrobrás (CENPES), indicaram que as misturas de óleo diesel com até 30% de óleo vegetal ou seus ésteres metílicos ou etílicos, e as misturas ternárias do diesel com até 20% de óleo vegetal “in natura” e 7% de etanol anidro, têm características físico-químicas e desempenho em motores mais próximos do diesel que os respectivos óleos vegetais ou ésteres “in natura”. A reação de um óleo ou gordura com um álcool, denominada alcoolize, constitui um tipo de transesterificação na qual há formação de novos ésteres com o álcool adicionado pelo deslocamento dos ácidos graxos da molécula do éster original. Os processos de maior interesse prático envolvem monoálcoois, especialmente

metanol e etanol e o glicerol. As possibilidades de isolar os ácidos graxos dos triglicerídeos e também de obter produtos modificados destes, tornam a alcoolize o processo de transesterificação mais estudado e de maior aplicação comercial (Sonntag, 1982).

2.2.1. Produção de biodiesel a partir de diferentes fontes

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos, como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação, como apresentado na reação da Figura 2:

Este combustível é fruto da evolução das pesquisas para obtenção de um produto vegetal para a substituição do óleo diesel. O histórico do uso de óleos vegetais, ainda puros, em motores de combustão interna remonta ao início da invenção do próprio motor diesel, em fins do século retrasado. Rudolf Diesel projetou em 1896 seu primeiro motor, com eficiência da ordem de 26%, qual foi testado com petróleo, álcool e, em 1900, com óleo de amendoim, com a exposição destes motores em Paris, onde foram apresentadas as três opções.

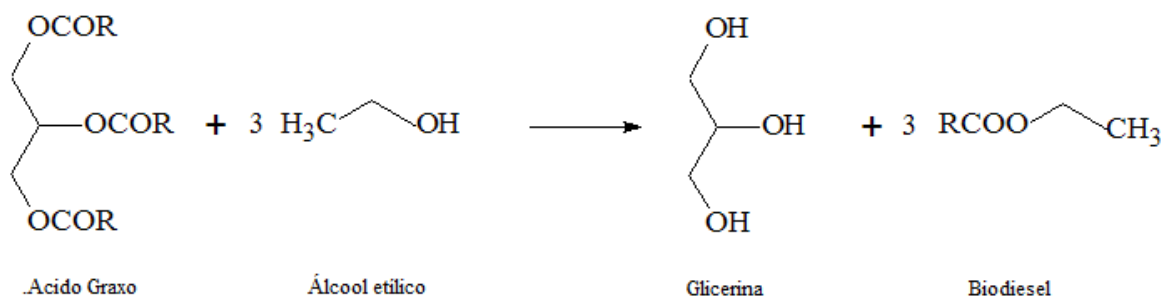


Figura 2. Reação da formação do biodiesel pelo processo de transesterificação.

A produção de biodiesel pode ser obtida praticamente de qualquer tipo de óleos, sendo que o tipo de óleo a ser escolhido depende de sua quantidade disponível, localização da planta, logística de distribuição e mercado consumidor.

Várias pesquisas foram realizadas com os mais diversos tipos de óleos para a obtenção de biodiesel, como o óleo de algodão comercial, e foi proposto um modelo alternativo para a determinação do índice de iodo e da massa molecular média dos etil-ésteres de ácido graxo que compõem o biodiesel etílico de algodão produzido por Reta et al. (2007a). Também foi realizada pesquisa com o óleo de algodão visando demonstrar um estudo da cinética da transesterificação do óleo de algodão em diferentes condições, variando-se parâmetros como a temperatura, relação metanol/óleo e quantidade de catalisador por Melo et al. (2007).

A partir do óleo de amendoim obtido em uma mini-prensa desenvolvida especificamente para a sua extração, se realizou a reação de transesterificação deste óleo bruto para produção de biodiesel (Pighinelli et al., 2007). Em outra pesquisa realizada por Meneghetti et al. (2007) foram determinadas algumas propriedades físico-químicas do óleo de amendoim bruto e investigada a sua reação de transesterificação, em presença de catalisador ácido e básico.

O óleo de andiroba (*Carapa guianensis* Aublet.) é usado como anti-reumático e para diversas enfermidades, como antiinflamatório e cicatrizante. Industrialmente o óleo de andiroba é obtido via processo de prensagem mecânica sob ação do calor, gerando um resíduo sólido (torta residual) com alto teor de óleo e, este óleo, também foi usado para a produção de biodiesel (Sousa Filho et al., 2007).

Magalhães et al. (2006) produziram biodiesel utilizando como matéria-prima o farelo de arroz refinado, este um sub-produto do beneficiamento do arroz, que tem presente

em sua composição de 15-25% de óleo podendo ser usado com óleo vegetal para a produção do biodiesel, através do processo de derivatização, usando um reator de vidro de 50 mL onde foram adicionado o óleo (0,3 g) e 6 mL de uma solução 0,5N de NaOH em metanol. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação magnética por trinta minutos, ocorrendo a metanólise, do óleo de arroz. Logo após metanol (10 mL) e ácido sulfúrico concentrado (1 mL) foram adicionados. A mistura reacional foi mantida em refluxo por mais 2h. Os produtos obtidos foram lavados três vezes com solução salina e analisados por cromatografia gasosa num equipamento Perkin Elmer Instruments Auto System XL gas chromatography, equipado com uma coluna PE1 com temperatura inicial de 60°C mantendo por 1min. Após o tempo inicial utilizou-se uma taxa de aquecimento de 20°C/min até uma temperatura de 250°C.

Santos et al. (2007a) obtiveram o biodiesel do óleo de babaçu e estudaram o comportamento deste biodiesel, que foi obtido pelas rotas metílicas e etílicas a baixas temperaturas. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e reologia, na determinação do ponto de congelamento e avaliação do comportamento dos fluidos, respectivamente. Alves et al. (2007), Mouzinho et al. (2007) e Santos et al. (2007b) também demonstraram que é possível a obtenção de biodiesel a partir do óleo de babaçu.

Nunes et al.(2007) obtiveram o biodiesel através da prensagem mecânica de grãos defeituosos de café, sendo que estes grãos eram constituídos de preto, verde e ardido, pois em seus estudos verificou-se que estes tipos de grãos correspondem a 20% da colheita de café. Já os autores Borre et al.(2007) utilizaram da borra de café que é gerada durante o processo de fabricação do café solúvel, sendo esta borra de café descartada como resíduo

durante a produção do café solúvel por ser rica em óleo e portanto podendo ser usada para a produção do biodiesel.

Albuquerque et al. (2007 a) produziram biodiesel de óleo canola e realizaram teste para o calcular a compatibilidade do comportamento reológico entre os biodieseis de canola, peixe e da mistura binária. Os mesmos autores, em outra pesquisa, verificaram a compatibilidade térmica do biodiesel de canola, quando comparadas com os biodieseis de milho, soja e misturas, através de avaliações termogravimétricas (Albuquerque et al., 2007 b).

Araújo et al. (2007) realizaram a obtenção de biodiesel da castanha do maranhão (*Bombacopsis glabra* (Pasq.) A. Robyns), sendo esta castanha imprópria para consumo humano por conter triacilgliceróis dos ácidos estercúlico e malvático. Estes ácidos ao serem ingeridos causar efeitos biológicos indesejáveis tais como atividades carcinogênicas e cocarcinogênicas.

Santos et al. (2007c) pesquisaram a obtenção de biodiesel através do óleo da cutieira (*Joannesia princeps* Vell), pertencente à família *Euphorbiaceae* e encontrado na Mata Atlântica. Eles obtiveram resultados bastante promissores quando comparados com os das normas vigentes, o que pode fazer com que esse biodiesel seja usado como uma possível matriz para a obtenção do biodiesel.

Muitas pesquisas também foram realizadas com o óleo de palma, também conhecido como óleo de dendê. Segundo Lôbo e Cruz (2007), para se obter o biodiesel partindo do óleo de dendê, há uma necessidade de se realizar um pré-tratamento, para a correção do nível de acidez. Já Azevedo et al. (2007), realizaram uma pesquisa para a obtenção do perfil da composição do biodiesel dos óleos da polpa do dendê (*Elaes guineensis*) e da amêndoa do murumuru (*Astrocaryum murumuru*) com ocorrência no Estado do Pará. Oliveira et al.

(2007) também produziram biodiesel do óleo de palma fornecido pela empresa Agropalma S.A da cidade de Belém – Pará, através da rota etílica usando um reator encamisado, de 300 mL, acoplado a um Banho Termostático com refluxo e controle digital de temperatura, e um sistema de agitação magnético

Também existem pesquisas para a obtenção de biodiesel do óleo de gergerlim, conforme o estudo realizado para a caracterização físico-química do óleo e do biodiesel etílico de gergelim (Barros et al., 2007).

Gandolfi e Arroyo (2007) realizaram estudos para a obtenção de biodiesel através de óleos de girassol, em razão da alta produção desta planta na região Sul e Sudeste do Brasil, e por ser hoje usada para produzir óleo comestível.

Santos et al. (2007d) produziram biodiesel através da gordura de frango, um subproduto da agroindústria, sem valor agregado, demonstrando a existência de mais uma fonte de matéria-prima para se produzir biodiesel no Brasil.

Rodrigues et al. (2007) realizaram pesquisa para a obtenção de biodiesel produzido com o óleo da palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*), através das rotas metílica e etílica. Os resultados obtidos para a obtenção do biodiesel com a polpa do fruto da palmeira tiveram rendimentos baixos devido ao alto índice de acidez, mas para as amêndoas os resultados foram satisfatórios.

Várias pesquisas foram realizadas para se obter de biodiesel partindo do óleo de mamona como matéria-prima, como Hidalgo et al. (2007) demonstrou em sua pesquisa para caracterizar e quantificar o biodiesel produzido com óleo de mamona, o éster de mamona (biodiesel), e mistura deste éster com o diesel, através das técnicas de fotoluminescência e infravermelho com transformada de Fourier.

Reda et al. (2007b) produziram biodiesel partindo do óleo de milho adquirido no comércio usando a rota etílica para a sua produção. Depois de finalizarem o processo para sua obtenção, submeteram o biodiesel produzido para calcular o seu nível de acidez, pelo método da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 (RMN H1).

Segundo Santos et al. (2007e), na pesquisa que realizaram, é possível produzir biodiesel através da reação de transesterificação de lipídeos da munguba (*Pachira aquatica* Aubl), pertencente à família *Bombaceae*, originária da região Amazônica é também conhecida por munguba, monguba, mamorana, castanha do maranhão. Esta planta, que hoje habita diferentes regiões do território brasileiro, é utilizada para sombreamento e urbanização de cidades e as suas castanhas são utilizadas para fins alimentares. O rendimento da produção deste biodiesel foi de 60%.

Azevedo et al. (2007) tiveram como objetivo a determinação experimental de dados de equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes, constituídos de ésteres etílicos (biodiesel) do óleo de dendê (*Elaes guineensis*) e do óleo de murumuru (*Astrocaryum murumuru*), com dióxido de carbono, a pressões entre 80 e 172 bar e a temperaturas de 60 e 80 °C; seguido da determinação da composição para cada condição de equilíbrio.

Lopes et al. (2007) também produziram biodiesel do murumuru (*Astrocaryum murumuru*), que é abundante no arquipélago de Marajó no Estado do Pará, e produz frutos de janeiro a julho, atingindo milhares de toneladas em um processo exclusivamente extrativista. Os frutos são constituídos de polpa e amêndoa, sendo que esta produz cerca de 50% de uma gordura branca, inodora e sem gosto especial com a vantagem de não rancificar facilmente, pois é rica em ácidos graxos saturados de cadeia curta como, o láurico e o mirístico. A gordura do murumuru foi extraída por sistema de prensagem e em seguida, através da rota etílica, foi produzido o biodiesel.

Avelar et al. (2007) realizaram pesquisa para produzir biodiesel da semente do nabo forrageiro, por apresentar boa produtividade por área e baixo custo de produção, podendo assim participar no futuro como matéria-prima para a obtenção de biodiesel. A pesquisa constituiu em avaliar lotes de sementes produzidas no ano de 2006, que foram subdivididas em dez lotes de 200 kg, e classificadas em uma máquina de ar e peneira modelo CA-25, onde foram separadas as sementes graúdas, leves, quebradas e palhas sendo posteriormente pesadas e distribuídas percentualmente dentro do lote a ser analisado.

Costa et al. (2007) realizaram pesquisa para a produção de biodiesel usando como matéria-prima o óleo de peixe, através da rota metílica, pois o peixe marítimo é rico em ácidos graxo. O biodiesel produzido apresentou padrões físico-químicos satisfatórios, obedecendo as normas estabelecidas pela agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Outra pesquisa para a obtenção de biodiesel de óleo de peixe foi realizada por Lima et al. (2007), que obtiveram o biodiesel através da rota etílica. O biodiesel produzido foi caracterizado físico-química e termicamente via análise termogravimétricas realizadas em uma termobalança marca Shimadzu modelo TGA -50, em atmosfera de ar, nas razões de aquecimento de 10,15 e 20 °C.min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 700 °C.

Santos et al. (2007f) produziram biodiesel a partir do sebo bovino. Para obter o melhor desempenho na produção de biodiesel, os autores usaram vários tipos de catalisadores, identificando qual destes teria o melhor desempenho, na produção do biodiesel. Finalizado os experimentos, foi demonstrada que a mistura que teve o melhor rendimento para a produção do biodiesel foi o Zr / Al – 400, como o melhor catalisador testado.

Andrade et al. (2007) produziram biodiesel do óleo de milho através do método convencional pela transesterificação usando a rota etílica e também produziram biodiesel utilizando a mesma rota etílica, mas agora usando um microondas domestico da Marca LG Modelo MS-74MLA, frequência de 2.450 MHz e 1050 W de potência, como reator.

Melo Júnior et al. (2007b) produziram biodiesel do ácido oléico ($C_{18}H_{34}O_2$) para síntese, que possuía pureza de 99%, o álcool etílico anidro e o álcool metílico seco possuíam pureza superior a 99,9% (VETEC). Os ensaios de síntese foram conduzidos num reator microondas Synthos 3000 da Anton-Paar, composto por um rotor giratório (3 rpm) com capacidade para 8 frascos de quartzo, com volume máximo de 50 ml cada. O equipamento possuía dois magnétrons, gerando radiações a uma frequência de 2,45 GHz, com uma potência máxima de irradiação de 1400 W. Cada tubo possuía um agitador magnético, o qual promoveu velocidades de agitação de até 600 rpm. O reator foi constituído, ainda, por um soprador de ar para resfriamento das amostras. Além disso, a unidade microondas possuía sensores de pressão e temperatura, as quais permitiram estabelecer distintos programas de aquecimento, para estabelecer perfis de potência e ou de temperatura.

Matos et al. (2007) produziram biodiesel a partir do óleo de babaçu “in natura”, via rota etílica, usando um reator sonoquímico, sendo este reator tipo tanque convencional de lavagem (banho ultrasônico), da marca Unique e modelo Ultra Cleaner 1400, equipado com transdutores no fundo do tanque, operado com uma frequência de 40 kHz e potência de 60 W. O aproveitamento da energia gerada pelo banho para a reação foi da ordem de 40 %, a eficiência da transferência de energia dependem em regra da forma, tamanho, quantidade e localização dos transdutores empregados, como também da frequência de operação, que pode ser otimizado para uma maximização da conversão energética.

Srivathsan et al. (2008) realizaram uma pesquisa de revisão de com produzir biodiesel através da transesterificação enzimática, pois gerou produtos de alta pureza e permitiu fácil separação do subproduto, como o glicerol.

Tapanes et al. (2008) obtiveram o biodiesel usando como materia-prima o pinhão manso (*Jatropha curcas*), pois em alguns países não é permitido a obtenção de biocombustível usado como materia-prima oleaginosa plantadas com a finalidade de produzir somente óleos comestíveis, portanto o pinhão manso passa ser uma boa fonte de materia-prima, pois seu óleo não é comestível. O pinhão manso é derivado de uma árvore resistente a seca que pertence a família *Euphorbiaceae*, cultivada nas Américas central e do sul, Sudoeste Asiático, Índia e África, com excelente resistência a seca, podendo ser plantada para as regiões áridas e semi-áridas, podendo crescer em qualquer lugar, como os solos salinos, arenosos e até em cascalhos. Ele é muito usado para controlar a erosão. O óleo desta semente apresentou um produto com baixa acidez, ótima estabilização à oxidação em comparação ao óleo de soja, baixa viscosidade em comparação ao óleo de rícino, propriedade ao frio em comparação ao óleo de palma, além de manter sua estabilidade por longo período de armazenamento.

2.2.2. Catalisadores usados para produção de biodiesel.

A obtenção do biodiesel através dos óleos vegetais pode ser realizada usando vários tipos de catalisadores na reação, sendo utilizados o metanol ou o etanol, mas o primeiro tem melhor desempenho quando comparado com o etanol. Entretanto, no Brasil, em razão do domínio da tecnologia para a obtenção de álcool da cana de açúcar prefere-se usar o etanol ao invés do metanol, além de ser um produto mais seguro, menos tóxico e econômico, quando comparado com o metanol.

Para a obtenção de biodiesel já foram realizados vários experimentos com as mais diversas formas de óleos vegetais. Em sua maioria é usado como matéria-prima a mamona e a soja, porém a escolha da oleaginosa deve ser feita em razão da disponibilidade desta, na região onde se pretende realizar a sua produção (Pighinelli et al., 2006).

Numa metodologia proposta por Zagonel et al. (2003) a mistura de etanol anidro e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador foi adicionado ao óleo e deixados reagir por uma hora, sob uma temperatura ambiente. Para acelerar a separação das fases formadas foi utilizada uma solução de cloreto de amônia (NH_4Cl) a 5% (m/v) com o dobro do volume obtido. Sua purificação foi realizada conforme Ferrari et al. (2005), Onde os ésteres formados foram lavados com uma solução com 500 ml de água destilada a 90 °C e 0,5% de ácido clorídrico (HCl).

Segundo Candeia et al. (2006), em outro método usado adiciona-se ao óleo uma solução de álcool metílico ou etílico, na proporção de 6:1, isto é seis porções de óleo para uma da mistura metílica ou etílica, sendo nesta adicionado com catalisador 1% de hidróxido de potássio (KOH), ficando sob agitação constante e a temperatura ambiente, com o tempo de 30 minutos, para a marcha metílica e 60 minutos, para a marcha etílica.

Isto promoveu a quebra molécula dos triglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres etílicos ou metílico, dependendo do álcool usado formado os ácidos graxos correspondentes e glicerina como sub-produto.

A mistura foi levada para o funil de decantação para a separação das fases. Após um período de 20 minutos para rota metílica e 40 minutos para a rota etílica foi possível verificar a formação de duas fases bem distintas, uma com uma coloração clara e menos densa, e rica em ésteres, e outra mais escura e mais densa, que é a glicerina. Após 12 horas para a rota metílica e 24 horas para a rota etílica, foi realizado a separação das fases para a

retirada da glicerina, sendo o restante tratado com uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,01 molar para realizar sua neutralização e posterior lavagem com água para purificar os ésteres formados. Após o processo de lavagem, foi realizado o processo de evaporação.

Também foi realizado um experimento para a obtenção do biodiesel, usado como matéria prima o óleo do pinhão manso extraído com solvente, através do processo de transesterificação metílica a 60°C na relação molar de 6:1 entre o óleo e o álcool, com 0,5% de hidróxido de sódio em relação à massa de óleo, sob agitação constante. Para o mesmo óleo, mas sendo este processado de forma industrial, isto é, prensado e armazenado, devido a sua alta acidez. Então, foi realizado um pré-tratamento por esterificação, com relação molar de 6:1 entre o óleo e o álcool, com 0,5% em volume de ácido sulfúrico como catalisador a 60°C, sob agitação constante, por uma hora. Onde se reduziu a acidez do óleo para poder realizar a catalise alcalina (Gerpen, 2005). Após a reação de transesterificação o biodiesel foi separado da glicerina por decantação, por 2 horas. O excesso de álcool foi separado do biodiesel por destilação e o biodiesel foi lavado com água destilada e deionizada para remoção de resíduos do catalisador, sabão, sais, álcool e glicerina livre, por fim, o biodiesel foi a um processo de secagem por aquecimento e tratado com sulfato de sódio (Melo et al. 2006).

Heizir et al. (2004) produziram biodiesel a partir de óleos vegetais usando como catalisadores as lipases, as quais produzem o biodiesel através de biotransformação, que além de quebrar as ligações de éster de triacilgliceróis com o consumo de moléculas de água (hidrólise), são também capazes de catalisar a reação reversa sob condições microaquosas, como por exemplo, a formação de ligações éster, a partir de um álcool e ácido carboxílico (síntese de éster). Estes dois processos básicos podem ser combinados numa sequência lógica para resultar em reações de interesterificação (acidólise, alcoólise e

transesterificação), dependendo dos reagentes de partida empregados, existem dois tipos de lipases, as não específicas (ex: produzidas por *Candida rugosa*, *Staphylococcus aureus*, *Chromobacterium viscosum* e *Pseudomonas* sp.) que quebram as moléculas de acilglicerol na posição randômica, produzindo ácidos graxos livres, glicerol, monoacilgliceróis e diacilgliceróis como intermediários. Neste caso, os produtos são similares àqueles produzidos por catálise química, porém com menor grau de termodegradação, devido à temperatura na biocatálise ser bem inferior; e as específicas (ex: de *Aspergillus niger*, *Mucor javanicus*, *Humicola lanuginosa*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus oryzae*, *Candida lipolytica*, *Rhizopus niveus* e *Penicillium roquefortii*) que liberam ácidos graxos das posições 1 e 3 e formam, por esta razão, produtos com composições diferentes daquelas obtidas pelas lipases não-regiosseletivas, ou mesmo pelo catalisador químico.

Barakos et al. (2008), produziram biodiesel de óleo de algodão pela rota metilica, usado como catalisador o sal básico de hidrotalcita (Mg-Al-CO_3), nas formas não-calcinadas e calcinadas, usando um reator de batelada na faixa de temperatura entre 180 e 210 °C.

Gonçalves et al. (2008) utilizaram como matéria-prima o produto obtido no craqueamento térmico do óleo de dendê, solubilizado em ciclohexano. Esta solução foi transformada cataliticamente em reator de leito fixo e fluxo contínuo, à temperatura de 673K utilizando-se H_3PO_4 suportado em sílica, nas proporções de 12, 24 e 30% (p/p). Os produtos desta reação foram analisados por cromatografia gasosa, espectrometria de infravermelho, ressonância magnética nuclear para mensurar seu índice de acidez, o catalisador usado foi o ácido fosfórico (H_3PO_4) suportados em óxido de silício (SiO_2) foram preparados por impregnação pelo método do ponto úmido. A sílica suporte foi seca em estufa a 383 K durante 12h, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e

impregnada com solução de ácido fosfórico nas concentrações de 12, 24 e 30% (peso/peso). Após a impregnação o catalisador foi seco em estufa, a 383 K, por aproximadamente 12 horas.

Magalhães et al. (2006) pesquisaram para a obtenção de biodiesel pela rota metílica, usando vários complexos de estanho como catalisadores, tais como; cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 2-etilhexanoato de estanho ($\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$), óxido de dibutil estanho ($\text{SnO}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$), dibutil dilaurato de estanho ($((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2)$), conhecido comercialmente como DBTDL. Através da análise comparativa entre os catalisadores, verificou-se um melhor desempenho para o dibutil dilaurato de estanho ($((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2)$) no tempo de 4h e relações molares de 400:100:1 entre álcool, óleo e catalisador, respectivamente. Estes resultados demonstram a viabilidade do uso de complexos metálicos como catalisadores na obtenção de biodiesel, uma alternativa interessante à catálise ácida e básica.

Pousa et al. (2007) obtiveram o biodiesel através da rota metílica utilizando como catalisador o óxido de estanho (SnO), também conhecido como catalisador ácido de Lewis. O óleo de soja é composto principalmente por ácido linoléico (53,7%), ácido oleico (22,8%) e ácido palmítico (10,2%), mas também apresentam em quantidades menores os ácidos, láurico, mirístico, esteárico e linolênico. O experimento foi realizado variando a temperatura e o tempo de reação. Os resultados demonstraram que houve aumento do rendimento da reação na presença deste catalisador na temperatura de 200°C e com tempo de reação de 90 minutos.

Quirino et al. (2007) produziram o biodiesel, através do craqueamento do óleo de soja na presença de catalisador gama-alumina dopada com TiO_2 e ZrO_2 , pois estudos demonstra que sem a presença de catalisadores há uma alta formação de compostos

oxigenados, e com a presença de catalisadores o biodiesel formado apresenta uma alta acidez, representando um grave problema para o seu uso como combustível. O experimento foi realizado quando a 360 °C o óleo foi pirolisado e os produtos vaporizados deixaram o balão com temperaturas entre 200 °C e 250 °C sendo, então, condensados em um condensador de vidro comum acoplado ao balão. Os experimentos foram realizados em duplicata e a reação foi interrompida quando aproximadamente 75 mL de produtos líquidos foram recolhidos. Também foram preparados sólidos pela co-precipitação dos cátions Al^{+3} , Ti^{+4} e Zr^{+4} com carbonato a partir das seguintes relações molares: (a) 80 % de Al^{+3} e 20 % Ti^{+4} (sólido Ti/Al); (b) 80 % de Al^{+3} e 20 % Zr^{+4} (sólido Zr/Al); (c) 80 % de Al^{+3} , 10 % Ti^{+4} e 10 % Zr^{+4} (sólido Ti/Zr/Al). Com isto pode se observar que na presença de alumina dopada com óxidos de titânio e zircônio na reação de pirólise, pode-se reduzir o índice de acidez dos produtos finais em até 33 %, melhorando as propriedades físico-químicas do biodiesel obtido.

2.3. Problemas da Reutilização dos Óleos de Frituras na Alimentação

A qualidade de óleo e gorduras utilizados nos processos de frituras de restaurantes, lanchonetes, bares e pastelarias tem sido motivo de estudos recentes. Na temperatura de fritura, o óleo interage com o ar, água e componentes dos alimentos que estão sendo fritos gerando compostos responsáveis por odores desagradáveis e degradações em óleos utilizados por longos períodos.

De acordo com os resultados obtidos para amostras da Região de São José do Rio Preto-SP, 30% destas apresentam valores de compostos polares superiores ao limite estabelecido para descartar os óleos e gorduras de fritura. Já, para ácidos graxos livres e índice de peróxidos, os valores obtidos foram de 18,3% e 8,3% das amostras, respectivamente, os quais estão acima do estabelecido para o descarte. Os elevados níveis de compostos polares totais encontrados (57,4%) em um número significativo de amostras demonstraram a necessidade de melhorar a qualidade dos óleos e gorduras de fritura neste setor de alimentação (Ans et al., 2007).

Isto demonstra o potencial que estes óleos e frituras possuem de causar doenças diversas nos consumidores ao serem ingeridos nos alimentos e de causar poluição do meio ambiente ao serem descartados nos rios, lagos e córregos. Além de poderem contaminar toda uma cadeia alimentar que depende destes recursos hídricos.

2.4. Contabilidade de Custos Ecológicos

Atualmente um novo conceito tem entrado no cotidiano das empresas que atuam no mercado, seja esta de grande ou pequeno porte. É o conceito de sustentabilidade. Para Labodová (2004), tornar um empreendimento sustentável significa diminuir o impacto de uma companhia de uma maneira economicamente viável, utilizando abordagens preventivas em conjunto com princípios de melhoria contínua. Fresner e Engelhardt (2004)

complementam este conceito, destacando três dimensões no qual as empresas devem focar: a social, a ecológica e a econômica, como pode ser observada na Figura 3.

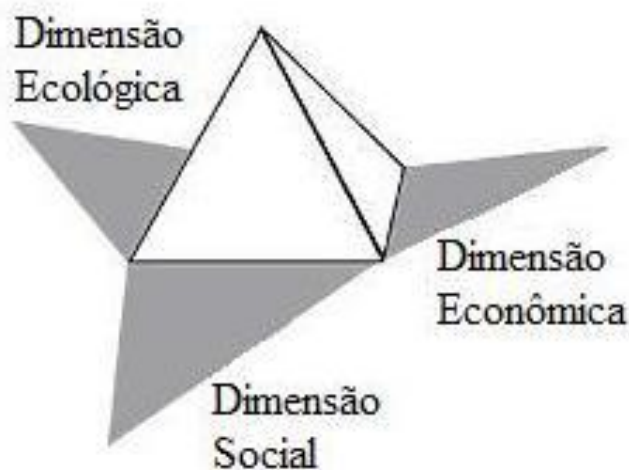


Figura 3. Dimensões da Sustentabilidade (Fresner e Engelhardt, 2004)

No entanto, torna-se difícil mensurar e integrar os custos internos e externos de forma a demonstrar a contribuição das empresas para a sustentabilidade. Uma maneira encontrada na literatura para se efetuar este cálculo é por meio da Contabilidade de Custos Ecológicos (CCE). Tais iniciativas levaram a melhora na sua qualidade, aproveitamento e definitivamente, manteve a boa imagem das empresas perante a sociedade. Ao alcançarem a auto-sustentabilidade, estas empresas recebem como resultado das suas boas práticas, o certificado ISO 9001, seguido do ISO 14001.

Como exemplos de aplicação da CCE bem sucedida citam-se, além de diversos outros, o da *Erste Obermurtaler Brauereigenossenschaft*, fundada em 1945, na cidade austríaca de Murau e desde então produz cervejas. A cervejaria possui 80 empregados e produz aproximadamente 2 milhões de litros de uma cerveja de alta qualidade por ano, além de algumas bebidas não alcoólicas. De acordo com a Companhia, a política moderna,

a alta qualidade dos produtos e a política de sofisticação interna são as razões do proveitoso desenvolvimento dos últimos anos e do aumento da produção.

Entre os anos de 1990 e 1998 a cervejaria aumentou em 50% a sua produção. Durante este tempo houve uma estagnação na propaganda de cerveja na Áustria. A Companhia soube driblar o decréscimo dos preços da cerveja no país mantendo-os (altos) por causa dos consumidores que confiavam na alta qualidade da cerveja produzida pela *Erste Obermurtaler Brauereigenossenschaft* (Fresner & Engerhardt, 2004).

2.5. Biodiesel e o meio ambiente

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos, como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais. Ele substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc).

Pode ser usado puro ou misturado ao Diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado d100. Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um "biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração e outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil". Também estabelecem a mistura obrigatória de 2% a partir de janeiro de 2005 e de

5% em janeiro de 2013, em todo o Território Nacional. Estabelece competência à ANP para regular e fiscalizar a produção e comercialização de biocombustíveis. Após 2008, a mistura B2 será obrigatória e o B3 foi estabelecido para o diesel mineral (PNPB, 2008; CATI, 2008).

Os benefícios ambientais resultantes das emissões inerentes ao uso do biodiesel nos motores, frente ao diesel de petróleo, são evidentes, tais como: é livre de enxofre; não tóxico; é biodegradável; reduz emissão de gases poluentes; reduz o aquecimento global; é economicamente competitivo; pode ser produzido por pequenas empresas; sua produção pode ser regionalizada e favorecer economicamente as pequenas comunidades; além disso, seu subproduto, a glicerina é facilmente absorvida pelo mercado farmacêutico e bélico (Faccio, 2004; Serrão e Ocácia, 2007).

Desta forma, a obtenção do biodiesel a partir dos óleos de fritura vem a solucionar os problemas causados pelo descarte destes óleos em corpos hídricos e no solo e os problemas de saúde causados pelo número excessivo de reuso nas frituras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Produção do biodiesel

O óleo de fritura usado neste trabalho foi coletado em residências da Região de Campinas; o álcool etílico PA e o hidróxido de sódio PA foram fornecidos pela VETEC (Rio de Janeiro, RJ). Razões volumétricas de álcool etílico/óleo de fritura de 1:5, 1:7 e 1:9 foram usadas na transesterificação.

Como catalisador foi usado o hidróxido de sódio PA, sólido, para reduzir ao máximo a presença de água após a reação; o qual foi solubilizado no álcool, para a formação do enol, antes de ser inserido no meio reacional.

Utilizou-se um reator com camisa de aquecimento e volume total de 100 mL. O volume de reagentes dentro do reator foi de 80 mL e a reação ocorreu a 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), sob agitação constante por 30 a 90 minutos, como apresentado na Tabela 15 (Faccio, 2004; Lin e Lin, 2007).

Depois disto, a mistura foi transferida para um funil de decantação, onde foi adicionada a água deionizada para facilitar a separação da glicerina. Deixou-se o recipiente em repouso para a separação das fases (Faccio, 2004; Lin e Lin, 2007).

Tabela 15. Condições reacionais para a obtenção dos biodieseis catalisados por 0,1g de NaOH a 60°C.

Biodiesel	Álcool etílico/Óleo	Tempo de reação (min)
1	1:9	30
2	1:5	30
3	1:9	90
4	1:5	90
5	1:7	60
6	1:7	60
7	1:7	60

3.2. Análises físico-químicas

Determinou-se: a massa específica à 20 °C pelo método ASTM – D4052; o ponto de fulgor pelo método ASTM – D93; o índice de acidez pelo método Ca 5-40; o índice de saponificação pelo método Cd 3-25; o teor de umidade pelo método Af 2-54 e o ponto de ebulição pelo método calorimétrico. Todos estes métodos são encontrados em AOCS (1985), Ascar (1985), Candeia et al. (2006), Faccio (2004) e Lin e Lin (2007).

Para os cálculos do rendimento, usou-se a Equação 1, baseada na composição média de ácido graxos presentes no óleo de soja apresentada na Tabela 16. Com base nesta composição, o peso molecular médio do óleo de soja é de 835 g/ mol e de 881 g/mol para as suas mistura de ésteres etílicos (Faccio, 2004).

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{\rho \cdot V}{881 \cdot 1,055} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde: ρ e V são a massa específica e volume do biodiesel.

Tabela 16. Percentuais de ácidos graxos para o óleo de soja.

Ácidos graxos	Composição (%)
Ácido palmítico (C16:0)	11,3 ± 0,01
Ácido esteárico (C18:0)	3,48 ± 0,03
Ácido oléico (C18:1)	23,63 ± 0,11
Ácido linoléico (C18:2)	54,71 ± 0,07
Ácido linolênico (C18:3)	6,88 ± 0,01

Fonte: Faccio (2004)

3.3. Questionário

Para uma melhor análise dos resultados, foi realizada uma abordagem quantitativa para estabelecer o *Ranking* Médio (RM) para o questionário que utilizou escala tipo Likert de 5 pontos para mensurar o grau de concordância dos sujeitos que responderam os questionários. Realizou-se a verificação quanto à concordância ou discordância das questões avaliadas, através da obtenção do RM da pontuação atribuída às respostas,

relacionando à frequência das respostas dos respondentes que fizeram tal atribuição, onde os valores menores que 3 são considerados como discordantes e, maiores que 3, como concordantes, considerando uma escala de 5 pontos. O valor exatamente 3 seria considerado “indiferente” ou “sem opinião”, sendo o “ponto neutro”, equivalente aos casos em que os respondentes deixaram em branco. O formulário usado com as perguntas está apresentado no Anexo I (Giraçol, 2009).

3.4. Contabilidade de custos ecológicos logística

Os passos a seguir representam as posições nas quais as empresas se encontram. Geralmente, a contabilidade de custos ecológicos é apresentada na forma de uma Tabela, onde se encontram as sugestões de etapas para uma solução ecológica (Burrit e Sakka, 2004; Fresner e Engelhardt, 2004; Chulián, 2005; Jimenez, 2006).

- Estágio 1 – representa o estágio atual da empresa, numa posição insustentável. Neste ponto, muitos dos impactos ambientais são decorrentes da alimentação dos processos o da formação de resíduo pela empresa, neste não se inclui os custos desta produção.

Estágio 2 – mostra uma posição mais sustentável, na qual a empresa está se organizando para reduzir seu impacto.

Estágio 3 – é uma posição na qual as operações devam ter peso zero sobre o impacto ambiental.

Estágio 4 – nesta posição, a empresa deve ser auto-sustentável, onde o balanço contábil dos custos ecológicos das suas operações resulta em créditos para empresa. Quando se encontram neste estágio, as empresas estão qualificadas para receberem certificados de excelência, como o ISO 9001 e 14001.

A externalidade citada por Chulián (2006) em seu modelo de CCE pode ser entendida como o impacto social e meio-ambiental que as atividades da uma empresa têm e que não se reconhece no sistema de informação econômico. Assim se tem uma externalidade quando se tem duas condições: uma atividade de um determinado agente causa ganho ou perda no bem-estar de outra e este ganho ou perda não é recompensado.

Embora Jimenéz (2006) apresente esta série de argumentos que levaram ao insucesso dos demais trabalhos, o mesmo autor realiza a aplicação de uma CCE com sucesso em uma empresa espanhola. O autor aplica a CCE em uma empresa de transporte por meio de três etapas: redução dos dados, exposição dos dados e verificação/conclusão.

De acordo com Jimenéz (2006), na primeira etapa, deve-se apresentar, de forma qualitativa, as atitudes e programas sócio-ambientais para serem implementados na política de sustentabilidade da Prefeitura de Campina.

Na segunda etapa, devem-se apresentar os custos externos que a Prefeitura terá (externalidades), sendo as externalidades positivas baseadas nos gastos com programas sócio-ambientais e as externalidades negativas baseadas nos gastos resultantes das poluições emitidas pelos veículos da empresa e que são baseados em estudos governamentais.

A seguir, apresentar-se-á uma forma para a redução da CCE a peso zero, pelo recolhimento dos óleos de frituras utilizados pela população. Por final, indicar-se a o uso destes óleos na obtenção do biodiesel e glicerina, bem como se reduzir os gastos com todo o processo, tornando-o competitivo como combustível e demonstrando que este processo poderá ser até lucrativo.

3.5. Logística para a coleta do óleo

Segundo Fugate et al. (2009), Juttner, et al. (2010) e Whipple e Russel uma colaboração operacional entre os transportadores é a melhor metodologia para a otimização do planejamento logístico para o transporte de produtos entre empresas. Neste trabalho, uma proposta de colaboração operacional será apresentada para a coleta de óleo de cozinha usado.

As considerações para a determinação do custo do biodiesel fabricado por óleo de cozinha usado será o seguinte:

- Cada casa tem quatro habitantes, segundo o IBGE (2010). O município de Campinas tem cerca de aproximadamente 1,0 milhões de habitantes, considerando que cada casa tem em média quatro pessoas, isto resulta em 250 mil casas no total;
- Segundo Giraçol et. al. (2009), o consumo mensal de óleo comestível usado para frituras é de um litro;
- Com isto, espera-se o recolhimento mensal de 250 mil litros de óleo de cozinha;
- A proposta para a coleta deste óleo se dará pelo acoplamento de um reservatório preparado para este fim, nos caminhões de recolhimento de lixo;
- Deste modo, os custos com planejamento logístico e com a coleta do óleo de cozinha usado terá um valor líquido igual a zero;
- Os óleos de cozinha usados serão doados pela população e restaurantes para a Prefeitura;
- Não deverá ser cobrada uma taxa para o recolhimento dos óleos de cozinha. Deste modo, o biodiesel também terá um custo líquido zero para a população;

- A composição de preços para o diesel vendido atualmente, no estado de São Paulo, foi formada de acordo com a FECOMBUSTÍVEL (2009), com base no valor do Dólar dos EUA. Assim, os custos para a produção do biodiesel foi associado ao preço do óleo diesel;

- Na produção do biodiesel foi associada ao crédito de carbono (BIODIESEL, 2009). Este crédito de carbono também colabora para redução do preço do biodiesel;

- Na produção do biodiesel gerou-se glicerina como um subproduto (BIODIESEL, 2009). Este subproduto também contribui para a redução do preço do biodiesel, após a sua venda;

- Comparou-se o preço obtido com o comercializado, para provar que ele é competitivo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Qualidade dos biodieseis

Os biodieseis obtidos após o termino da reação tiveram rendimentos superiores a 95% de conversão. Foi possível observar após a produção do biodiesel das amostras coletadas em residências diferentes, possuíam características físicas semelhantes. A Tabela 17 apresenta os resultados das análises realizadas nas amostras de biodiesel e comparadas com os valores recomendados pela ANP (máximos). Como se nota, todos os parâmetros analisados se encontram dentro das normas que regulamentam a produção do biodiesel no país, com exceção do ponto de fulgor. Acredita-se que os biodieseis com menores pontos de ebulição tenham sido obtidos a partir dos óleos comestíveis que contenham ácidos graxos de menor peso molecular que os biodieseis de maiores pontos de ebulição. Lin e Lin (2007) associaram esta variação de propriedades do biodiesel à transesterificação de óleos provenientes de gordura animal (ácidos de alto peso molecular) que foram extraídas durante os processos de frituras. Ou seja, quanto maior for o uso de um óleo em diversas frituras maior será a variação entre a qualidade dos biodieseis obtidos.

Os valores obtidos para a acidez, umidade e ponto de fulgor foram melhores que os obtidos por Candeia et al. (2006) para os ésteres metílico e etílico. O rendimento deste trabalho foi semelhante ao obtido por Candeia et al. (2006) e por Lin e Lin (2007). A maior parte da produção de biodiesel no Brasil é derivada de óleo de soja e seus rendimentos quando produzido a partir dos alcoóis metílicos e etílicos, ficam em torno de 98,1 % e 96%, respectivamente. O biodiesel metílico também é produzido mais rápido que o etílico,

porém, em termos econômicos e de toxicidade, além de teor de instauração, o biodiesel etílico é mais favorável do que o metílico (Candeia et al., 2006).

Tabela 17. Resultados das análises para as amostras dos biodieseis obtidos após a transesterificação com álcool etílico.

Análises	Amostras de Biodiesel							Valores da
	1	2	3	4	5	6	7	ANP*
Índice de Acidez (% m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0,8
Umidade (% m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0,05
Densidade (kg / m ³)	891,0	895,5	895,7	887,2	745,0	825,0	836,7	875-900
Ponto Fulgor (°C)	33,5	31,0	36,0	31,0	16-20	23-25	37	38
Ponto de Ebulição (%)	93,80	52,5	93,75	77,14	45	54	67	-

*Resolução ANP (2004)

4.2. Respostas dos quesitos do questionário

A Figura 4 apresenta os resultados médios para as respostas dos trinta entrevistados sobre o questionário usado neste trabalho. Onde pode ser observado, que todos os entrevistados usam o óleo comestível e quase 75% deles o reutilizam em novas frituras.

Dos resultados do questionário, pôde se obter ainda a Figura 4, a qual mostra que: 83,3% dos entrevistados usam até 1 L, 12,5% consomem até 2 L e apenas 4,7% utilizam mais de 3 L de óleo por mês. Entretanto, 33,33% reutilizam pelo menos uma vez, 29,17% disseram que reutilizam pelo menos duas vezes, 8,34% afirmaram reutilizar três ou mais vezes o mesmo óleo em novas frituras. Os demais se abstiveram de responder a essa questão. Em contrapartida, 33,33% disseram que reciclam o óleo produzindo sabão,

29,17% falaram que seu óleo é coletado por uma empresa particular de coleta seletiva, mas 25% afirmaram que descartam no lixo, pia diretamente no esgoto e 12,5% fazem outro tipo de descarte.

Em suma, o consumo de óleo em frituras, nas residências, é baixo (menos de um litro), só que este óleo é sempre reutilizado (exceção para os que não responderam). Isso poderá trazer-lhes sérias doenças, pois a exposição deste óleo a temperaturas elevadas por um longo período de tempo leva a produção de substâncias oxidantes que provocam sérias consequências à saúde dos consumidores, além da poluição ambiental causada pelo descarte deste no meio ambiente, pois mesmo o descarte mínimo causa um impacto ambiental elevado, já que cada 1 litro de óleo é capaz de poluir até um milhão de litros de água (Ans et al., 2007).

Ainda da Figura 4, têm-se que 92% conhecem os impactos ambientais do seu descarte e armazenariam o óleo e todos concordam que ele seja coletado por algum órgão público ou privado e 74% dos entrevistados sabem que o biodiesel pode ser obtido do óleo comestível. Entretanto, só metade da população sabe que o biodiesel ao ser obtido do óleo extraído da soja (ou outras leguminosas) elevaria o preço do óleo comestível na prateleira. O que os deixam a mercê das políticas governamentais, ou seja, se um governo resolver produzir o biodiesel somente do óleo de soja, provavelmente a população não entenderia o motivo do preço do óleo comestível ter sido elevado nas prateleiras.

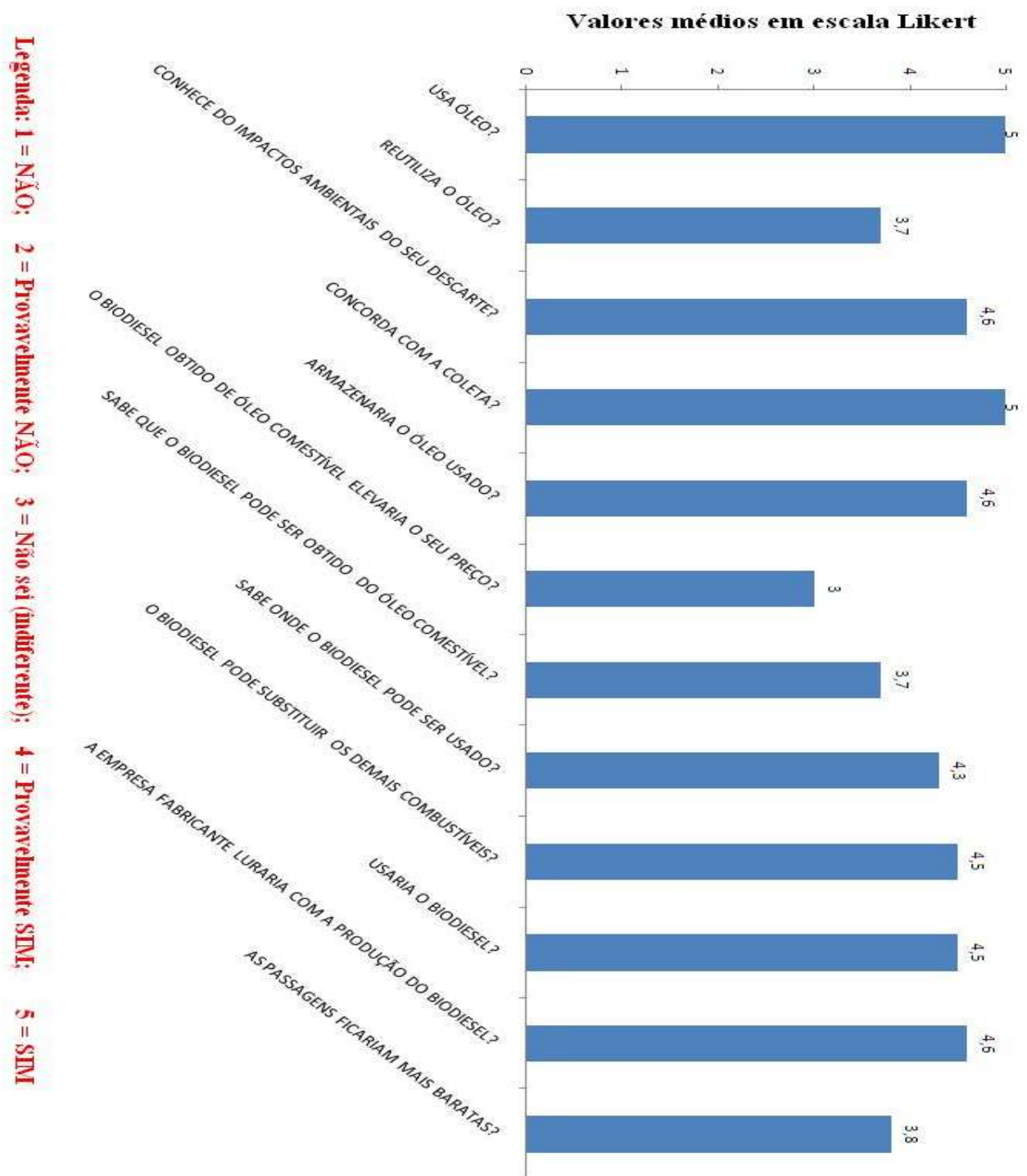
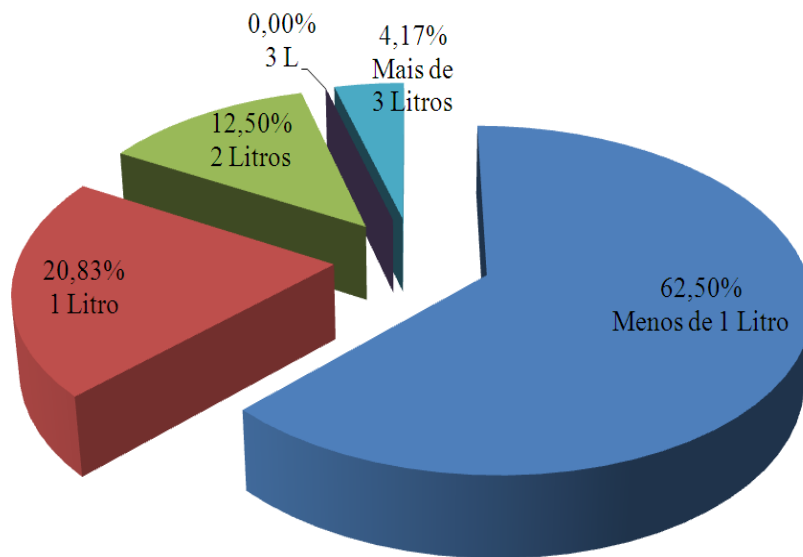


Figura 4 - Média das respostas às questões apresentadas no questionário pelos trinta entrevistados, em escala Likert.

Dos entrevistados, 86% sabem onde o biodiesel pode ser usado, sendo que todos que souberam citaram exemplos como: motores, máquinas, caminhões, automóveis, tratores, ônibus, etc. Cerca de 90% sabe que o biodiesel pode substituir os demais combustíveis e o usaria. Outros 92% sabem que a empresa que coletar o óleo de frituras nas residências e produzir o biodiesel teria lucro e 76% acham que se essa coleta e produção fossem realizadas por um órgão governamental (como a Prefeitura de Campinas), os preços das passagens de ônibus poderiam ser reduzidos, já que esse biodiesel pode ser usado em sua frota de ônibus.

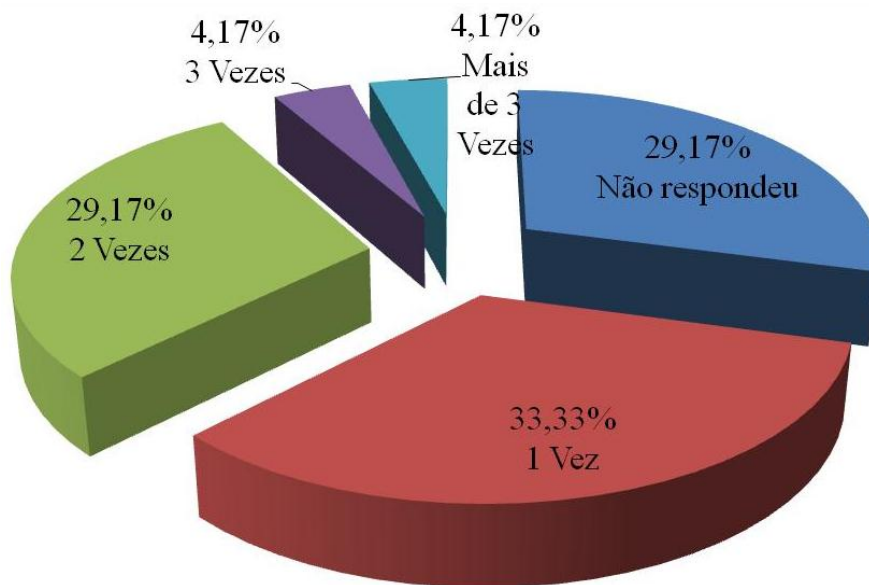
Observando-se as Figuras 5, 6 e 7, nota-se que a maioria da população (62,5%) consome menos de um litro de óleo, mas somando-se o consumo de todos os avaliados a média mensal está próxima de 1,0 L por habitante e cerca de 71% dos entrevistados reutilizam no mínimo uma vez o óleo comestível e cerca de 62% afirmaram que destinam este óleo para uma forma de reuso e os demais descartam pela pia, esgoto ou no lixo.

De acordo com as Figuras 8 e 9, percebe-se que há uma grande tendência dos entrevistados por aceitar a coleta do óleo por um órgão público e que essa coleta pode ser entre uma semana a um mês, sendo que a maioria tende para uma coleta quinzenal.



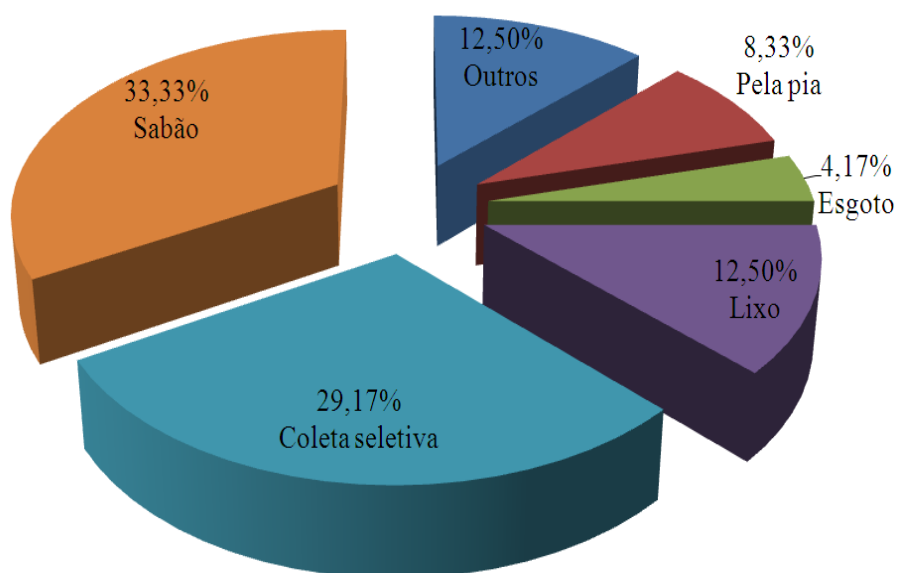
Quanto deste óleo é destinado a fritura?

Figura 5. Respostas para a quantidade mensal de óleo consumida.



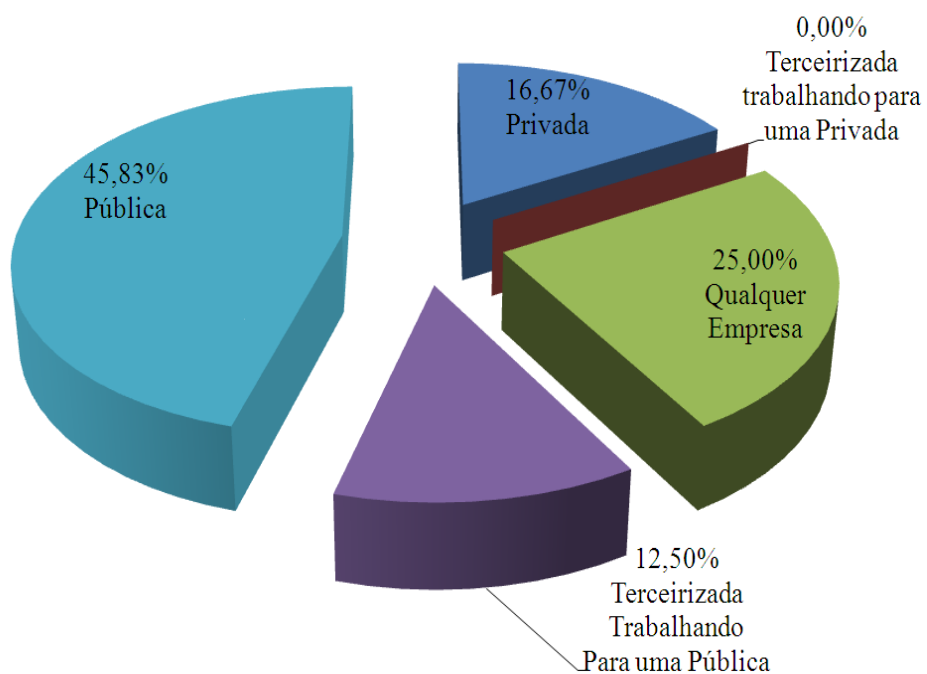
Caso costume reutilizar, quantas vezes você o reutiliza?

Figura 6. Respostas para a quantidade de vezes que se reutilizam o óleo comestível.



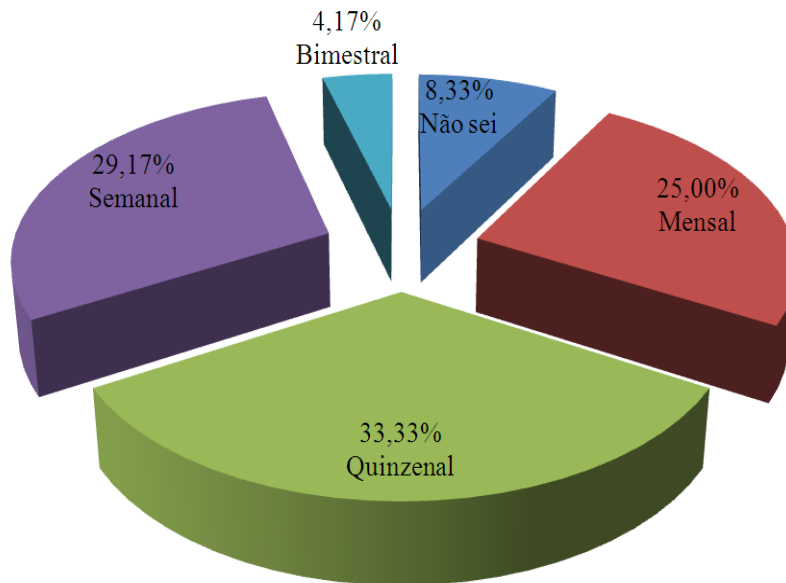
Depois do óleo utilizado ou reutilizado, como você o descarta?

Figura 7. Respostas para a forma de descarte do óleo comestível.



Você acha que a coleta deveria ser realizada por que tipo de empresa?

Figura 8. Respostas para o modelo de empresa responsável pela coleta dos óleos



Você acha que esta coleta deveria ser realizada em quanto tempo?

Figura 9. Respostas para a periodicidade da coleta do óleo de fritura usado.

4.3. Sugestões para a contabilização dos custos ecológicos

Um diagnóstico prévio da situação da Cidade de Campinas, com relação a gerência ambiental dos rejeitos dos óleos de frituras, demonstrou que as pessoas se preocupam com o impacto ambiental causado pelo descarte dos óleo utilizado nas frituras, entretanto, 37% ainda descartam esse óleo de forma inadequada; o que causa um elevado impacto ambiental, social e econômico, além de elevar os custos ecológicos da Cidade.

Este é o estágio em que se encontram e é tido como crítico, onde a Cidade exclusivamente está elevando o seu custo ecológico a cada dia que passa, pois o descarte destes rejeitos seja nos córregos, seja no solo (em menor quantidade) acarreta na poluição do meio-ambiente, principalmente, na elevação da DQO dos corpos hídricos, levando à

redução dos ecossistemas que dependem dos mesmos; a poluição destes corpos eleva a quantidade de produtos químicos e etapas de processos e subsequentemente, eleva os custos do para o seu tratamento; o aspecto e odores causados pela poluição do meio ambiente tem um impacto ruim para a sociedade de Campinas e leva a proliferação de doenças nas comunidades que circundam as regiões onde se encontram estes corpos receptores.

Como primeiro passo de aplicação da CCE, demonstrar-se-á aos órgãos de administração pública da Cidade que é possível reutilizar estes rejeitos. Assim, pretende-se tirá-los do estágio de inércia atual e alertá-los dos efeitos que o descarte destes óleos usados causa ao meio ambiente, a economia, a sociedade e a saúde da Cidade de Campinas, fazendo com que eles criem uma política de CCE para este rejeito.

Em seguida, estes órgãos devem entrar em contato com a população, donos de restaurantes e de bares, através de palestras em centros comunitários e pelo uso mídia; de forma a alertarem-nos dos efeitos causados pelo descarte destes óleos e assim conscientizá-los da necessidade de armazenamento destes óleos para que sejam coletados por algum setor da administração pública. Nesta etapa, está se iniciando a política de CCE e seus custos ecológicos estão em fase de redução.

A seguir, em uma terceira etapa, os órgãos da Prefeitura, responsável pelo meio ambiente e coleta de rejeitos, iriam se programar para fazerem a coleta destes óleos de frituras nas residências, bares e restaurantes em tempos pré-determinados. Nesta etapa, os custos ambientais do descarte dos óleos de frituras seriam iguais à zero, ou seja, a Cidade já não polui, com relação a este rejeito.

Por fim, numa quarta etapa, estes óleos recolhidos seriam utilizados na produção de biodiesel e daí, abre-se um leque de possibilidades nas quais se enxerga que a Cidade deixaria de ser devedora para credora de créditos ambientais, baseado na teoria de CCE. Já

que este biodiesel pode ser utilizado para nas frotas de ônibus, caminhões e máquinas da Prefeitura, ou até mesmo, ser vendido para que outras empresas de abastecimento de combustíveis comercializem-no. Têm-se ainda, como subproduto do biodiesel, a glicerina, que pode ser vendida para indústrias farmacêuticas, de produtos de limpeza ou bélicas.

Como retorno a sociedade, além da redução dos impactos ambientais, a Prefeitura poderia reduzir os impostos para a população, reduzir o preço das passagens dos ônibus coletivos, ou investir o capital adquirido com a produção do biodiesel e da glicerina no melhoramento da educação, saneamento e saúde pública.

Veja de uma forma mais simplificada, na Tabela 18, a estratégia tomada para a sustentabilidade ecológica da Cidade de Campinas com relação ao reuso dos óleos de frituras já utilizados pelas residências, bares e restaurantes.

Tabela 18. Avaliação dos custos ambientais do descarte de óleos de frituras na cidade de Campinas.

Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3	Estágio 4
Insustentabilidade	Operações sustentáveis		Completa sustentabilidade
Descarte do óleo de cozinha usado diretamente na rede de esgoto	Conscientizar a população sobre a estocagem dos óleos de cozinha usados	Recolhimento dos óleos de frituras usados pelos órgãos governamentais responsáveis pelo setor ambiental	Reuse dos óleos usados na obtenção do biodiesel e glicerina

4.4. Proposta para a coleta do óleo e distribuição do biodiesel

Para uma maior redução do tempo e dos custos para a coleta do óleo de fritura usado, de acordo com Fugate et al. (2009), Jüttner et al. (2010) e Whipple e Russel (2007), uma integração logística deve ser empregada. Assim, o plano logístico da coleta de lixo nas residências de Campinas deve ser utilizado como uma proposta para a coleta do óleo de cozinha usado. Este plano está disponível no Departamento de Limpeza Urbana (DLU) da Prefeitura de Campinas e está disponível em <http://www.campinas.sp.gov.br/infraestrutura/departamentos/dlu/>.

A Tabela 19 a seguir apresenta uma parte deste plano, específico para o Distrito de Barão Geraldo. Um pequeno container deve ser acoplado às carrocerias dos caminhões de lixo e a coleta do óleo ocorrerá paralela à coleta de lixo, evitando-se custos com uma nova aquisição de caminhões, funcionários, manutenção e planos logísticos. Este custo da coleta pode ser considerado como nulo, pois praticamente estará associado ao custo da coleta do lixo urbano.

De acordo com as nossas análises, os bairros de Santa Genebra II e Real Parque, no Distrito de Barão Geraldo se apresentam como as melhores localizações para a instalação da planta de produção do biodiesel de óleo de cozinha usado, como mostrado na Figura 10; devido a proximidade da Rodovia SP 332, que é uma via expressa que interliga os centros das cidades de Campinas e Paulínia, sendo a primeira responsável pelo fornecimento do óleo de fritura e a segunda pelo óleo diesel proveniente da Refinaria de Petróleo de Paulínia.

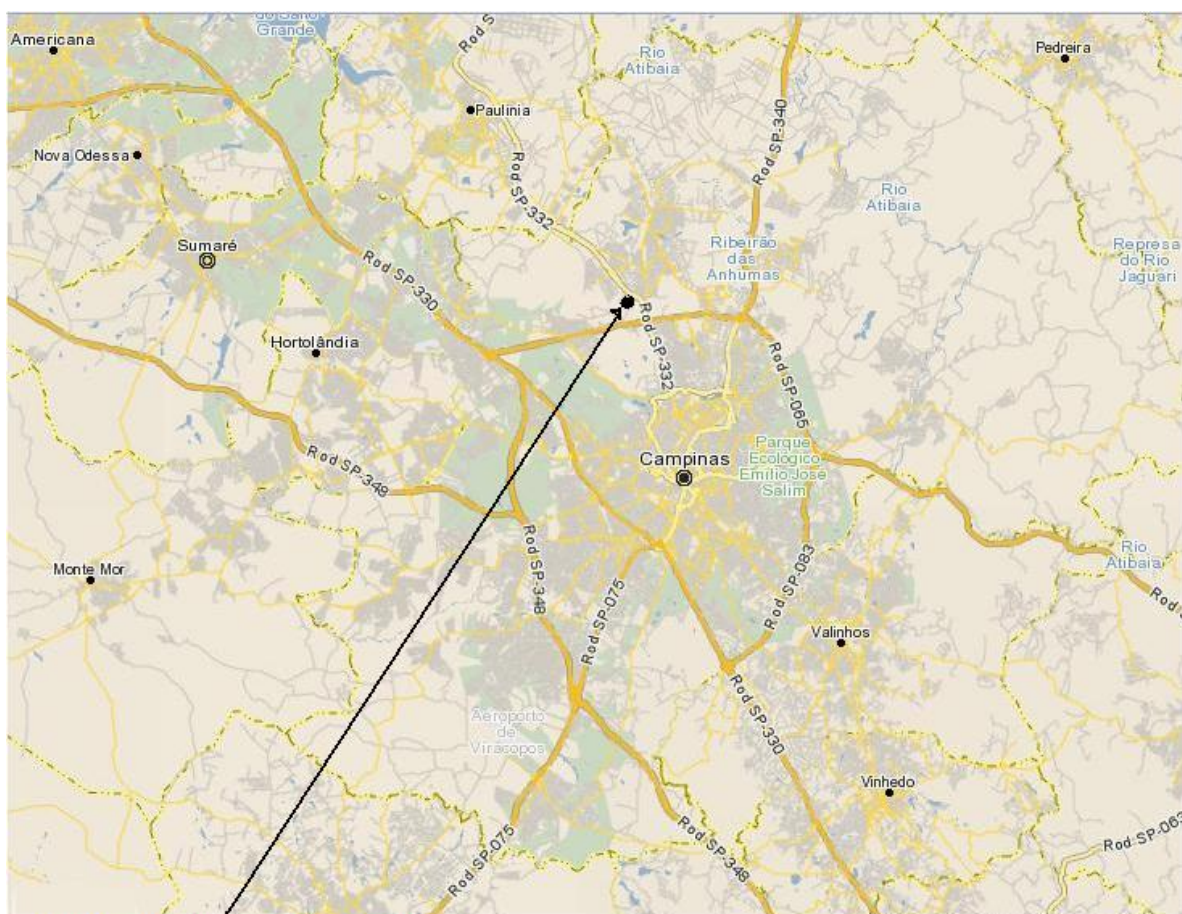
Além disto, pode-se considerar que esta localização é estratégica, por que:

- a) está a 5 km de distância do fornecedor de óleo diesel;
 - b) está a 1 km de distância da indústria farmacêutica Medley, uma provável compradora da glicerina;
 - c) está a menos de 25 km de distância de outras indústrias, como: SEM e Nature's Plus que são indústrias farmacêuticas, de Hortolândia; a indústrias farmacêuticas e veterinárias da Sauvet, de Vinhedo; a indústria farmacêutica e de antibióticos Althana Pharma, de Jaguariúna e Antibiotic de Cosmópolis;
 - d) a Rodovia SP330 que dá acesso a Natura do Brasil, em Cajamar, uma das maiores indústrias de cosméticos do Brasil;
 - e) está vizinha da Rodovia SP 065, a via expressa que faz ligação da região metropolitana de Grande Campinas com as regiões metropolitanas de Grande São Paulo, São José dos Campos e dá acesso às vias expressas que ligam com as regiões metropolitanas de Santos, Rio de Janeiro e Belo Horizonte;
 - f) a SP 065 faz ligação com outras vias expressas como: as Rodovias SP330, SP340 e SP348, que fazem a ligação da região metropolitana de São Paulo com o interior dos estados de São Paulo e de Minas Gerais;
 - g) as vias expressas SP 330 e SP348 se ligam com a Rodovia SP 075 e desta para o aeroporto de Campinas;
 - h) a rodovia SP 075 também leva para a região metropolitana de Sorocaba e se liga com a Rodovia BR 374, a qual faz a ligação do estado com a região Sul e países sulamericanos.
- Por estas razões esta localização da planta de biodiesel é bastante viável logisticamente (Whipple e Russel, 2007).

Tabela 19 - Plano logístico para a coleta de lixo e óleo de cozinha. Dados referentes ao Distrito de Barrão Geraldo, Campinas – SP.

Setor	Tipo de Coleta	Residencial			Seletiva		
	Bairros	Zona	Período	Frequency	Período	Frequência	
SN-01	Real Parque, Bosque do Barão Geraldo, Parque Ceasa, Jardim São Gonçalo, Chácaras Recreio Barão, Jardim América, Independência, Jardim Tupã, Parque Residencial Burato, Santa Luzia, Vila Modesto Fernandes.	71	Diúrno	Diarimente	Noturno	4 ^a - Sab	
SN-01	Jd Flamboyant, Jd Andorinha, Jd Itatiaia, Jd Utaiu, Para Panema e Jd Tamoio	74	Diúrno	Diarimente	Noturno	4 ^a - Sab	
SN-02	Centro Barão Geraldo, Estrada da Rhodia, Cidade Universitária I, Centro Médico, Cidade Universitária II, Praça Sérgio da Silva Porto e Unicamp	72	Diúrno	Diarimente	Noturno	3 ^a e 6 ^a	
SN-02	Jd Flamboyant, Pq Brasília, Vila Lafayete, Alto da Colina, 31 de Março, Boa Esperança, Jd. Conceição, Jd. Lídia, Jd Santa Inês, Jd Medalina, Residencial Vila Verde, Residencial Anhumas, parte Santana, Residencial Jenes, Pq Rural, Fazenda Santa Cândida	75	Diúrno	Diarimente	Noturno	Terça ^h	

Fonte: Departamento de Limpeza Urbana, DLU, (2010).



Planta da Usina de Biodiesel

Figura 10. Cidades e vias expressas da região de Campinas e a localização da indústria de biodiesel. Fonte: MapLink (2010).

4.5. Levantamento econômico da produção do biodiesel

Atualmente está sendo comercializado o diesel B3, com 3% de biodiesel, o que gerou uma pequena elevação no seu preço. O preço estimado do biodiesel está próximo dos R\$ 3,20/L, o que dá um acréscimo ao diesel comum de R\$ 0,10; para se obter o B3 (Craide, 2009; FECOMBUSTIVEL, 2009; Pontual, 2009). A composição do preço do diesel vendido atualmente, no estado de São Paulo, está mostrada na Tabela 20.

Tabela 20. Formação de preços do diesel para o estado de São Paulo (2ª quinzena agosto/2009)

UF	Preço na refinaria	B100	CIDE	Pis/ Cofins	ICMS	Distribuidora	Alíquota ICMS	Preço de pauta
SP	1,0871	0,1000	0,0672	0,1421	0,2351	1,6314	12%	1,9591

Fonte: FECOMBUSTÍVEIS (2009).

Com base no preço comercializado nas refinarias e utilizando o custo do biodiesel de R\$ 3,20 (já havendo o custo do transporte embutido nesse valor), se fará a composição do custo do biodiesel obtido pelo órgão público, seguindo o seguinte raciocínio:

- Supondo que o consumo mensal de óleo diesel B3 pela frota de ônibus seja de 2,84 milhões litros (EMDEC, 2006) e utilizando o preço de venda pela distribuidora (R\$ 1,9591/L) se obtém um custo mensal com óleo diesel B3 de aproximadamente:

$$\text{Custo Compra B3} = 2,84 \text{ milhões} \times \text{R\$ } 1,9591 = 4,633 \text{ milhões de reais}$$

Ao se produzir o B3, a prefeitura teria somente o gasto com a aquisição do diesel puro da refinaria (gasto com o transporte já embutido), já que as demais taxas e preços fazem parte da composição do preço mínimo que a distribuidora pode comercializar. Assim, a composição desse preço seria obtida por:

- Custo Produção do B3 = volume mensal de óleo (fração de óleo diesel puro*preço do óleo na refinaria+ fração de B100*preço do B100)

- Custo B3 = 2,84 milhões de litros*(0,97*R\$ 1,0871+0,03*R\$ 3,20)

- Custo B3 = 3,267 milhões de reais

Desta forma, se economizaria mensalmente:

- Economia com a produção do B3 = R\$ (4,633-3,267)*milhões = R\$ 1,366 milhões.

E esse valor pode ser abatido do valor que compõe o preço da passagem, para o transporte coletivo rodoviário (ônibus e micro-ônibus). De acordo com o balanço realizado em 2006 pela empresa que coordena os transportes em Campinas, EMDEC (2009), o gasto com combustível corresponde a aproximadamente 21,16% do preço da tarifa dos ônibus coletivos da Cidade. Desta forma, poderiam abater, com a produção do biodiesel, em até 6,25% (R\$ 0,14) do preço da passagem atual (R\$ 2,25).

Para se obter 2,84 milhões de litros de diesel B3 por mês, são gastos cerca de 85,2 mil litros de biodiesel puro (B100), o que equivalem a 68,2 ton de biodiesel (Faccio, 2004). Como essa produção de B100 gera aproximadamente 7,1 ton de glicerina; pode-se obter um lucro próximo dos 28,5 mil reais, assim, ao se comercializar esse subproduto por seu preço médio estimado de US\$ 2,2 (1 US\$ = R\$ 1,82; em setembro 2009). E como cada ton de B100 acumulam-se 2,5 ton de CO₂, que podem ser negociadas por volta de US\$ 9,25/ ton,

no mercado europeu, teremos mais 3,58 mil reais de lucro, nas 85,2 ton de B100, ou seja, 213 ton CO₂ de créditos de carbono. Somando com a glicerina, já teríamos um lucro próximo dos 32,1 mil reais.

De acordo com Giraçol et al. (2009) a quantia mensal de óleo de fritura usado para suprir a demanda de biodiesel para a frota da cidade de Campinas seria facilmente obtida, já que se constatou que há um consumo mensal de cerca de 1 L de óleo nas residências da campinas e, em média, a população consultada concordou que a coleta deva ser feita quinzenalmente.

Essa quantia de óleo de fritura usado poderia gerar cerca de 250 mil litros de óleo, se fossem coletados em todas as residências da cidade de Campinas. O que sobraria uma quantia excedente de biodiesel (170 mil) que poderia ser vendida para outras empresas podendo gerar mais de 500 mil reais de lucro.

E dessa forma, demonstrou-se é possível reduzir em mais de 1,3 milhões de reais com a aquisição de óleo diesel B3 a partir da produção do biodiesel do óleo de cozinha usado, além de ser possível lucrar em até 532 mil reais por mês, demonstrando a viabilidade da proposta CCE para Campinas.

5. CONCLUSÕES

Os biodieseis obtidos após o termino da reação tiveram rendimentos superiores a 95% de conversão, com características físicas semelhantes e com todos os seus parâmetros dentro das normas que regulamentam a produção do biodiesel no País

E com a sua possível utilização do biodiesel nas frotas de ônibus, caminhões e máquinas, ou ate mesmo na venda dele para outras empresas distribuidoras de combustíveis, e da glicerina para as indústrias farmacêutica, de produtos de limpeza e bélica, a Cidade deixaria de causar impacto ambiental, e passaria ter créditos ambientais.

Demonstrou-se neste trabalho, que ao se dialogar com os órgãos de administração pública da Cidade de Campinas é possível reutilizar os óleos de frituras para reduzir os custos ecológicos causados pelo descarte dos mesmos. Iniciado o processo a partir da coleta e armazenamento dos óleos usados e a partir deles se obter o biodiesel e a glicerina.

E com estas atitudes ecologicamente corretas e sustentáveis, a Cidade de Campinas deixaria de causar impacto ambiental, e passaria ter créditos ambientais, como o crédito de carbono, sendo possível lucrar em até 532 mil reais por mês.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obtenção do biodiesel a partir de diversas fontes, não comestíveis, como o óleo de pinhão manso, mamona e castanha do maranhão;
- Estudar os efeitos dos diferentes catalisadores e das suas concentrações;
- Produzir o biodiesel de óleo de fritura usado em escala ampliada (*scale up*);
- Cálculo do custo para a instalação de uma empresa para produzir biodiesel;
- Testar a eficiência de conversão energética dos biodieseis na forma pura e misturada (B5, B20, B30, etc.) em motores (geradores) e compará-la com o óleo diesel.
- Acompanhar a cinética de transesterificação do óleo de fritura por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Furrier (FTIR).

-

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albuquerque, G. A.; Pontes, A. S. G. C.; Souza, M. A. F.; Rosenhaim, R.; Bicudo, T. C.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G. Compatibilidade do Comportamento Reológico dos Biodieseis de Canola, Peixe e da Mistura Binária; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007 a.

Albuquerque, G. A.; Souza, M. A. F.; Candeia, R. A.; Dantas, M. B.; Silva, M. C. D.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G. Compatibilidade Térmica dos Biodieseis da Canola, Milho, Soja e Misturas – Uma Avaliação Termogravimétrica; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007 b.

Alves, A. C.; Carvalho, L. S.; Trindade, J.; Prazeres, A. F.; Cardias, H. T. C. Determinação de Na, K, Ca e Mg em Biodiesel Etílico de Babaçu por Espectrofotometria de Absorção Atômica; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Andrade, J.M.; Dantas, M. B.; Vasconcelos, A. F. F.; Keyson, D.; Santos, C.C.L.; Costa, A.S.G.; Santos, I. M. ; Cavalcanti, E. H. S. e Souza, A.G. Produção de Biodiesel de Óleo de Milho Utilizando Microondas e o Método Convencional; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007

Ans, V.G.; Mattos, E.S.; Jorge, N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. Capturado da Biblioteca Virtual Futuro, USP, 2007. Disponível em: http://www.bibvirt.futuro.usp.br/content/download/6954/56051/file/vol19n3_20.pdf. Acessado em março de 2011.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. RESOLUÇÕES ANP – 2004. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.

AOCS – American Oil Chemists Society: Official and Tentative Methods. 3^a ed., Chicago, vol.1, 1985.

Araújo, F. D. S.; Tozetto, L. J. e Chaves, M. H. Potencialidade da Castanha do Maranhão (*Bombacopsis glabra* (Pasq.) A. Robyns) para Produção de Biodiesel. In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Araújo, K.M.; Oliveira, A. K. C.; Costa, G. B. Estudo comparativo técnico e econômico de diferentes óleos vegetais para produção de biocombustível. In *Anais do Encontro de Energia no Meio Rural*, 4. , 2002, Campinas. Procending online... Avalaibe from: http://www.procedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_attext&pid=MSC0000000022002000200001&Ing=en&nrm=abri. Acess on: 21 june.2011.

Ascar, J.M., 1985 Alimentos: Aspectos bromatologicos e leais e analisem percentuais. 1^o edição, vol.1. UNISINOS. São Leopoldo – RS, Brasil, 330p.

Avelar, R. C.; Junco, B. B.; Bessa, O. R.; Cunha, D. F.; Ferreira, F. R.; Castro Neto, P.; Fraga, A. C.; Gatti, J. R.; Dourado, D. C. Caracterização de Sementes e Óleo de Nabo Forrageiro. In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007

Azevedo, F. F.M.; França, L. F.; Araújo, M. E.; Correa, N. C. F.; M., Nélío T. Perfil de Composição do Biodiesel obtido dos Óleos de Dendê e de Murumuru; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Azevedo, F. F.M.; França, L. F.; Araújo, M. E.; Correa, N. C. F.; Machado, N. T.; Zetzel, C.; Brunner, G. Equilíbrio de Fases de Ésteres Etílicos dos Óleos de Dendê e de Murumuru em Dióxido de Carbono Supercrítico; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Barakos, N.; Pasiadis, S.; Papayannakos, N. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. *Bioresour. Technology* 99, 5037-5042, 2008.

Barros, A. J. M.; Dantas, M. B.; Moraes, R.S.; Firmino, P.T.; Silva, A. C.; Souza, A. G.; Stragevitch, L. Estudo Térmico e Caracterização Físico-Química do Óleo e Biodiesel Etílico de Gergelim; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

BIODIESELBR – Biodiesel Brasileiro. *Tudo sobre biodiesel*. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm>> acessado em Setembro de 2009.

Borre, L. B.; Reinert, F.; San Gil, R. A. S. Transesterificação da Fração Lipídica da Borra de Café; In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Burritt, R. L. e Saka, C. Environmental management accounting applications and eco-efficiency: case studies from Japan, *Journal of Cleaner Production*, vol.14, pp.1262-1275, 2004.

CAMPESTRE, Ind. e Com. de óleos vegetais Ltda. Óleos vegetais. Encontrado em: http://www.campestre.com.br/oleos_vegetais.shtml Acessado em 05 de junho de 2011.

CATI – Coordenadoria de Assistência Técnica Integral da Secretaria de Abastecimento de São Paulo. Biodiesel. Capturado do site: http://www.cati.sp.gov.br/Cati/_produtos/SementesMudas/biodiesel.php. Acessado em 5 de março de 2008.

Candeia, R. A.; Freitas, J. C. O.; Conceição, M. M.; Silva, F. C.; Santos, I. M. G.; Souza, A.G. Análise comparativa do biodiesel derivado do óleo de soja obtido com diferentes álcoois, In: *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*, 169-174, Brasília, 2006.

Chulián, M. F. *Contabilidad de costes ecológicos completos en españa: Análisis exploratorio* Documento de trabalho 06/06. Universidad de Burgos, 2006.

Costa, A. S.G.; Dantas, M. B.; Vasconcelos, A. F. F.; Rosenhaim, R.; Bicudo, T. C.; Santos, I. M. G.; Cavalcanti, E. H. S. e Souza, A.G. Avaliação das Alterações nas Propriedades Fluidodinâmicas das Misturas Biodiesel/Diesel de Óleo de Peixe; In: Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel; Brasília, 2007

Craide, S. Com mais biodiesel na mistura, sobe o preço do óleo diesel nos postos. *Agência Brasil*. Disponível em: <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2008/07/14/materia.2008-07-14.4149222831/view>, acessado em Setembro de 2009.

DLU - Departamento de Limpeza Urbana da Prefeitura de Campinas. Plano de coleta de lixo da cidade de Campinas. Disponível em <http://www.campinas.sp.gov.br/infraestrutura/departamentos/dlu/> Acessado em abril de 2010.

Faccio, C. Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Rural Integrada do Alto Uruguai e das Missões, URI, Campos Erechim. RS, Brasil, 86p, 2004.

Ferrari, R.A. et al. Biodiesel de soja: taxa de conversão em esters etílicos, caracterização físico-química e consume em geradores de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p.19-23, jan. 2005.

FNQ, Key Concepts of the Management Excellence© - 32p. – 2006 – Disponível em: <http://www.fpnq.org.br/site/485/default.aspx>

Fresner, J. E. G. & Engelhardt, G. Experiences with integrated management systems for two small companies in Austria. *Journal of Cleaner Production*, v. 12, p. 623-631, 2004

Fugate, B. S.; Dais-Sramek, B.; Goldsby, T. J. Operational collaboration between shippers and carriers in the transportation industry. *The International Journal of Logistics Management*, 20:3, 425-447, 2009.

Gandolfi, M. V. C.; Arroyo, P. A. Estudo da Temperatura e Concentração de Etanol na Transesterificação de Óleo de Girassol Refinado; In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Gerpen, J.V., Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107; 2005.

Girasol, J.; Passarini, K.C.; Silva Filho, S.C.; Calarge, F.A.; Santana, J.C.C. A CCE Policy based in Biodiesel Production by Reuse of Cooking Oil from São Paulo city. In: *Proceeding of XXIX International Congress of Industrial Engineering*, ENEGEP'2009, Salvador, BA, Brazil, 2009.

Gonçalves Filho, E. L.; Machado, R. B. P.; Rodrigues, J. R.; Gonzalez, W. A.; Pastura, N. M. R. Craqueamento do Óleo de Dendê por Catalisadores de Ácido Fosfórico Suportado em Sílica; In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007

Hidalgo, F. P.; Rodrigues, C.V. L.; Miyai, I. H.; Brito, F. H. Caracterização e quantificação de biodiesel de mamona usando técnicas FTIR e espectroscopia luminescente; In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007

Heizir F. C.; Mendes, A. A.; Santos, J. C.; Aguiar, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, 27(1), 146-156; 2004.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estatística: População recenseada e estima, segundo os municípios. Disponível em http://www.ibge.gov.br/servidor_arquivos_est/, acessado em outubro de 2010.

Jiménez, I.C. *Contabilidad de costes ecológicos en España: valoración de los costes externos de las empresas*. Documento de trabalho 05/06. Universidad de Burgos, 2006.

Juttner, U.; Christopher, M. e Godsell, J. A strategic framework for integrating marketing and supply chain strategies. *International Journal of Logistics Management*, 2010, 21:1, 104 – 126.

Labodova, A. *Implementing integrated management systems using a risk analysis based approach*. *Journal of Cleaner Production*, v. 12, p. 571-580, 2004.

Lima, A.E.A; Dantas, M.B.; Araújo, K.L.G.V.; Silva, M. C. D.; Santos, I.M.G. Cavalcante, E.H.S. E.H.S; Souza, A.G. Estudo térmico do biodiesel etílico de óleo de peixe e caracterização físico-química do biodiesel e das misturas.; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007

Lin, C.-Y. E Lin, H.-A. Engine performance and emission characteristics of a three-phase emulsion of biodiesel produced by peroxidation. *Fuel Processing Technology* v.88, p.35–41, 2007.

Lôbo, I. P.; Cruz, R. S. Otimização da esterificação etílica dos ácidos graxos livres presentes no óleo de dendê; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Lopes, J. P. N.; Corrêa, N.C.F.; França, L.F. Transesterificação de Óleo de Murumuru (*Astrocaryum murumuru*) para a Produção de Biodiesel; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Magalhães, T. O.; Fernandes, J. A.; Corso, T.; Einloft, S.; Dullius, J.; Ligabeu, R. Complexos de estanho como catalisadores na produção de biodiesel obtido a partir do óleo do farelo de arroz, In: Anais do 17º CBECIMat - *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*; Foz do Iguaçu, 2006.

Matos, L. J. B. L.; Santos, F. F. P.; Cartaxo, S. J. M; Rodrigues, S.; Fernandes, F. A. N. Esterificação dos Ácidos Graxos do Óleo de Babaçu Assistida por Ultra-Som; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Melo, J. C.; Brander Jr, W.; Campos, R. J. A.; Pacheco, J. G. A.; Schluler, A. R. P.; Stragevitch, L. Avaliação preliminar do potencial do pinhão manso para a produção de biodiesel, In: Anais do *I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*, 198-203, Brasília, 2006.

Melo, J. C.; Pacheco, J. G. A.; Stragevitch, L.; Barbosa, F. L. P.; Jucá, J. F. T.; Neves, A. M. Cinética da Transesterificação do Óleo de Algodão para a Produção de Biodiesel, In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Melo Júnior, C. A. R.; Dariva, C.; Heredia, M. F.; Egues, S. M. S.; Santos, A. F.; Albuquerque, C. E. R.; Carvalho, J. B. R.; Santos, A.; Silva, E. B. e Ramos, A. L. D. Produção Não-Catalítica de Biodiesel em Reator Microondas; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Medeiros, A. C. Obtenção de Biodiesel Metílico e Etílico a Partir do Óleo de Amendoim (*Arachis hypogaea* L.), por Transesterificação, em Presença de Catalisador Ácido e Básico, In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*, Brasília, 2007.

Morrison, R; Boyd, R. Química orgânica, 7ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1973.

Mouzinho, A. M. C.; Silva, F. C.; Maciel, A. P.; Vasconcelos, A. C. S. Produção de Biodiesel a Partir do Óleo Vegetal de Babaçu (*Orbignya martiniana*) Empregando Catalisadores Heterogêneos Comerciais, In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Nunes, D. L.; Oliveira, L. S.; Rezende, D. R.; Antoniosi Filho, N. R. Pré-Tratamento de Óleo de Café Visando a Produção de Biodiesel; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Oliveira, K. B.; Pereira da Mota, S. A.; Corrêa, N. C. F; França. L. F.; Machado, N. T. Influência da Razão Molar Óleo/Etanol na Transesterificação do Óleo de Palma Bruto; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007

Pighinelli, A.L.M.T, Park, K. J, Rauen, A. M, Antoniassi, R. Otimização da Transesterificação de Óleo de Girassol, In: Anais do *I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*, 90-95, Brasília, 2006.

Pighinelli, A.L.M. T.; Zorzeto, T.Q.; Park, K.J. Extração Mecânica de Óleo de Amendoim para a Produção de Biodiesel, In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*, Brasília, 2007.

PNPB - Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel. *Biodiesel, o novo combustível do Brasil*. Capturado no site **www.biodiesel.gov.br** em 08 de março de 2008.

Pousa, G. P. A. G.; Dias, I.d M.; Mello, V. M.; Suarez; P. A. Z. Avaliação da Atividade Catalítica de Óxido de Estanho (SnO) em Reações de Esterificação de Ácidos Graxos em Sistema Heterogêneo, In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*, 2007. Anais do II CRBTB, p. 1-6.

Reda, S. Y.; Costa, B.; Sossela, R. Determinação do Índice de Iodo e da Massa Molecular dos Etil-Ésteres de Ácidos Graxos do Biodiesel de Algodão por RMN de H^1 , In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007a.

Reda, S. Y.; Costa, B.; Sossela, R. Determinação do Índice de Acidez por RMN- H^1 do Biodiesel Etílico de Milho; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007b.

Rodrigues, H.S.; Vieira, A.T.; Batista, A. C. F.; Dabdoub, M. J. Produção de Biodiesel de Macaúba Utilizando Catálise Alcalina; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Romanini, V. Os valores da Sustentabilidade. *Revista Exame PME*. São Paulo: Abril, 9 ed., p. 22- 33, jul./ago. 2007.

Quirino, R. L.; Daher, L. O.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. Estudo da Influência de Alumina Dopada com Titânio e Zircônio na Reação de Craqueamento do Óleo de Soja para a Obtenção de Biocombustíveis Semelhantes ao Diesel; In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007.

Santos, N. A.; Rosenhaim, R.; Santos, J. R. J.; Silva, M. C. D.; Sinfrônio, F. S. M.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G. Propriedades do Biodiesel de Babaçu a Baixas Temperaturas, In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*, Brasília, 2007a.

Santos, L. S. S.; Caland, L. B.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R. Síntese, Caracterização e Uso de Catalisadores Heterogêneos na Obtenção de Biodiesel de Babaçu, In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007b.

Santos, R. B.; Lacerda Jr, V.; Souza, T. S.; Castro, E. V. R. Estudo das Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel Obtido a Partir do Óleo da Cutieira (*Joannesia princeps Vell.*); In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007c.

Santos, A. L. F.; Quirino, R. L.; Ribeiro, R. A. M.; Martins, Danilo U.; Iha, O. K.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. Propriedades Físico-Químicas do Bio-óleo de Gordura de Frango. In: *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007d.

Santos, R. B.; Lacerda Jr, V.; Souza, T. S.; Castro, E. V. R. Propriedades Físico-Químicas da Mistura Biodiesel de Munguba (*Pachira aquatica* Aubl.) / Diesel de Petróleo; In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007e.

Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Oliveira, F. C. C.; Brandão, C. R. R.; Ramalho, H. F.; Costa da, L. A. F.; Ramos, M. B.; Iha, O. K.; Martins, R. S.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. Avaliação da Qualidade do Bio-óleo de Sebo Bovino Produzido na Presença de Diferentes Catalisadores. In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*; Brasília, 2007f.

Serrão, A. A. e Ocácia, G.C. Produção de biodiesel de soja no Rio Grande do Sul. *Revista Liberato*, v.10, n.10, pp.36-41, 2007.

Sonntag, N.O.V. Fat splitting, esterification and interesterification. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Edited by D. Swer. Vol. 2, 4th ed. Chapter 4. J. Wiley & Sons, N.Y., 1982.

Souza Filho, J. V. C.; Machado, N. T.; França, L. F.; Corrêa, N. C. F. Aproveitamento da Torta Residual de Andiroba da Indústria na Produção de Biodiesel, In: Anais do *II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel*, Brasília, 2007.

Ranganathan, S. V.; Narasimhan, S. L.; Muthukumar, K. An overview of enzymatic production of biodiesel; *Bioresource Technology* 99, 3975–3981; 2008.

Tapanes, N. O.; Aranda, D. A. G.; Carneiro, J. W. M.; Antunes, O. A. C. Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, 87, 2286-2295, 2008.

Teixeira, J. P. F. Teor e composição do óleo de semente de *Jatropha* SSP. *Bragantia*, Campinas, 46(1), 151 - 157, 1987.

Whipple, J.M. e Russel, D. Building supply chain collaboration: a typiligy of collaborative approaches. *International Journal o Logistics Management*, 2007, 18:2, 174-196.

Zagonel, G. F.; Peralta-Zamora, P. G.; Ramos, L.P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. *Ciência e Engenharia*, v.12, n. 1, p. 35-42, 2003.

ANEXOS I - Questionário de Pesquisa

Este questionário é destinado às pessoas da cidade de Campinas. Ele refere-se à utilização de óleo em frituras, seus possíveis impactos ambientais ao serem descartados no ambientes e à produção de biodiesel a partir de óleos a partir de algumas fontes comuns.

1. Em qual Zona da cidade você mora?

Centro ()

Leste ()

Norte ()

Oeste ()

Sul ()

Não desejo responder a essa pergunta ()

2. Qual o seu sexo?

Feminino ()

Masculino ()

Outros ()

Não desejo responder a essa pergunta ()

3. Qual a sua idade?

18 à 25 anos ()

26 à 35 anos ()

36 à 45 anos ()

46 à 55 anos ()

Mais de 55 anos()

Não desejo responder a esta pergunta ()

4. Qual a sua profissão (es)?

Não desejo responder a esta pergunta ()

Profissão (es): _____

5. Qual a sua faixa de renda mensal?

Menos de R\$500,00 ()

De R\$501,00 à R\$1000,00 ()

De R\$1001,00 à R\$3000,00 ()

Mais de R\$3000,00 ()

Não desejo responder a esta pergunta ()

Alguma observação: _____

6. Qual o seu grau de escolaridade?

Não alfabetizado ()

1º Grau incompleto ()

1º Grau completo ()

2º Grau incompleto ()

2º Grau completo ()

Superior incompleto ()

Superior completo ()

Pós-Graduação incompleta ()

Pós – Graduação completa ()

Não desejo responder a esta pergunta ()

7. Qual o seu estado Civil?

Casado ()

Solteiro ()

Viúvo ()

Divorciado ()

Outro (s) ()

Não desejo responder a esta pergunta ()

Se outros, cite: _____

8. Você utiliza óleo na preparação dos alimentos em sua casa?

() Sim.

() Provavelmente sim.

() Não sei.

() Provavelmente não.

() Não.

9. Qual a quantidade em litros que você costuma utilizar por mês?

Não sei dizer.....(.....)

1 litro ()

2 litros ()

3 litros ()

Mais de 3 litros ()

10. Qual a marca que você costuma utilizar?

Soya ()

Lisa ()

Salada ()

Outras ()

Se outros, cite: _____

11. Quanto deste óleo é destinado a fritura?

Menos de 1 litro ()

1 litro ()

2 litros ()

3 litros ()

Mais de 3 litros ()

12. Você costuma reutilizar o óleo das frituras?

() Sim.

() Provavelmente sim.

() Não sei.

() Provavelmente não.

() Não.

13. Caso costume reutilizar, quantas vezes você o reutiliza?

1 vez ()

2 vezes ()

3 vezes ()

Mais de 3 vezes ()

14. Depois do óleo utilizado ou reutilizado, como você o descarta?

Saco de lixo ()

Pela pia ()

Esgoto ()

Quintal ()

Pelo ralo ()

Coleta seletiva ()

Outros ()

Não desejo responder a esta pergunta ()

Se outros, cite: _____

15. Você sabe o impacto que tem no meio ambiente se o óleo for descartado de maneira incorreta?

() Sim.

() Provavelmente sim.

() Não sei.

() Provavelmente não.

() Não.

16. Caso positivo, cite alguns exemplos:

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____

17. Você concordaria com a coleta periódica dos óleos usados em frituras, assim como coletam o lixo nas residências?

- ☐ Sim.
- ☐ Provavelmente sim.
- ☐ Não sei.
- ☐ Provavelmente não.
- ☐ Não.

18. Você armazenaria o óleo após ele ser usado nas frituras, para que este fosse coletado?

- ☐ Sim.
- ☐ Provavelmente sim.
- ☐ Não sei.
- ☐ Provavelmente não.
- ☐ Não.

19. Você acha que esta coleta deveria ser realizada em quanto tempo?

- ☐ Diariamente.
- ☐ Semanalmente.
- ☐ Quinzenalmente.
- ☐ Mensalmente.
- ☐ Não sei.
- ☐ Outro período.

Se outro, cite _____

20. Você acha que a coleta deveria ser realizada por uma empresa:

- ☐ Pública (órgão do governo).
- ☐ Privada (órgão não governamental).
- ☐ Empresa terceirizada pelo governo.
- ☐ Qualquer empresa.
- ☐ Não sei.

21. Você acredita que se governo incentivasse a produção do Biodiesel com óleo comestível (soja, milho, azeite, outros) irá elevar o valor do óleo nas prateleiras dos supermercados?

- () Sim.
- () Provavelmente sim.
- () Não sei.
- () Provavelmente não.
- () Não.

22. Você sabia que o Biodiesel pode ser obtido de óleos utilizados em frituras?

- () Sim.
- () Provavelmente sim.
- () Não sei.
- () Provavelmente não.
- () Não.

23. Você sabe onde o Biodiesel pode ser utilizado?

- () Sim.
- () Provavelmente sim.
- () Não sei.
- () Provavelmente não.
- () Não.

24. Caso positivo, cite exemplos:

- 1. _____
- 2. _____
- 3. _____
- 4. _____
- 5. _____

25. Você acredita que futuramente os combustíveis comuns (gasolina/álcool/diesel/gás) podem ser substituídos pelo Biodiesel?

- () Sim.
- () Provavelmente sim.
- () Não sei.
- () Provavelmente não.
- () Não.

26. Você sabe qual é o combustível é mais barato?

- Álcool ()
- Biodiesel ()
- Gasolina ()
- Gás natural ()
- Óleo diesel ()
- Não sei ()

27. Você mudaria seu hábito de utilizar o combustível comum para utilizar o Biodiesel?

- ☐ Sim
- ☐ Provavelmente sim
- ☐ Não sei
- ☐ Provavelmente não.
- ☐ Não.

28. Você sabe qual destes combustíveis polui menos?

- Alcool ☐
- Biodiesel ☐
- Gasolina ☐
- Gás natural ☐
- Óleo diesel ☐
- Não sei ☐

29. Você acha que a empresa que passasse produzir o biodiesel a partir do óleo de frituras coletado nas residências obteria lucro com a venda deste combustível?

- ☐ Sim
- ☐ Provavelmente sim
- ☐ Não sei
- ☐ Provavelmente não.
- ☐ Não.

30. Você acha que se a prefeitura ou qualquer órgão público fizessem o biodiesel a partir do óleo de frituras coletado nas residências e utilizasse este combustível em suas frotas de ônibus, o preço das passagens poderia diminuir?

- ☐ Sim
- ☐ Provavelmente sim
- ☐ Não sei
- ☐ Provavelmente não.
- ☐ Não.

ANEXOS II – Artigo Publicado

Journal of Cleaner Production, Vol. 12, 1324-1329, 2011.

REDUCTION IN ECOLOGICAL COST THROUGH BIOFUEL PRODUCTION FROM COOKING OILS: AN ECOLOGICAL SOLUTION FOR THE CITY OF CAMPINAS, BRAZIL

**Juliana Giraçol¹ ; Kelly Cristina Passarini²; Silvério Catureba da Silva Filho^{1,3}; Felipe
Araújo Calarge²; Elias Basile Tambourgi³; José Carlos Curvelo Santana^{2*}**

¹Industrial Engineering Department, UNINOVE, Rua Vergueiro 235/249, CEP: 01504-001,
Liberdade, São Paulo-SP, Brazil.

²Industrial Engineering Postgraduate Programme, UNINOVE, Av. Francisco Matarazzo,
612, CEP: 05001-100, Água Branca, São Paulo-SP, Brazil.

³School of Chemical Engineering (FEQ), UNICAMP, Av. Albert Einstein, 500, CEP: 6066,
Zip Code: 13084-970, Barão Geraldo, Campinas-SP, Brazil. E-mail:

silveriocsf@yahoo.com.br

ABSTRACT

The aim of the present study was to produce biodiesel from mixtures of cooking oil and provide a possible environmental solution for the region of Campinas (state of São Paulo, Brazil) based on the theory of environmental cost accounting (ECA). Cooking oil collected from homes in Campinas was mixed with ethanol at a ratio of 7:1 and transesterified at 60° C for one hour for the obtainment of biodiesel using NaOH as a catalyst. The results of the physicochemical analyses demonstrated that the biodiesel possessed characteristics close to those required by Brazilian standards. A recent survey carried out in the city of Campinas revealed that residents are not concerned with the increased of environmental impact and ecological costs in the region caused by the disposal of used cooking oil, which is discarded in sewers and soil. Urgent action is recommended, beginning with raising awareness among the population and the implementation of a policy to determine the storage, periodic collection and use of cooking oil for the production of biodiesel. This fuel could be used for buses, trucks and machines or sold to fuel distributors, offering a savings of US\$ 0.8 to 4.5 millions. Campinas could then gain environmental credits and become a sustainable city. Moreover, used cooking oil constitutes low-cost biodiesel with no consumption of raw materials and will reduce worldwide criticism directed at Brazil regarding the use of oleaginous plants for biodiesel production.

Keywords: cooking oils, biodiesel, environmental cost accounting, reutilisation, sustainability, carbon credit

1. Introduction

The concept of innovation has been used in a wide range of contexts and theoretical development has proven extremely valuable, providing important insights into intra-market competition, strategies and regulatory policies. The automotive industry offers a fertile field for progress in the theory-building process regarding innovation, especially with the introduction of alternative fuels and powertrain technologies (Zapata and Nieuwenhuis, 2010). Alcohol and biodiesel are considered important energy options as replacements for fossil fuels and constitute an endless renewable resource, as they are produced from biomass – generally an agricultural crop. The current belief is that replacing fossil fuels with biodiesel could reduce greenhouse gas emissions (Ometto and Roma, 2010; Pereira and Ortega, 2010).

The aim of the present study was to produce biodiesel from mixtures of cooking oil and provide a possible environmental solution based on the theory of environmental cost accounting for the city of Campinas, Brazil.

1.1. Environmental Cost Accounting (ECA)

According to Romanini (2007), the effect of global warming is one of the factors that have reignited discussions on sustainability by alerting society of the need for companies to adopt proper attitudes toward the environment. In order to express the concept of sustainability, a company must display environmental integrity, social equality and economic success (Bansal, 2005). Becoming a sustainable enterprise means reducing a company's impact in an economically feasible manner by using preventive approaches

together with the principles of continuous improvement (Labodová, 2004). Rubenstein (1994) states that a sustainable company should work in accordance with six guidelines:

- Qualitative growth, respecting human rights and the environment;
- Conservation and use of the environment and natural resources for the benefit of present and future generations;
- Maintenance of ecosystems and essential biospheric processes, preservation of biodiversity and fulfilment of the principle of optimised sustainable productivity;
- Establishment of environmental protection standards and supervision of all changes, publishing relevant data on the environment and the use of resources;
- Implementation of all changes in accordance with the environmental developments that arise;
- Periodic communication to everyone who may be significantly affected by forecast changes in business activities.

According to Romanini (2007), the discussion regarding sustainable companies does not only relate to large companies, which are pressured by their shareholders to demonstrate that their businesses are not running the risk of being devalued due to improper social and environmental attitudes. Small businesses are also now seen by society as offering possible risks to the environment in which they operate. However, it is difficult to measure and integrate the internal and external costs in such a way as to demonstrate the contribution made by these companies toward sustainability. The literature lists environmental cost accounting (ECA) as a way to calculate this contribution. As an example, Jiménez (2006) successfully applied ECA to a Spanish transportation company based on the concepts of data reduction, data disclosure and verification/conclusion. Such initiatives have proven to offer adequate quality and efficiency and help maintain a company's good image in the

eyes of society. Upon achieving self-sufficiency, such companies are rewarded for their practices with ISO 9001 and ISO 14001 certificates.

1.2. Biodiesel and its advantages

Biodiesel is a biodegradable fuel derived from renewable sources and obtainable through different processes, such as cracking, esterification or transesterification. It can be produced from animal fat or vegetable oils. It can either entirely or partially substitute the diesel oil used in automotive engines in trucks, tractors and cars as well as stationary machines, such as power and heat generators (Benjumea et al., 2008; Lin and Lin, 2007; Ranganathan et al., 2008). Biodiesel can be used either pure or blended with diesel at different proportions. Such a blend containing 2% biodiesel is called B2 and so on until reaching pure biodiesel, which is called B100. According to Brazilian Law 11.097 from January 13, 2005, biodiesel is a "biofuel derived from renewable biomass for use in internal combustion engines with compression ignition or, in accordance with regulations, for the generation of other kinds of energy, which may partially or wholly substitute fossil fuels." This law also establishes a required blend of 2% biodiesel (B2) beginning in January 2005 and 5% (B5) beginning in January 2013 throughout Brazil. It establishes the authority of the Brazilian Petroleum Regulatory Agency to regulate and enforce the production and commercialisation of biofuel (ANP, 2007). After 2008, the B2 blend was required for mineral diesel and B3 the current blend in Brazil (CATI, 2008; PNPB, 2008).

The environmental benefits resulting from the emissions inherent to the use of biodiesel in engines, as opposed to those from petroleum diesel, are evident. Biodiesel is sulphur free, non-toxic and biodegradable. It reduces the emission of gas pollutants, reduces global warming, is economically competitive and may be produced by small companies.

Production may be regionalised and economically favourable to small communities. Moreover, its by-product (glycerol) has a number of industrial applications (Benjumea et al., 2008; Faccio, 2004; Lin and Lin, 2007; Ranganathan et al., 2008; Serrão and Ocácia, 2007).

1.3. Increased glycerol market

Glycerol has many applications in the pharmaceutical, food, arms and chemical industries. The demand is growing mostly in the fields of personal care, oral hygiene and the food industry, in which the product is of greater purity and value, corresponding to 64% of the market. In the food industry alone, the demand for glycerol and its by-products is growing by 4% a year (Knothe et al., 2006). As a by-product of biodiesel production, the market price of glycerol could undergo a major reduction, eliminating part of its production from other sources, which currently stands at 0.8 to 1.0 thousand tons/year. From 1995 to 2003, prices fluctuated between US\$ 1.32/kg and US\$ 3.97/kg, with a trend in recent years towards US\$ 2.20/kg. As each ton of biodiesel produces over 104.4 kg of glycerol, this by-product alone adds US\$ 230 of value to each ton of biodiesel produced.

Glycerol can be used as a humectant and to preserve beverages and food stuffs, such as soft drinks, sweets, cakes, cheese and meat pastes and dry animal feed. Such purposes are currently served by sorbitol, which is lower in price. If there were a major increase in the supply of glycerol at lower prices as a result of biodiesel production, with a large part of the sorbitol market being taken over by glycerol, there would be a new demand estimated at 300,000 tons/year (BIODIESELBR, 2009).

1.4. Carbon credits and biodiesel

The carbon credit market emerged in December 1997 with the signing of the Kyoto Protocol, which prioritises a 5.2% reduction in greenhouse gas emissions (relative to the year 1990) between 2008 and 2012. However, in order to avoid compromising the economies of the participating countries, the protocol enabled the purchase of these credits from other nations through “clean development mechanism” (CDM) projects (BIODIESELBR, 2009; Giraçol et al., 2009a and 2009b). Therefore, the carbon credit trade emerged based on carbon sequestration or mitigation projects. This negotiation of future carbon credit contracts is already practiced at the Chicago stock exchange and in countries such as Canada, the Czech Republic, Denmark, France, Germany, Japan, the Netherlands, Norway and Sweden (BIODIESELBR, 2009; Giraçol et al., 2009a and 2009b).

In 2005, the European Union created the European regional market, denominated the "European Union Emission Trading Scheme". In the same year, the Brazilian Market for Emission Reduction was created through a joint action between the Brazilian Mercantile and Futures Exchange and the Ministry of Development, Industry and Trade. In practice, this is another titles market that will be operated by the stock exchange and securities may be negotiated by any investor who already buys similar kinds of assets on the derivatives market (BIODIESELBR, 2009; Giraçol et al., 2009a and 2009b). Therefore, the benefits generated by biodiesel production in Brazil may be converted into economic advantages through the agreement established in the Kyoto Protocol and the CDM directives. The gain in carbon credits resulting from reduced CO₂ emissions by burning cleaner fuels is estimated at roughly 2.5 tons of CO₂ per ton of biodiesel. In the European market, carbon

credits are sold at around US\$ 9.25/ton (BIODIESELBR, 2009; Giraçol et al., 2009a and 2009b).

1.5. Problems caused by the reutilisation of cooking oils

The quality of the oils and fats used for frying in restaurants and bars has been the subject of recent studies. At frying temperature, the oil interacts with the air, water and particles of the food being fried, generating compounds that produce unpleasant odours and degradation of the oil used for long periods. In a study carried out in the region of São José do Rio Preto in the state of São Paulo (Brazil), 30% of samples had polar compound values above the established limit for the disposal of frying oils and fats. Moreover, 18.3% and 8.3% of the samples respectively had free fatty acid and peroxide values above the established disposal limits. The high amounts of total polar compounds (57.4%) found in a significant number of samples reveals the need for improvement in the quality of frying oils and fats in this food service industry (Ans et al., 2007).

This demonstrates the potential that these oils and fried foods have with regard to causing health problems for consumers and polluting the environment when discarded in bodies of water. Moreover, this pollution can contaminate the entire food chain that depends on these aquatic resources (Candeias et al., 2006; Giraçol et al., 2009a and 2009b).

1.6. Soybean oil biodiesel

The majority of biodiesel production in Brazil is derived from soybean oil, yielding around 98.1% and 96% when produced with methanol and ethanol, respectively. Methyl biodiesel can be produced faster than ethyl biodiesel. However, in terms of economics, toxicity and

degree of non-saturation, ethyl biodiesel is the more favourable option (Candeias et al., 2006; Cavalett and Ortega, 2010).

A study involving an integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean oil in Brazil found that 8.8 kg of topsoil are lost through erosion for every liter of biodiesel produced, along with the cost of 0.2 kg of fertilizers, about 5.2 m² of crop area, 7.33 kg of abiotic materials, 9.0 tons of water, 0.66 kg of air and about 0.86 kg of CO₂ (Cavalett and Ortega, 2010). Moreover, the soybean production model adopted in Brazil is generally based on monoculture farming practices and the extensive use of herbicides/pesticides and burning, with consequent water, air and soil degradation (Ometto and Roma, 2010).

There is considerable criticism worldwide regarding the use of oleaginous plants for biodiesel production due to the tendency toward driving up the prices of food products derived from these plants, such as cooking oils, textured vegetable protein and soy milk. Furthermore, this process will require an expansion of the farming industry, which may cause further devastation to remaining forest fragments (Giraçol et al., 2009a and 2009b; Santana et al., 2008). In Brazil and Asia, soybean and palm plantations, the oils of which are potentially substantial sources of biodiesel, are invading tropical rainforests, which are important pockets of biodiversity. Although these crops are not currently cultivated in Brazil with the aim of being used for biodiesel, this concern should be considered (BIODIESEL, 2009).

2. Material and Methods

2.1. Biodiesel production

The frying oil used in the present study was collected from homes in the region of Campinas (state of São Paulo, Brazil). Ethanol and sodium hydroxide were supplied by VETEC (Rio de Janeiro, Brazil). A 1:7 volumetric ratio of cooking oil to ethylic alcohol was used for transesterification. Solid sodium hydroxide was used as a catalyst to minimise the presence of water after the reaction. A jacketed reaction chamber was used to heat a total volume of 100 mL. The volume of reagents in the reaction chamber was 80 mL and the reaction occurred at 60° C ($\pm 2^\circ$ C) with constant agitation for one hour (Faccio, 2004; Serrão and Ocácia, 2007).

The esterified material was centrifuged to separate the glycerol. The blend was then transferred to a decanting funnel to separate the phases. After some time, three distinct phases were observed: a thin, clear phase; a second phase of medium density and little turbidity; and a third denser, darker phase. After resting for 24 hours, the fractions of biodiesel were separated (Barakos et al., 2008; Benjumea et al., 2008; Faccio, 2004; Knothe et al., 2006; Lin and Lin, 2007; Serrão and Ocácia, 2007).

2.2. Physicochemical analyses

The following properties were determined: specific mass at 20° C using the ASTM-D4052 method; flash point using ASTM-D93 method; acid value using Ca 5-40 method; saponification value using the Cd 3-25 method; moisture content using the Af 2-54; and

boiling point using the calorimetric method. These methods are found in AOCS (1985), Ascar (1985), Benjounea et al. (2008), Candeias et al. (2006); Faccio (2004) and Lin and Lin (2007).

Yield calculations were based on Table 1, which displays the percentage of fatty acids in soybean oil, and the results obtained for residual acids and saponification value. Based on this composition, mean molecular weight was 835 g/mol for soybean oil and 881 g/mol for the blends of ethyl esters (Barakos et al., 2008; Benjumea et al., 2008; Faccio, 2004).

Table 1: Percentages of fatty acids in soybean oil

Fatty acids	Composition (%)
Palmitic acid (C16:0)	11.3 ± 0.01
Stearic acid (C18:0)	3.48 ± 0.03
Oleic acid (C18:1)	23.63 ± 0.11
Linoleic acid (C18:2)	54.71 ± 0.07
Linolenic acid (C18:3)	6.88 ± 0.01

2.3. Environmental cost accounting strategies

1) The steps suggested for an eco-friendly solution for discarding frying oils are presented below. These steps are commonly illustrated in a table and represent the following stages (Burritt and Saka, 2004; Chulián, 2006; Fresner and Engelhardt, 2004; Jimenéz, 2006):

Stage 1 – the current stage of a company in an unsustainable position. At this stage, many of the environmental impacts result from process feedstock and waste production, not including the costs of this production.

Stage 2 – a more sustainable position in which a company is taking steps to reduce its impact on the environment.

Stage 3 – a position in which operations should have no impact on the environment.

Stage 4 – a position in which a company is self-sustainable, whereby the environmental accounting balance of its operations results in credits for the company. Once reaching this stage, a company is qualified to receive quality certificates, such as the ISO 9001 and ISO 14001.

The externality mentioned in the ECA model put forth by Chulián (2006) is understood as the social and environmental impact caused by the activities of a company that is not recognised in the economic information system. Thus, there is externality under two conditions: the activity of a given agent causes a gain or loss in the wellbeing of another and this gain or loss is not compensated.

The first stage consists of a qualitative summary of the social and environmental programmes and attitudes to be implemented through the Campinas sustainability policy.

The second stage consists of presenting the external costs that city hall will incur (externality). Positive externality costs constitute spending on social and environmental programmes and negative externality costs constitute spending resulting from pollution by city vehicles and cooking oil disposal based on governmental studies (Jiménez, 2006).

Finally, a procedure for reducing environmental impact and costs based on ECA will be presented, namely, the collection of used cooking oils from homes by the Campinas

Environmental department. The complete environmental solution will take the form of the production of biodiesel and glycerol as well as the acquisition of carbon credits.

3. Results and Discussion

3.1. Characteristics of the biodiesel obtained

The biodiesel fuels obtained from the reaction achieved conversion yields of over 95%. These yields were similar to those reported by Raganathan et al (2008) and more than those reported by Barakos et al. (2008) and Benjumea et al. (2008), who describe yields of approximately 80%. The biodiesel (B100) produced from samples collected from different homes exhibited distinct physical characteristics. The three most representative of these sample biodiesels were selected, two of which took the form of a liquid and the other took the form of a gel at laboratory room temperature (25° C). Lin and Lin (2007) report the same behaviour (B100) in a study in which the authors associated the transesterification of animal fat oils (high molecular-weight acids) extracted during frying processes. In other words, oil used excessively in different frying processes yields a biodiesel of poorer quality. This solidifying characteristic is not ideal, as it tends to clog up the pump filters at petrol stations (Farrari et al., 2005).

Table 2 displays the results of the analyses conducted on the biodiesel samples in comparison to the maximal values recommended by the Brazilian Petroleum Regulatory Agency (ANP, 2007). Many of the parameters analysed fall within the regulatory standards for biodiesel in Brazil, with the exception of the flash point. The samples were categorised based on density: light biodiesel ($d = 745 \text{ kg/m}^3$), medium biodiesel ($d = 825 \text{ kg/m}^3$) and

heavy biodiesel ($d = 836.7 \text{ kg/m}^3$). Light biodiesel is thought to be composed of smaller acid esters obtained from the fragmentation of larger fatty acid molecules during frying and mixed with the ethanol, which was found in excess, resulting in a density below that recommended by the Brazilian Petroleum Regulatory Agency (ANP, 2007). The melting point demonstrates that it may be a eutectic composition. The flash point of both biodiesels was above the recommendation of the Brazilian Petroleum Regulatory Agency (ANP, 2007), indicating that more energy is needed to initiate the combustion of the vapours.

Table 2: Results of analyses of biodiesel samples obtained following transesterification with ethanol

Analysis	Biodiesel Sample			ANP
	Light	Medium	Heavy	Values*
Soaping Value (mgKOH/g)	122.2	138.1	169.9	N
Acid value (% m/m)	0	0	0	0,8
Moisture (% m/m)	0	0	0	0,05
Density (kg / m^3)	745	825	836.7	875-900
Flash Point ($^{\circ}\text{C}$)	45	54	67	38
Boiling Point ($^{\circ}\text{C}$)	16-20	23-25	37	N

*Brazilian Petroleum Regulatory Agency Resolution (2007)

The values obtained for acidity, moisture and flash point in the present study were better than those reported by Candeia et al. (2006) for methyl and ethyl esters. The yield rate was similar to that achieved by Candeia et al (2006) and Lin and Lin (2007). Benjumea et al. (2008) obtained a biodiesel from palm oil with density ranging from 888 to 899 kg/m³. Ferrari et al. (2005) achieved a biodiesel from soybean oil with some parameters not in accordance with Brazilian law, but nevertheless found that the biodiesel functioned perfectly in a mixture of up to 10% with diesel oil in electricity generators.

3.2. Economic assessment of biodiesel production

B3 diesel (3% biodiesel) is currently commercialised, which has led to a small increase in price. The estimated biodiesel price is US\$ 1.833/L, with B3 increasing the diesel price by US\$ 0.057 (Craide, 2009; FECOMBUSTÍVEL, 2009; Pontual, 2009). Table 3 displays the price composition for diesel currently sold in the state of Sao Paulo. The values were converted to US dollars based on the current exchange rate (Folha de São Paulo, 2010).

Based on the price commercialised at refineries and using the biodiesel cost of US\$ 1.833 (which includes transportation costs), the cost of biodiesel obtained by the public authorities would be composed as follows:

- Assuming that the monthly B3 diesel consumption by the bus fleet is 2.84 million litres (EMDEC, 2009) and using the distributor's sales price (US\$ 1.122/L), the monthly cost of B3 diesel is calculated as $B3 \text{ Purchase Price} = 2.84 \text{ million} * US\$ 1.122 = US\$ 2.653 \text{ million}$.
- When producing B3, the city would only spend on the purchase of pure diesel from the refinery (transportation cost included), as all the other charges and prices are part of the minimal price composition that the distributor can commercialise. Therefore, B3 production

cost = monthly volume of oil (fraction of pure diesel oil*price of oil at refinery + fraction of B100*price of B100).

B3 cost = 2.84 million litres*(0.97*R\$0.6226+0.03*R\$1.833)

B3 cost = US\$ 1.871 million

Therefore, the monthly savings with B3 production = $(2.653-1.871)*10^6 = \text{US\$ } 0.782$ million

This value can be discounted from the price composition of the local bus fare. According to the 2006 balance sheet issued by the Campinas transport administration company (EMDEC, 2009), spending on fuel corresponds to roughly 21.16% of the price of the local bus fare. Therefore, with the production of biodiesel, the current bus fare (US\$ 1.29) could be reduced by as much as 6.25% (US\$ 0.08).

Table 3: Price formation for biodiesel in state of São Paulo (August, 2009)

Refinery price	Brazilian Impost				Distributor Price	ICMS Rate	Base price
	B100	CIDE	Pis/Cofins	ICMS			
0.6226	0.057	0.0385	0.0814	0.1346	0.9344	12%	1.1220

Pis/Cofins = contribution to social security; CIDE = contribution of invention in economic domain; ICMS = tax on circulation of merchandise and rendering of services

Source: FECOMBUSTIVEIS (2009)

Around 85,200 litres of pure biodiesel are used to obtain 2.84 million litres of B3 diesel, which is the equivalent of 68.2 tons of biodiesel (Faccio, 2004). As the production of B100 generates approximately 7.1 tons of glycerol, the potential profit is close to US\$ 15,620 from commercialising this by-product at its estimated average price of US\$ 2.20/kg. Moreover, each ton of B100 accumulates 2.5 tons of carbon credit, which can be negotiated at around US\$ 9.25/ton on the European market (BIODIESEL, 2009), meaning another US\$ 1,970 in profit from the 85.2 tons of B100, in other words, 213 tons of carbon credits. Adding this to the glycerol, the profit is US\$ 19,058.

According to Giraçol et al. (2009b), the monthly amount of cooking oil used to supply the biodiesel demand for the Campinas bus fleet would be easily attained, as it has been shown that there is a monthly consumption of around 1 litre of oil in homes in the state of São Paulo and the population surveyed has agreed that such a collections should be made every two weeks. This amount of used cooking oil could generate roughly 250,000 litres of oil if the collection was made at all the homes in the city of Campinas.

It has also been demonstrated that this biodiesel can be used for buses, trucks and other engines pertaining to city hall or sold to a fuel distribution companies. Through the transesterification reaction, glycerol is produced as a by-product, which can be sold to the arms, chemical, cleaning product and pharmaceutical industries. This would lead to an excess of 164,800 litres of B100 ($250,000 - 85,200 = 164,800$ litres), which could be sold to other companies, generating an additional profit of US\$ 302,212 or US\$ 3.66 million after selling the 5493 million litres of B3 as well as an additional US\$ 30,195 with glycerol and US\$ 3,048 with carbon credits (Table 4).

Therefore, it is possible to save US\$ 0.815 to 4.437 million with the production of B100, B3 and biodiesel derivatives using biodiesel made from used cooking oil, which reinforces the feasibility of the ECA proposal for the city of Campinas. Thus, the introduction of biodiesel in the fuel oil composition will enable good economic and environmental returns. Moreover, biodiesel is an important option for meeting energy needs; it is renewable and its use could reduce greenhouse gas emissions (Ometto and Roma, 2010; Pereira and Ortega, 2010; Zapata and Nieuwenhuis, 2010).

Table 4: Accounting for B100 obtained from cooking oil reuse in excess after calculation of B3 used in buses

Type	Quantity	US\$
Excess B100 (liter)	164,800	302,212
Glycerol from excess B100 (liter)	13,725	30,195
Carbon Credit from excess B100 (ton)	330	3,048
B3 from excess B100 (liter)	5,493,333	3,621,781
Solving for the excess B3+derivates		33,244
Solving for B100 from the excess B3+derivates		3,655,026
Solving for use of B3 in Bus from ECA		782,000
Total for B100+Bus		815,244.4
Total for excess B3+Bus		4,437,026

3.3. ECA for Campinas

2) A previous analysis of the city of Campinas city with regard to the environmental management of cooking oil waste revealed that the residents and owners of bars and restaurants are not concerned with used cooking oil, which is basically discarded in sewers and soil. This has significant environmental, social and economic impacts and increases the ecological costs of the city (Bansal, 2005; Burritt and Saka, 2004; Chulián, 2006; Labodová, 2004).

The current situation is considered critical. The city is increasing its ecological cost with each passing day, as the disposal of this waste in sinks, streams and – to a lesser extent – soil pollutes the environment, especially with the heightened chemical oxygen demand of bodies of water (Giraçol et al., 2009a and 2009b; Jiménez, 2006; Rubenstein, 1994; Santana et al., 2008). Moreover, this polluted water requires of a considerable amount of processing stages, thereby increasing treatment costs. There is also the risk of the proliferation of illnesses the neighbouring communities and the ugly appearance and bad odour of the water has a negative impact on the society of Campinas (Giraçol et al., 2009a and 2009b; Jiménez, 2006; Rubenstein, 1994; Santana et al., 2008).

As a first step for the application of ECA, the local authorities will be shown that it is possible to use these waste products. The intention is to pull the authorities from this current state of inertia and alert them to the effects that the disposal of this waste causes to the environment, society and the health of the city of Campinas, leading them to create an ECA policy for such waste (Giraçol et al., 2009a and 2009b; Jiménez, 2006; Rubenstein, 1994; Santana et al., 2008). The authorities should then raise the awareness of the population as well as bar and restaurant owners through community centres and the media

to alert the public to the effects of oil disposal and the need to store this oil for subsequent collection by a public service. At this stage, the ECA policy would be underway and the environmental costs would be coming down (Bansal, 2005; Burritt and Saka, 2004; Chulián, 2006; Labodová, 2004).

The third stage would entail the local authorities responsible for environmental matters and waste collection scheduling the collection of these cooking oils from homes, bars and restaurants on an established timetable. In this stage, the environmental cost of cooking oil disposal would be zero and the city would no longer be polluting by means of this waste product (Bansal, 2005; Burritt and Saka, 2004; Chulián, 2006; Labodová, 2004). The fourth stage is the manufacturing of biofuel. The results would demonstrate to the Campinas city hall a possible solution to its current ecological debt based on ECA theory (Bansal, 2005; Burritt and Saka, 2004; Chulián, 2006; Labodová, 2004). Furthermore, the production of the biodiesel will produce carbon credits (2.5 credits = 1 ton of biodiesel), which will both improve the city's image and also provide financial returns (BIODIESEL, 2009). Table 5 displays a simplified demonstration of the strategy to be adopted for the city of Campinas to attain ecological sustainability in relation to the reutilisation of cooking oils from homes, bars and restaurants.

Table 5: Evaluation of environmental costs of cooking oil disposal for city of Campinas

	Stage 1	Stage 2	Stage 3	Stage 4
Fields	Unsustainability	Sustainable operations		full sustainability
Environmental	Disposal of used cooking oils directly into the sewage system	Raise population awareness to store used cooking oil	Environmental officers of City hall collect the used cooking oil	Reutilization of used oil to obtain biodiesel and glycerol, acquiring carbon credits
Economical	High cost with sewage treatment and with the purchase of biodiesel	Cost with propaganda and lectures	Zero net	Solving between US\$ 0.8 and 1.4 millions/year
Social	Bad image of City	Motivation of population	Good image of City	Good life quality for the population

The following are the advantages of biodiesel production from cooking oil over soybean oil (Cavalett and Ortega, 2010; Giraçol et al., 2009a and 2009b; Ometto and Roma, 2010; Santana et al., 2008):

- The biodiesel obtained is of low cost;
- The environmental impact of discarding used cooking oil into bodies of water will be eliminated;
- There is no topsoil erosion;
- There is no cost with fertilizers, herbicides or pesticides;
- There is no consumption of air, CO₂ or abiotic materials;
- There is negligible water consumption;
- This is no use of agricultural area, thereby preventing the expansion of farm areas (in Brazil, reducing this expansion prevents the devastation of forest reserves, such as the Amazon forest);
- Soybean oil can be used for food products alone, thereby avoiding an increase in the price of this oil due to its use as a biofuel;
- There will be a reduction in criticism regarding the use of oleaginous plants for the production of biofuels.

Conclusions

The biodiesels obtained exhibited distinct physical attributes. The one in gel form likely had a high composition of animal fats extracted during the cooking process. The physicochemical properties of these biodiesels approached those recommended by Brazilian law. Thus, the present study demonstrates that it is possible to produce biodiesel from a blend of cooking oils and generate both a greener fuel and glycerol as a by-product, for which there is a high demand in different industries. This study also demonstrates that the environmental impact stemming from the disposal of waste oil in bodies of water can be

reduced. Moreover, the biodiesel manufactured from used cooking oils collected from the homes of Campinas came close to the standards set by Brazilian law.

Thus, by interacting with local authorities, it is possible to reuse cooking oil and reduce the environmental costs caused by its disposal. The process would begin with the storage and collection of used oil and its subsequent use to produce biodiesel and glycerol. Campinas city hall could therefore reduce its impact and ecological costs through the use of biodiesel in its fleets of vehicles. Moreover, this biodiesel could be sold to a fuel distribution company and the glycerol could be sold to different industries, thereby leading to a savings of US\$ 0.8 to 4.5 million and environmental gains in the form of carbon credits.

References

ANP, Agência Nacional do Petróleo [Brazilian Petroleum Regulatory Agency], 2007. ANP resolution – 2004. Available at: http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel, accessed august 2007.

Ans, V.G.; Mattos, E.S.; Jorge, N., 2007. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. *Biblioteca Virtual do Futuro*, USP (online), 119:3.

AOCS – American Oil Chemists Society., 1985. Official and Tentative Methods. 3^a ed., vol.1, Chicago, EUA.

Ascar, J.M., 1985 Alimentos: Aspectos bromatologicos e leais e analisem percentuais. 1^o edição, vol.1. UNISINOS. São Leopoldo – RS, Brasil, 330p.

Barakos, N.; Pasias, S.; Papayannakos, N., 2008. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. *Bioresource Technology*, 99, 5037–5042.

Bansal, P. 2005. Evolving sustainability: A longitudinal study of corporate sustainable development, *Strategic Management Journal*, 26, 197-218.

Benjumea P.; Agudelo J.; Agudelo A. 2008. Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. *Fuel*, 87, 2069–2075.

BIODIESELBR – Brazilian Biodiesel. 2009 *Tudo sobre biodiesel*. Accessible in: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm>> accessed September 2009.

Burritt, R.L. and Saka, C., 2004. Environmental management accounting applications and eco-efficiency: case studies from Japan, *Journal of Cleaner Production*, 14, 1262-1275.

Candeias, R.A.; Freitas, J.C.O.; Conceição, M.M.; Silva, F.C.; Santos, I.M.G.; Souza, A.G., 2006. Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Alcoóis, *Proceedings of I Congresso Brasileiro da Rede de Tecnologia de Biodiesel*, 69-74.

CATI – Coordination of Integral Technical Assistance of Storage Secretary from São Paulo, Brazil, 2008. *Biodiesel*. Disponible:

http://www.cati.sp.gov.br/Cati/_produtos/SementesMudas/biodiesel,
accessed in March 2008.

Cavalett, O. and Ortega, E., 2010. Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. *Journal of Cleaner Production*, 18, 55 – 70.

Craide, S., 2009. Com mais biodiesel na mistura, sobe o preço do óleo diesel nos postos.

Agência *Brasil*. Accessible in:

<http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2008/07/14/materia.2008-07-14.4149222831/view>, accessed September 2009.

Chulián, M.F., 2006. *Contabilidad de costes ecológicos completos en españa: Análisis exploratorio* Documento de trabalho 06/06. Universidad de Burgos.

EMDEC – Campinas transport administration company., 2009. *Balanço Intercamp* – Maio a Dezembro de 2006. Accessible in: <http://www.emdec.com.br/transporte/intercamp/balanco_bu> accessed in September 2009.

Faccio, C., 2004. *Study of ethylic esters production by alcoholise from vegetable oils*. MSc Thesys. Departament of Agricultural Science, Interadted Rural University from Alto Uruguai and Missões, URI, Erechim Campus, RS, Brasil, 86p.

FECOMBUSTÍVEL – National Federation of Fuel and Lubricant., 2009. *Economy*. Accessible in <<http://www.fecombustiveis.org.br/economia>> accessed in September 2009.

Ferreira, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A., 2005. Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator. *Química Nova*, 28:1, 19-23.

Folha de São Paulo, Newspaper, 2010. *Economical indicators*. Accessible in: <<http://www.folha.uol.com.br/>> accessed December 2010.

Fresner, J.E.G. and Engelhardt, G., 2004. Experiences with integrated management systems for two small companies in Austria. *Journal of Cleaner Production*, 12, 623-631.

Giraçol, J.; Passarini, K.C.; Tambourgi, E.B.; Calarge, F.A.; Santana J.C.C., 2009a. Biodiesel manufacture from cooking oil, as an ecological solver for São Paulo. In: *Proceeding of Safety, Health and Environmental World Congress*, SHEWC'2009, Monguaguá, SP, Brazil, 56-58.

Giraçol, J.; Passarini, K.C.; Silva Filho, S.C.; Calarge, F.A.; Santana, J.C.C., 2009b. A CCE Policy based in Biodiesel Production by Reuse of Cooking Oil from São Paulo city. In:

Proceeding of XXIX International Congress of Industrial Engineering, ENEGEP'2009, Salvador, BA, Brazil.

Jiménez, I.C., 2006 *Contabilidade de costes ecológicos en España: valoración de los costes externos de las empresas*. Documento de trabalho 05/06. Universidad de Burgos, Spain.

Knothe, G.; Von Gerpen, J.; Krah, J.; Ramos, L.P., 2006. *Handbook of the Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher, 346p.

Labodová, A., 2004. Implementing integrated management systems using a risk analysis based approach. *Journal of Cleaner Production*, 12, 571-580.

Lin, C.Y. and Lin, H.A., 2007. Engine performance and emission characteristics of a three-phase emulsion of biodiesel produced by peroxidation. *Fuel Processing Technology*, 88, 35–41.

Ometto, A. R. and Roma, W. N. L., 2010. Atmospheric impacts of the life cycle emissions of fuel ethanol in Brazil: based on chemical exergy. *Journal of Cleaner Production*, 18, 71–76.

Pereira, C L. F. and Ortega, E., 2010. Sustainability assessment of large-scale ethanol production from sugarcane. *Journal of Cleaner Production*, 18, 77–82.

PNPB – National Program to Use and Production of the Biodiesel. *Biodiesel, o novo combustível do Brasil*. Available in [http:// www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br), accessed in March 2008.

Pontual, F., 2009. *Preço de biodiesel frustra*. Available in <http://www.energiahoje.com/online/biocombustiveis/biodiesel/2008/04/09/19164/preco-de-biodisel>, accessed in September 2009.

Ranganathan, S.V.; Narasimhan, S.L.; Muthukumar, K., 2008. An overview of enzymatic production of biodiesel - Review. *Bioresource Technology*, 99, 3975–3981.

Romanini, V., 2007. Os valores da Sustentabilidade. *Revista Exame PME*, 9, 22- 33.

- Rubenstein, D.B., 1994. Environmental Accounting for the Sustainable Corporation. *Strategies and Techniques*, Quorum Books, Westport.
- Serrão, A.A. and Ocácia, G.C., 2007. Produção de biodiesel de soja no Rio Grande do Sul. *Revista Liberato*, 10:10, 36-41.
- Santana, J.C.C.; Calarge, F.A.; Tambourgi E.B., 2008. Redução dos custos ecológicos da região da grande Campinas através do reuso dos óleos de frituras para a obtenção de biodiesel. In: *Proceeding of VII Brazilian Meeting of Chemistry Food and Beverage*, BMCFB'2008, Lorena, SP, Brazil.
- Zapata, C. and Nieuwenhuis, P., 2010. Exploring innovation in the automotive industry: new technologies for cleaner cars. *Journal of Cleaner Production*, 18 14–20.

ANEXO III – Artigo Aceito

XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2012

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA USADO: ESTUDO DA PRODUÇÃO, LOGÍSTICA E CUSTOS AMBIENTAIS

H. H. FELÍCIO¹, S. C. da SILVA FILHO^{1,2}, A. C. MIRANDA³, F. A. CALARGE³, J. C. C. SANTANA³ e E. B. TAMBOURGI²

¹ Universidade Nove de Julho, Diretoria de Ciências Exatas

² Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

³ Universidade Nove de Julho, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção
E-mail para contato: eliamtam@feq.unicamp.br

RESUMO – O objetivo deste trabalho foi produzir o biodiesel a partir dos óleos de frituras e reduzindo seus impactos ambientais na Campinas-SP. Também se realizou uma análise dos custos e da logística da produção do biodiesel. Amostras de óleos de fritura usados foram coletados em algumas residências e transesterificados com etanol nas proporções entre 1:9-1:5 de álcool/óleo, a 60°C, entre 30-90 min, com NaOH. Os resultados das análises físico-químicas mostraram que os biodieseis obtidos encontraram-se dentro dos padrões da legislação brasileira. Sugeriu-se o uso do biodiesel nas frotas de ônibus, caminhões e máquinas, ou sua venda para a um distribuidor; o que irá reduzir os custos com a aquisição de combustível em mais de 1,3 milhões de reais com a aquisição de óleo diesel B3, além de poder lucrar em até R\$509,6 mil mensais com a venda do biodiesel e da glicerina gerados a partir deste resíduo; além de ganhar créditos ambientais e tornando-se uma cidade sustentável. Como proposta para coleta dos óleos usados, sugeriu-se o uso do plano logístico da coleta de lixo, anexando-se um reservatório para os óleos, nos caminhões de lixo. A planta de biodiesel deverá ser instalada no Distrito de Barão Geraldo, pela proximidade à refinaria de Paulínia, às auto-estradas e às indústrias

farmacêuticas, facilitando à aquisição de insumos e a distribuição e venda dos produtos.

1. INTRODUÇÃO

As críticas dos demais países com relação ao uso de oleaginosas, comumente utilizadas na alimentação humana, para a produção de biodiesel, devido ao fato de que a sua produção tenderia a elevar os preços dos produtos alimentícios derivados dessas plantas, como óleos comestíveis, carne de soja, leite de soja, etc. Além do mais, haveria a necessidade de expandir a área agrícola, o que poderia provocar a devastação do que nos resta de floresta (Giraçol et al., 2011). No Brasil e na Ásia, lavouras de soja e dendê, cujos óleos são fontes potencialmente importantes de biodiesel, estão invadindo florestas tropicais, importantes bolsões de biodiversidade. Embora, aqui no Brasil, essas lavouras não tenham o objetivo de ser usada para biodiesel, essa preocupação deve ser considerada (BIODIESELBR, 2009).

Os benefícios ambientais resultantes das emissões inerentes ao uso do biodiesel nos motores, frente ao diesel de petróleo, são evidentes, tais como: é livre de enxofre; não tóxico; é biodegradável; reduz emissão de gases poluentes; reduz o aquecimento global; é economicamente competitivo; pode ser produzido por pequenas empresas; sua produção pode ser regionalizada e favorecer economicamente as pequenas comunidades; além disso, seu subproduto, a glicerina é facilmente absorvida pelo mercado alimentício, bélico farmacêutico e químico (Faccio, 2004; Giraçol et al., 2011; Serrão e Ocácia, 2007).

A glicerina é um subproduto da reação de obtenção do biodiesel e de acordo com Giraçol et al. (2011) seu preço comercializado nos últimos anos foi de cerca de US\$ 2,20/kg. Como cada ton de biodiesel produz mais do que 104,4 kg de glicerina, só esse subproduto agrega US\$ 230 a cada ton de biodiesel produzida. Outra vantagem da produção do biodiesel é a sua associação à créditos de carbono, a qual pode ser convertida em vantagens econômicas, pelo acordo estabelecido no Protocolo de Kyoto e nas diretrizes do MDL. O ganho decorrente da redução da emissão de CO₂, por queimar um combustível mais limpo, pode ser estimado em cerca de 2,5 toneladas de CO₂ por tonelada de biodiesel. No mercado europeu, os créditos de carbono são negociados por volta de US\$ 9,25/ton (BIODIESELBR, 2009). Assim, esse trabalho teve como objetivo produzir biodiesel a partir de misturas de óleos de frituras e dar uma possível solução ambiental baseada na teoria dos custos ecológicos para a cidade de Campinas - SP.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Produção do biodiesel

O óleo de fritura usado neste trabalho foi coletado em residências da Região de Campinas, o álcool etílico PA e o hidróxido de sódio PA foram fornecidos pela VETEC (Rio de Janeiro, RJ). Razões volumétricas de álcool etílico/óleo de fritura de 1:5 e 1:9 foram usadas na transesterificação. Como catalisador foi usado o hidróxido de sódio PA,

sólido, para reduzir ao máximo a presença de água após a reação; o qual foi solubilizado no álcool, para a formação do enol, antes de ser inserido no meio reacional. Utilizou-se um reator com camisa de aquecimento e volume total de 100 mL. O volume de reagentes dentro do reator foi de 80 mL e a reação ocorreu a 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), sob agitação constante por 30 a 90 min, como apresentado na Tabela 1 (Faccio, 2004; Lin e Lin, 2007). Depois, a mistura foi transferida para um funil de decantação, onde foi adicionada a água deionizada para facilitar a separação da glicerina. Deixou-se o recipiente em repouso para a separação das fases (Faccio, 2004; Lin e Lin, 2007).

Tabela 1. Condições reacionais para a obtenção dos biodieseis catalisados por 0,1g de NaOH a 60°C.

Biodiesel	Álcool etílico/Óleo	Tempo de reação (min)
1	1:9	30
2	1:5	30
3	1:9	90
4	1:5	90

2.2. Análises físico-químicas

Determinaram-se: a massa específica a 20 °C pelo método ASTM – D4052; o ponto de fulgor pelo método ASTM – D93; o índice de acidez pelo método Ca 5-40; o índice de saponificação pelo método Cd 3-25; o teor de umidade pelo método Af 2-54 e o ponto de ebulição pelo método calorimétrico. Todos estes métodos são encontrados em AOCS (1985), Ascar (1985), Candeia et al. (2006), Faccio (2004) e Lin e Lin (2007). E para os cálculos do rendimento usou-se o peso molecular médio do óleo de soja é de 835 g/ mol e de 881 g/mol para as suas mistura de ésteres etílicos (Faccio, 2004).

2.3. Estratégias para a contabilização do custo ecológico e logística

Um breve diagnóstico da cidade de Campinas foi feito enquadrando-a de acordo com a teoria da Contabilidade dos Custos Ecológico (CCE) nas seguintes posições: Estágio 1 – representa o estágio atual da cidade, numa posição insustentável. Neste ponto, muitos dos impactos ambientais são decorrentes da alimentação dos processos o da formação de resíduo pela cidade, neste não se inclui os custos desta produção; Estágio 2 – mostra uma posição mais sustentável, na qual a empresa está se organizando para reduzir seu impacto; Estágio 3 – é uma posição na qual as operações devam ter peso zero sobre o impacto ambiental e Estágio 4 – nesta posição, a cidade deve ser auto- sustentável, onde o balanço contábil dos custos ecológicos das suas operações resulta em créditos para empresa. Quando se encontram neste estágio, as empresas estão qualificadas para receberem certificados de excelência, como o ISO 9001 e 14001 (Burriti e Saka, 2004; Giraçol et al., 2011; Fresner e Engelhardt, 2004; Labodová, 2004).

Segundo Fugate et al. (2009), Juttner, et al. (2010) e Whipple e Russel uma colaboração operacional entre os transportadores é a melhor metodologia para a otimização do planejamento logístico para o transporte de produtos entre empresas. Neste trabalho, uma proposta de colaboração operacional será apresentada para a coleta de óleo de cozinha

usado. As considerações para a determinação do custo do biodiesel fabricado por óleo de cozinha usado será o seguinte: a) cada casa tem quatro habitantes, segundo o IBGE (2010). O município de Campinas tem cerca de 1100000 milhões de habitantes, perfazendo um total de 275000 residências; b) o consumo mensal médio de óleo comestível usado para frituras é de um litro (Santana et al., 2010); c) com isto, espera-se o recolhimento mensal de 2750 m³ de óleo de cozinha; d) a coleta deste óleo será realizada acoplado um reservatório preparado para este fim nos caminhões de recolhimento de lixo; e) desde modo, os custos com planejamento logístico e com a coleta do óleo de cozinha usado terá um valor líquido igual a zero; f) os óleos de cozinha usados serão doados pela população e restaurantes para a Prefeitura; g) não deverá ser cobrada taxa para o recolhimento dos óleos de cozinha. Deste modo o biodiesel também terá um custo líquido zero para a população; h) a composição de preços para o diesel vendido atualmente, no estado de São Paulo, é formada com base no valor do Dólar dos EUA de acordo com a FECOMBUSTÍVEL (2009). Assim, os custos para a produção do biodiesel estará associado ao preço do óleo diesel; i) a produção do biodiesel estará associada à obtenção de crédito de carbono (BIODIESEL, 2009). Este crédito de carbono também colabora para redução do preço do biodiesel; j) a glicerina gerada como subproduto também irá contribuir para a redução do preço do biodiesel, após a sua venda (BIODIESEL, 2009); k) o plano logístico de coleta de lixo será usado como plano para a coleta do óleo de cozinha usado nas residências; l) um pequeno container será acoplado às carrocerias dos caminhões de lixo.

A indicação do local onde a usina de biodiesel deve ser instalada levará em conta: local que contenha fácil acesso aos insumos necessários à produção do biodiesel; que tenha vias que facilitem o transporte do óleo da empresa de coleta de lixo para a usina; que possua em seu entorno uma boa malha viária para facilitar a distribuição dos produtos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Qualidade dos biodieseis

Os biodieseis obtidos após o término da reação tiveram rendimentos superiores a 95% de conversão. Foi possível observar após a produção do biodiesel de amostras coletadas em residências diferentes, possuíam características físicas semelhantes. A Tabela 3 apresenta os resultados das análises realizadas nas amostras de biodiesel e comparadas com os valores recomendados pela ANP (máximos). Como se nota, todos os parâmetros analisados se encontram dentro das normas que regulamentam a produção do biodiesel no país, com exceção do ponto de fulgor. Acredita-se que os biodieseis com menores pontos de ebulição tenham sido obtidos a partir dos óleos comestíveis que contenham ácidos graxos de menor peso molecular que os biodieseis de maiores pontos de ebulição. Lin e Lin (2007) associaram esta variação de propriedades do biodiesel à transesterificação de óleos provenientes de gordura animal (ácidos de alto peso molecular) que foram extraídas durante os processos de frituras. Ou seja, quanto maior for o uso de um óleo em diversas frituras maior será a variação entre a qualidade dos biodieseis obtidos.

A maior parte da produção de biodiesel no Brasil é derivada de óleo de soja e seus rendimentos quando produzido a partir dos alcoóis metílicos e etílicos ficam em torno de 98,1 %e 96%, respectivamente. O biodiesel metílico também é produzido mais rápido que o etílico, porém, em termos econômicos e de toxicidade, além de teor de instauração, o biodiesel etílico é mais favorável do que o metílico (Candeia et al., 2006).

Tabela 3. Resultados das análises para as amostras dos biodieseis obtidos após a transesterificação com álcool etílico.

Análises	Amostras de Biodiesel				Valores da ANP
	1	2	3	4	
Índice de Acidez (% m/m)	0	0	0	0	0,8
Umidade (% m/m)	0	0	0	0	0,05
Densidade (kg / m ³)	891,0	895,5	895,7	887,2	875-900
Ponto Fulgor (°C)	33,5	31,0	36,0	31,0	38
Ponto de Ebulição (%)	93,80	52,5	93,75	77,14	-

*Resolução ANP (2004)

Os valores obtidos para a acidez, umidade e ponto de fulgor obtidos neste trabalho foram melhores que os obtidos por Candeia et al. (2006) para os ésteres metílico e etílico. O rendimento deste trabalho foi semelhante ao obtido por Candeia et al. (2006) e por Lin e Lin (2007). A maior parte da produção de biodiesel no Brasil é derivada de óleo de soja e seus rendimentos quando produzido a partir dos alcoóis metílicos e etílicos ficam em torno de 98,1 %e 96%, respectivamente. O biodiesel metílico também é produzido mais rápido que o etílico, porém, em termos econômicos e de toxicidade, além de teor de instauração, o biodiesel etílico é mais favorável do que o metílico (Candeia et al., 2006).

3.2. Proposta para a coleta do óleo e distribuição do biodiesel

Para uma maior redução do tempo e dos custos para a coleta do óleo de fritura usado, de acordo com Fugate et al. (2009), Jüttner et al. (2010) e Whipple e Russel (2007), uma integração logística deve ser empregada. Assim, o plano logística da coleta de lixo nas residências de Campinas deve ser utilizado como uma proposta para a coleta do óleo de cozinha usado. Este plano está disponível no Departamento de Limpeza Urbana (DLU) da Prefeitura de Campinas e está disponível em <http://www.campinas.sp.gov.br/infraestrutura/departamentos/dlu/>. A Tabela 4 a seguir apresenta uma parte deste plano, específico para o Distrito de Barão Geraldo. Um pequeno container deve ser acoplado às carrocerias dos caminhões de lixo e a coleta do óleo ocorrerá paralela à coleta de lixo, evitando-se custos com uma nova aquisição de caminhões, funcionários, manutenção e planos logísticos. Este custo da coleta pode ser considerado como nulo, pois praticamente estará associado ao custo da coleta do lixo urbano.

Tabela 4. Plano logístico para a coleta de lixo e óleo de cozinha usado na cidade de Campinas, São Paulo

Setor	Tipo de Coleta	Residencial			Seletiva	
		Zona	Período	Frequency	Período	Frequência
SN-01	Real Parque, Bosque do Barão Geraldo, Parque Ceasa, Jardim São Gonçalo, Chácaras Recreio Barão, Jardim América, Independência, Jardim Tupã, Parque Residencial Burato, Santa Luzia, Vila Modesto Fernandes.	71	Diurno	Diarimente	Noturno	4 ^a - Sab
SN-01	Jd Flamboyant, Jd Andorinha, Jd Itatiaia, Jd Utaíu, Para Panema e Jd Tamoio	74	Diurno	Diarimente	Noturno	4 ^a - Sab
SN-02	Centro Barão Geraldo, Estrada da Rhodia, Cidade Universitária I, Centro Médico, Cidade Universitária II, Praça Sérgio da Silva Porto e Unicamp	72	Diurno	Diarimente	Noturno	3 ^a e 6 ^a
SN-02	Jd Flamboyant, Pq Brasília, Vila Lafayette, Alto da Colina, 31 de Março, Boa Esperança, Jd. Conceição, Jd. Lídia, Jd Santa Inês, Jd Medalina, Residencial Vila Verde, Residencial Anhumas, parte Santana, Residencial Jenes, Pq Rural, Fazenda Santa Cândida	75	Diurno	Diarimente	Noturno	Terça ^h

Fonte: Departamento de Limpeza Urbana, DLU, (2010).

De acordo com as nossas análises, os bairros de Santa Genebra II e Real Parque, no Distrito de Barão Geraldo se apresentam como as melhores localizações para a instalação da planta de produção do biodiesel de óleo de cozinha usado, como mostrado na Figura 1; devido às proximidade da Rodovia SP 332, que é uma via expressa que interliga os centros das cidades de Campinas e Paulínia, sendo a primeira responsável pelo fornecimento do óleo de fritura e a segunda pelo óleo diesel proveniente da Refinaria de Petróleo de Paulínia.

Além disto, podemos considerar que esta localização é estratégica, pois: a) está a 5 km de distância do fornecedor de óleo diesel; b) está a 1 km de distância da indústria farmacêutica Medley, uma provável compradora da glicerina; c) está a menos de 25 km de distância de outras indústrias, como: SEM e Nature's Plus que são indústrias farmacêuticas, de Hortolândia; a indústrias farmacêuticas e veterinárias da Sauvet, de Vinhedo; a indústria farmacêutica e de antibióticos Althana Pharma, de Jaguariúna e Anti Biotic de Cosmópolis; d) a Rodovia SP330 que dá acesso a Nature do Brasil, em Cajamar, uma das maiores indústrias de cosméticos do Brasil; e) está é vizinha da Rodovia SP 065, a via expressa que faz ligação da região metropolitana de Grande Campinas com as regiões metropolitanas de Grande São Paulo, São José dos Campos e dá acesso às vias expressas que ligam com as regiões metropolitanas de Santos, Rio de Janeiro e Belo Horizonte; f) a SP 065 faz ligação com outras vias expressas como: as Rodovias SP330, SP340 e SP348, que fazem a ligação da região metropolitana de São Paulo com o interior dos estados de São Paulo e de Minas Gerais; g) as vias expressas SP 330 e SP348 ligam-se com a Rodovia SP 075 e desta para o aeroporto de Campinas; h) a rodovia SP 075 também leva para a região metropolitana de Sorocaba e se liga com a Rodovia BR 374, a qual faz a ligação do estado com a região Sul e países sul-americanos. Por estas razões esta localização da planta de biodiesel é bastante viável logisticamente (McKinnon, 2007).

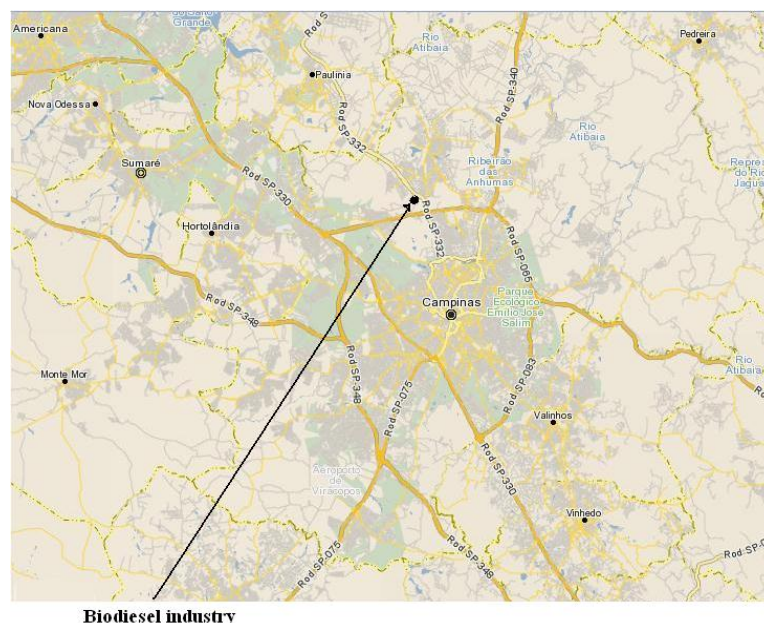


Figura 1. Cidades e vias expressas da região de Campinas e a localização da indústria de biodiesel. Source: MapLink (2010).

3.3. Levantamento econômico da produção do biodiesel

Atualmente está sendo comercializado o diesel B3, com 3% de biodiesel, o que gerou uma pequena elevação no seu preço. O preço estimado do biodiesel está próximo dos R\$ 3,20/L, o que dá um acréscimo ao diesel comum de R\$ 0,10; para se obter o B3 (Craide, 2009; Fecombustível, 2009; Pontual, 2009). A composição do preço do diesel vendido atualmente, no estado de São Paulo, está mostrada na Tabela 4. Com base no preço comercializado nas refinarias e utilizando o custo do biodiesel de R\$ 3,20 (já havendo o custo do transporte embutido nesse valor), se fará a composição do custo do biodiesel obtido pelo órgão público, seguindo o seguinte raciocínio:

a) Supondo que o consumo mensal de óleo diesel B3 pela frota de ônibus seja de 2,84 milhões litros (EMDEC, 2006) e utilizando o preço de venda pela distribuidora (R\$ 1,9591/L) se obtém um custo mensal com óleo diesel B3 de aproximadamente:

Custo Compra B3 = 2,84 milhões * R\$ 1,9591 = 4,633 milhões de reais.

b) Ao se produzir o B3, a prefeitura teria somente o gasto com a aquisição do diesel puro da refinaria (gasto com o transporte já embutido), já que as demais taxas e preços fazem parte da composição do preço mínimo que a distribuidora pode comercializar. Assim, a composição desse preço seria obtida por:

Custo Produção do B3 = volume mensal de óleo (fração de óleo diesel puro * preço do óleo na refinaria + fração de B100 * preço do B100)

Custo B3 = 2,84 milhões de litros * (0,97 * R\$ 1,0871 + 0,03 * R\$ 3,20)

Custo B3 = 3,267 milhões de reais

Desta forma, se economizaria mensalmente:

Economia com a produção do B3 = $(4,633 - 3,267) \cdot 10^6$ R\$ = 1,366 milhões de reais

E esse valor pode ser abatido do valor que compõe o preço da passagem, para o transporte coletivo rodoviário (ônibus e microônibus). De acordo com o balanço realizado em 2006 pela empresa que coordena os transportes em Campinas, EMDEC (2009), o gasto com combustível corresponde a aproximadamente 21,16% do preço da tarifa dos ônibus coletivos da Cidade. Desta forma, poderiam abater, com a produção do biodiesel, em até 6,25% (R\$ 0,14) do preço da passagem atual (R\$ 2,25).

Tabela 5. Formação de preços do diesel para o estado de São Paulo (2ª quinzena agosto/2009)

UF	Preço na refinaria	B100	CIDE	Pis/ Cofins	ICMS	Distribuidora	Alíquota ICMS	Preço de pauta
SP	1,0871	0,1000	0,0672	0,1421	0,2351	1,6314	12%	1,9591

Fonte: FECOMBUSTÍVEIS (2009).

Para se obter 2,84 milhões de litros de diesel B3 são gastos cerca de 85,2 mil litros de biodiesel puro (B100), o que equivalem a 68,2 ton de biodiesel (Faccio, 2004). Como essa produção de B100 gera aproximadamente 7,1 ton de glicerina; pode-se obter um lucro próximo dos 28,5 mil reais, assim, ao se comercializar esse subproduto por seu preço médio estimado de US\$ 2,2 (1 US\$ = R\$ 1,82; em setembro 2009). E como cada ton de B100 acumulam-se 2,5 ton de CO₂, que podem ser negociadas por volta de US\$ 9,25/ ton, no mercado europeu, teremos mais 3,58 mil reais de lucro, nas 85,2 ton de B100, ou seja, 213 ton CO₂ de créditos de carbono. Somando com a glicerina, já teríamos um lucro próximo dos 32,1 mil reais.

De acordo com Santana et al. (2010) a quantia mensal de óleo de fritura usado para suprir a demanda de biodiesel para a frota da cidade de Campinas seria facilmente obtida, já que se constatou que há um consumo mensal de cerca de 1 L de óleo por mês em cada residência paulistana e, em média, a população consultada concordou que a coleta deva ser feita quinzenalmente. Como a cidade de Campinas possui cerca de 250 mil residências, isso nos permite estimar em 250 mil litros de óleo de cozinha usado mensalmente, nessa cidade, apenas nas residências (IBGE, 2009). Essa quantia de óleo de fritura usado poderia gerar cerca de 250 mil litros de óleo, se houvesse uma coleta em todas as residências da cidade. O que sobriaria uma quantia excedente de biodiesel (144,6 mil litros = 115,7 ton) que poderia ser vendida para outras empresas podendo gerar mais de 462,7 mil reais de lucro mensal.

Além disso, uma quantidade de glicerina de 12,1 mil kg (44,4 mil reais) e de créditos de carbono de 289,2 (2,7 mil reais); associados a esse biodiesel também poderiam gerar um

capital de 14,8 mil reais. E dessa forma, demonstrou-se é possível reduzir em mais de 1,3 milhões de reais com a aquisição de óleo diesel B3 a partir da produção do biodiesel do óleo de cozinha usado, além de ser possível lucrar em até 509,6 mil reais mensais, demonstrando a viabilidade da proposta CCE para Campinas.

4. CONCLUSÕES

Os biodieseis obtidos tiveram rendimentos superiores a 95% e encontraram-se dentro das normas estabelecidas pela ANP. Assim, este trabalho mostrou que é possível produzir biodiesel a partir de mistura de óleos de frituras, gerando um combustível menos poluente e um sub-produto de alto valor agregado e de grande procura pelas indústrias farmacêuticas, glicerina, além de mostrar como se reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte destes resíduos nos corpos hídricos.

Mostrou-se que o melhor local para implantação de uma planta de produção de biodiesel a partir do óleo de fritura usado é na região do Distrito de Barão Geraldo, por apresentar-se próximo da refinaria de petróleo de Paulínia, de diversas indústrias do ramo farmacêutico e com diversas rodovias expressas em seu entorno, o que facilita do transporte de insumo e a distribuição dos produtos gerados.

Com a produção do biodiesel a partir do óleo de fritura a cidade de Campinas deixaria de causar impactos ambientais com o seu descarte e passaria a ser credora de créditos de carbono, reduzindo em mais de 1,3 milhões de reais com a aquisição de óleo diesel B3, além de poder lucrar em até R\$509,6 mil mensais com a venda do biodiesel e da glicerina gerados a partir deste resíduo.

5. REFERENCIAS

ASCAR, J. M. Alimentos: Aspectos bromatológicos e leais e análise percentuais. 1^o edição, vol.1. UNISINOS. São Leopoldo – RS, Brasil, 1985, p.330.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. RESOLUÇÕES ANP – 2004. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel> acessado em agosto de 2007.

ANS, V.G.; MATTOS, E.S.; JORGE, N., 2007, Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. Disponível em: <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/content/download/6954/56051/file/vol19n3_20.pdf> novembro de 2007.

AOCS – American Oil Chemists Society. Official and Tentative Methods. 3^a ed., Chicago, vol.1, 1985.

BIODIESELBR. *Tudo sobre biodiesel.* Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm>> acessado em Setembro de 2009.

BURRITT, R. L. e SAKA, C. Environmental management accounting applications and eco-efficiency: case studies from Japan, Journal of Cleaner Production, vol.14, pp.1262-1275, 2004.

CATI – Coordenadoria de Assistência Técnica Integral da Secretaria de Abastecimento de São Paulo. *Biodiesel.* Disponível em:

<http://www.cati.sp.gov.br/Cati/_produtos/SementesMudas/biodi...> acessado em de março de 2008.

CRAIDE, S. Com mais biodiesel na mistura, sobe o preço do óleo diesel nos postos. *Agência Brasil*. Disponível em: <<http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2008/07/14/materia.2008-07-14.4149222831/view>> acessado em setembro de 2009.

EMDEC – Empresa Municipal de Desenvolvimento de Campinas. *Balanço Intercamp* – Maio a Dezembro de 2006. Disponível em: http://www.emdec.com.br/transporte/intercamp/balanco_bu acessado em setembro de 2009.

FACCIO, C. Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Rural Integrada do Alto Uruguai e das Missões, URI, Campos Erechim. RS, Brasil, 86p, 2004.

FECOMBUSTÍVEL – Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e Lubrificantes. Economia. Disponível em: <<http://www.fecombustiveis.org.br/economia>> acessado em Setembro de 2009.

FRESNER, J. E G. ENGELHARDT, G. Experiences with integrated management systems for two small companies in Austria. *Journal of Cleaner Production*, v. 12, p. 623-631, 2004.

FUGATE, B. S.; DAIS-SRAMEK, B.; GOLDSBY, T. J. Operational collaboration between shippers and carriers in the transportation industry. *The International Journal of Logistics Management*, 20:3, 425-447, 2009.

GIRAÇOL, J.; PASSARINI, K. C.; SILVA FILHO, S. C.; CALARGE, F. A; TAMBOURGI, E. B. SANTANA, J. C. C. Reduction in ecological cost through biofuel production from cooking oils: an ecological solution for the city of Campinas, Brazil, *J Clean Prod*, 19 (2011) 1324-1329.

SANTANA, J. C. C.; GIRAÇOL, J.; PASSARINI, K. C.; SILVA FILHO, S. C.; CALARGE, F. A; Uma Política CCE baseada no Processo de Produção de Biodiesel pelo Reuso do Óleo de Frituras da Cidade de São Paulo. *INGEPRO*, 2, 59 – 68, 2010.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estimativas de população para os municípios brasileiros, com data de referência em 1º de julho de 2009. Diário Oficial da União, em 14 de agosto de 2009. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2009/estimativa.shtm>, acessado em setembro de 2009.

JÜTTNER, U.; CHRISTOPHER, M.; GODSELL, J. A strategic framework for integrating marketing and supply chain strategies. *International Journal of Logistics Management*, 2010, 21:1, 104 – 126.

KNOTHE, G.; VON GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 346p, 2006.

LABODOVA, A. Implementing integrated management systems using a risk analysis based approach. *Journal of Cleaner Production*., v. 12, p. 571-580, 2004.

LIN, C.-Y. e LIN, H.-A. Engine performance and emission characteristics of a three-phase emulsion of biodiesel produced by peroxidation. *Fuel Processing Technology*, 88, p.35–41, 2007.

MAPLINKS. Guias de ruas e mapas rodoviários, com rotas e localizador de endereços. In: <http://maplink.apontador.com.br/>, accessed in March 2010.

PNPB - Programa Nacional de Uso e Produção do Biodiesel. Biodiesel, o novo combustível do Brasil. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br> acessado em 08 de março de 2008.

PONTUAL, F. *Preço de biodiesel frustra*. Disponível em: <<http://www.energiahoje.com/online/biocombustiveis/biodiesel/2008/04/09/19164/preco-de-biodiesel>> acessado em Setembro de 2009.

SERRÃO, A. A. e OCÁCIA, G.C. Produção de biodiesel de soja no Rio Grande do Sul. *Revista Liberato*, v.10, n.10, pp.36-41, 2007.

WHIPPLE, J.M. e RUSSEL, D. Building supply chain collaboration: a typiligy of collaborative approaches. *International Journal o Logistics Management*, 2007, 18:2, 174-196.

How to reduce the environmental impacts of used cooking oils through the production of biodiesel

Juliana Giraçol¹, Kelly Cristina Passarini¹, Silvério Catureba da Silva Filho^{1,2},
Rosângela Maria Vanalle¹, Felipe Araújo Calarge¹, José Carlos Curvelo Santana¹,
Elias Basile Tambourgi^{2*}

¹Nine July University, UNINOVE, Av. Francisco Matarazzo, 612, Zip Code: 05001-100, Água Branca, São Paulo-SP, Brazil, ^{2*}School of Chemical Engineering of State University of Campinas, Av. Albert Einstein, 500, Cx.P: 6066, CEP: 13083 – 970, Barão Geraldo, Campinas-SP, Brasil. E-mail: eliamtam@feq.unicamp.br

ABSTRACT

The objective of this work was to show to reduce the environmental impacts of used cooking oils through the production of biodiesel. This study was conducted in Campinas city, São Paulo state from Brazil, in which were make an analysis of cost and logistic of the biodiesel producing. Cooking oils collected from Campinas homes were mixed with ethanol in some proportions and transesterified at 60°C, for 30 min or 90 min, in order to obtain biodiesel, using NaOH as a catalyst. The results of the physical-chemical analyses demonstrated that the biodiesels obtained possessed characteristics close to those required by Brazilian standards. This fuel could be used in fleets of buses, trucks and machines, or even sold to fuel distributors; which will be able to give a solving between U\$ 0.8 and 4.5 millions. Thus, Campinas would gain environmental credits and become a sustainable city. As a proposal to collect the used cooking oils must be used the logistical planning to collect of garbage from Campinas houses, thought of one reservoir attached in garbage trucks. The biodiesel industrial plant must be placed in Barão Geraldo district, due to be next of petroleum refinery from Paulínia, highways of national importance and pharmaceutical industries; because it facilitates the acquisition of inputs and the distribution and sale of products.

Key words: *biodiesel, logistical planning, production costs, cooking oil, sustainability, carbon credit.*

INTRODUCTION

Alcohol and biodiesel have been presented as an important option for energy supply, notably as renewable substitutes for fossil fuels. They are considered a renewable and endless resource, since they are produced from biomass, usually from an agricultural crop, reputed as renewable. Besides, it is a current belief that, by replacing oil products, their use could reduce greenhouse gases emissions

(Ometto and Roma, 2010; Pereira and Ortega, 2010; Zapata and Nieuwenhuis, 2010).

Biodiesel is a biodegradable fuel derived from renewable sources and obtainable through different processes, such as cracking, esterification or transesterification. It can be produced from animal fat or vegetable oils. It can either entirely or partially substitute the diesel oil used in automotive engines in trucks, tractors and cars as well as stationary machines, such as power and heat generators (Benjumea et al., 2008; Lin and Lin, 2007; Ranganathan et

* Author for correspondence

al., 2008). According to Brazilian Law 11.097 from January 13, 2005, biodiesel is a "biofuel derived from renewable biomass for use in internal combustion engines with compression ignition or, in accordance with regulations, for the generation of other kinds of energy, which may partially or wholly substitute fossil fuels." This law also establishes a required blend of 2% biodiesel (B2) beginning in January 2005 and 5% (B5) beginning in January 2013 throughout Brazil. It establishes the authority of the Brazilian Petroleum Regulatory Agency to regulate and enforce the production and commercialisation of biofuel. After 2008, the B2 blend was required for mineral diesel and B3 the current blend in Brazil (ANP, 2007; CATI, 2008; PNPB, 2008).

The environmental benefits resulting from the emissions inherent to the use of biodiesel in engines, as opposed to those from petroleum diesel, are evident. Biodiesel is sulphur free, non-toxic and biodegradable. It reduces the emission of gas pollutants, reduces global warming, is economically competitive and may be produced by small companies. Production may be regionalised and economically favourable to small communities. Moreover, its by-product (glycerol) has a number of industrial applications (Benjumea et al., 2008; Faccio, 2004; Lin and Lin, 2007; Ranganathan et al., 2008; Serrão and Ocácia, 2007).

With a trend in recent years towards US\$ 2.20/kg, as each ton of biodiesel produces over 104.4 kg of glycerol, this by-product alone adds US\$ 230 of value to each ton of biodiesel produced. The gain in carbon credits resulting from reduced CO₂ emissions by burning cleaner fuels is estimated at roughly 2.5 tons of CO₂ per ton of biodiesel. In the European market, carbon credits are sold at around US\$ 9.25/ton. Also, it can be negotiated the acquired with other nations with Clean Development Mechanism (CDM) projects, such as Canada, the Czech Republic, Denmark, France, Germany, Japan, Netherlands, Norway and Sweden; based in carbon credits market established Kyoto Protocol (BIODIESELBR, 2009; Giraçol et al., 2009a and 2009b).

There is considerable criticism worldwide regarding the use of oleaginous plants for biodiesel production due to the tendency toward driving up the prices of food products derived from these plants, such as cooking oils, textured vegetable protein and soy milk. Furthermore, this process will require an expansion of the farming industry, which may cause further devastation to remaining forest fragments. In Brazil and Asia, soybean and palm plantations, the oils of which are potentially substantial sources of biodiesel, are invading tropical rainforests, which are important pockets of biodiversity (Ans, 2007; Cavalett and Ortega, 2010; Ometto and Roma, 2010; Giraçol et al., 2009a and 2009b; Santana et al., 2008).

The logistical planning is essential for good functioning of the product distributions from a company. A good planning decreases the time and costs for distributions. Of accordance to Jüttner (2010) the integrating logistic has about 30 year and shows several advantages on common logistic. Two or more companies working together to create a competitive advantage and higher profits than can be achieved by action alone. The close cooperation among autonomous business partners or units engaging in joint efforts to effectively meet end customer needs with lower costs (Fugate et al., 2009; Jüttner et al., 2010; Whipple and Russel, 2007).

McKinnon (2007) and Sanches-Rodrigues et al. (2010) identify the key factors that are influenced for uncertain in logistics operations. They are: the number of links in the supply chain connected to inventory management policies; modal split, influenced by the rigidity of infrastructure and delays within each mode; average load, affected by delivery constraints for multiple drop deliveries; fuel efficiency, affected by delays. However, of according to Ferreira et al. (2011) and Ferreira and Sassi (2010a and 2010b), in Brazilian case, rains storms, ways and highways badly conserved, also must be considered as factors. Thus, a logistical study for each Brazilian case is need. Therefore, the objective of this work was to make: the biodiesel production from mixtures of cooking oils, its ecological cost accounting,

the logistic study of supply and distribution, for to provide a possible environmental solution for the city of Campinas, São Paulo state, Brazil.

MATERIAL AND METHODS

Biodiesel production

The cooking oil used in the present study was collected from homes in the region of Campinas (state of São Paulo, Brazil). Ethanol and sodium hydroxide were supplied by VETEC (Rio de Janeiro, Brazil).

The volumetric ratios between the used cooking oil and ethanol and reaction time were used as factors for transesterification; of accordance to 2² planning is shown in Table 1 (Ferreira et al., 2011; Fileti et al., 2010 and 2009; Lopes et al., 2009). Solid sodium hydroxide was used as a catalyst to minimise the presence of water after the reaction. A jacketed reaction chamber was used to heat a total volume of 100 mL. The volume of reagents in the reaction chamber was 80 mL and the reaction occurred at 60° C (±2° C) with constant agitation for one hour (Faccio, 2004; Serrão and Ocácia, 2007). The esterified materials were centrifuged to separate the glycerol. The blends were then transferred to a decanting funnel to separate the phases. After resting for 24 hours, the fractions of biodiesel were separated (Barakos et al., 2008; Benjumea et al., 2008; Faccio, 2004; Knothe et al., 2006; Lin and Lin, 2007; Serrão and Ocácia, 2007).

Table 1. Conditions of manufacture of biodiesels, at 60°C and 0.1g of NaOH as a catalyser

Biodiesel Samples	Ethanol/oil rate	Reaction time
1	1:9	30
2	1:5	30
3	1:9	90
4	1:5	90

Biodiesel characterization

The following properties were determined: specific mass at 20° C using the ASTM-D4052 method; flash point using ASTM-D93 method;

acid value using Ca 5-40 method; moisture content using the Af 2-54; and boiling point using the calorimetric method. These methods are found in AOCS (1985), Ascar (1985), Benjounea et al. (2008), Candeias et al. (2006), Faccio (2004), Lin and Lin (2007) and Sindhu et al. (2011). Yield calculations were based on Table 2, which displays the percentage of fatty acids in soybean oil, and the results obtained for residual acid value. Based on this composition, mean molecular weight was of 835 g/mol for soybean oil and 881 g/mol for the blends of ethyl esters (Barakos et al., 2008; Benjumea et al., 2008; Faccio, 2004).

Table 2. Percentage of fatty acids for soybean oil

Fatty acids	Composition (%)
Palmitic acid (C16:0)	11.3 ± 0.01
Stearic acid (C18:0)	3.48 ± 0.03
Oleic acid (C18:1)	23.63 ± 0.11
Linoleic acid (C18:2)	54.71 ± 0.07
Linolenic acid (C18:3)	6.88 ± 0.01

Strategies of biodiesel cost and logistic

According to Fugate et al. (2009), Jüttner et al. (2010) and Whipple and Russel (2007) an operational collaboration between shippers is the best methodology for optimization of the logistical planning for the transportation of products between companies. In this work a proposal of operational collaboration will showed to collect of used cooking oil.

The considerations for the determination of the cost of biodiesel manufactured by used cooking oil were following:

- Each house has 4 habitants, accordance IBGE (2010). As Campinas city has about one million of habitants, it will be considered 250000 houses;
- One litter of the used cooking oil is produced for house for month, accordance Giraçol et al (2009). Thus, 2.5 m³ of the used cooking oil can be gotten by month;
- The collect of the used cooking oil will be made through the use of reservoir attached in the garbage truck;

- Thus, the costs with logistical planning and with collect of used cooking oil will be considered as zero net;
 - The used cooking oil will be donated by the population and restaurants for the City Hall;
 - A tax to collect of the used cooking oil will be not charged. Thus, the biodiesel also will have a cost of zero net for population;
 - The price composition for diesel currently sold, in São Paulo state, will be based in US Dollar of accordance to FECOMBUSTÍVEL (2009). Thus, the biodiesel costs will be associated to diesel oil price;
 - The biodiesel production had an associated carbon credit (BIODIESEL, 2009). This is a reducing of biodiesel price;
 - The glycerine is a by-product of biodiesel manufacture (BIODIESEL, 2009). This also is a reducing of biodiesel price, after its sale;
- The biodiesel has an associated price of sale, which is greater than the price of diesel oil;

RESULTS AND DISCUSSION

Proposal to collect the used cooking oil

For reducing of the time and costs to collect the cooking oil used an integrating logistic were used, accordance to Fugate et al. (2009), Jüttner et al. (2010) and Whipple and Russel (2007). Thus, the logistical planning used to collect of garbage from Campinas houses and restaurants must be used as a proposal to collect the used cooking oils. This planning is showed in Departamento de Limpeza Urbana (DLU) from Campinas hall town and located in following site:

<http://www.campinas.sp.gov.br/infraestrutura/departamentos/dlu/>. Table 3 shows part of this planning for the District of Barão Geraldo. The small container must be connected to the truck of the garbage collect; thus a new logistical planning is not necessary and the cost with collect is zero net.

Table 3. Logistical planning to collect the garbage and used oil from Campinas city, Brazil

Sector	Collect type	Home			Selective		
		Zone	Period	Frequency	Period	Frequency	
SN-01	Real Parque, Bosque do Barão Geraldo, Parque Ceasa, Jardim São Gonçalo, Chácara Recreio Barão, Jardim América, Independência, Jardim Tupã, Parque Residencial Burato, Santa Luzia, Vila Modesto Fernandes.	71	Daily	Diurnal	Night	Wednesday to Saturday	
SN-01	Jd Flamboyant, Jd Andorinha, Jd Itatiaia, Jd Utaiu, Para Panema e Jd Tamoio	74	Daily	Diurnal	Night	Wednesday to Saturday	
SN-02	Centro Barão Geraldo, Estrada da Rhodia, Cidade Universitária I, Centro Médico, Cidade Universitária II, Praça Sérgio da Silva Porto e Unicamp	72	Daily	Diurnal	Night	Tuesday and Friday	
SN-02	Jd Flamboyant, Pq Brasília, Vila Lafayette, Alto da Colina, 31 de Março, Boa Esperança, Jd. Conceição, Jd. Lídia, Jd Santa Inês, Jd Medalina, Residencial Vila Verde, Residencial Anhumas, parte Santana, Residencial Jenes, Pq Rural, Fazenda Santa Cândida	75	Daily	Diurnal	Night	Tuesday	

Source: Departamento de Limpeza Urbana, DLU, (2010).

The most likely localization of biodiesel industry plant is shown in Figure 1. It is placed

at District of Barão Geraldo, on the Santa Genebra II or Real Parque quarters, because of

neighborhood with the Rodovia SP332, it is the highway of access for the Paulínia city, where it meets the Paulínia Petroleum Refinery, which will be the diesel oil supplier for the plant.

The localization is strategically for:

- it is at 5 km of distance of the diesel oil supplier;
- it is at 1 km of distance of Medley pharmaceutical industries, a purchaser of glycerin;
- it is to less than 25 km of distance of others pharmaceutical industries, purchasers of glycerin, as: SEM and Nature's Plus pharmaceutical industries, from Hortolândia; Sauvet pharmaceutical and veterinary industries, from Vinhedo; Althana Pharma, Jaguariúna and Anti-biotic from Brazil Ltda, from Cosmópolis;
- The Rodovia SP330 is a highway of access to the Nature do Brazil, from Cajamar, one amongst the biggest cosmetic industry of Brazil, this industry is a purchaser of glycerin;

- the localization is neighborhood the Rodovia SP 065, it is a highway of access to the Campinas region, the São Paulo region, the São José dos Campos region and it is link to the highways of access for Santos region and Rio de Janeiro and de Minas Gerais states.

- the SP 065 highway have access to others highways, as: Rodovias SP330, SP340 and SP348, they make linking with São Paulo region and, São Paulo and Minas Gerais outback;

- the highways SP 330 and SP348, make linking with Rodovia SP 075 and, from there, for the Campinas airport;

- the highways SP 330 and SP348, also, is access to the Sorocaba region and make linking with the Rodovia BR 374, which is access to the South region and other South American Countries.

For these reasons, the localization of biofuel industry plant is logistically viable.

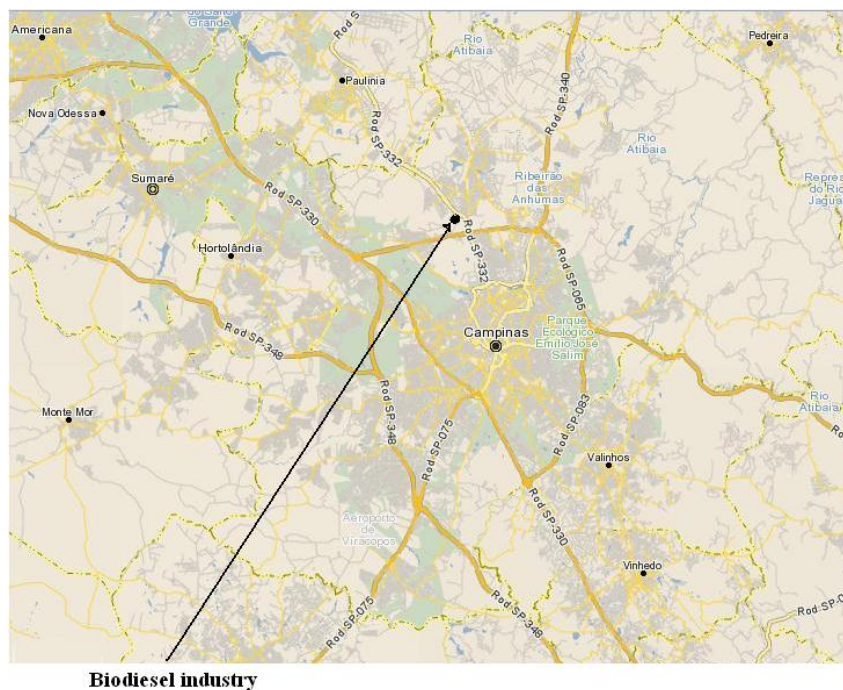


Figure 1. Cities and highways of Campinas region and the localization of biodiesel industry. Source: MapLink (2010).

As distributions in central zones of the bigger cities (Belo Horizonte, Campinas, Rio de Janeiro, São Paulo) only must be in the

nocturnal period. Thus, the effect of the key factors on uncertain in logistics operations will be zeroed (McKinnon, 2007; Sanches-

Rodrigues et al., 2010), but the effects of the rains storms, ways and highways badly conserved must be considered (Ferreira et al., 2011; Ferreira and Sassi, 2010a and 2010b).

Technical and environmental analysis

As beginning of the collect of used cooking oil in the Campinas homes and it use in the biodiesel production, some advantages can be observed, as cited to follow: (1) soil and water body will be no polluted for oil discard; (2) zero net of cost with the purchase of diesel oil fuel; (3) the biodiesel obtained is of low cost; (4) the environmental impacts of its discard into water bodies will be eliminated; (5) this is not topsoil erosion; (6) this is cost with fertilizers, herbicides and pesticides; (7) this is not consumption of air, CO₂ and abiotic materials; (8) it has an insignificant water consumption; (9) this is no use of agricultural area, which can prevent the expansion of the farming areas; (10) in Brazil case, reducing this expansion prevents of devastation of forest reserves, as the Amazon forest; (11) it soybean oil had use only in human food, which can prevent the augment of its price and (12) this reduces the criticism worldwide in relation to the use of oleaginous plants (Cavalett and Ortega, 2010; Giraçol et al, 2009a and 2009b; Ometto and Roma, 2010; Santana et al., 2008).

The biodiesel fuels obtained from the reaction achieved conversion yields of over 94%. These yields were similar to those reported by Raganathan et al (2008) and more than those reported by Barakos et al. (2008) and Benjumea et al. (2008), who describe yields of approximately 80%. The biodiesel (B100)

produced from samples collected from different homes exhibited distinct physical characteristics.

Lin and Lin (2007) and Ferreira et al. (2005) report the same behaviour (B100) in studies in which the authors associated the transesterification of animal fat oils (high molecular-weight acids) extracted during frying processes. In other words, oil used excessively in different frying processes yields a biodiesel of poorer quality.

Table 4 displays the results of the analyses conducted on the biodiesel samples in comparison to the maximal values recommended by the Brazilian Petroleum Regulatory Agency (ANP, 2007). All the parameters analysed fall within the regulatory standards for biodiesel in Brazil, it demonstrated the good quality these samples. However, the yield were about 94% for sample 1 and 3, only, showed that the compositions of samples is the best condition for biodiesel manufacture from cooking oil used.

The values obtained for acidity, moisture and flash point in the present study were better than those reported by Candeia et al. (2006) for methyl and ethyl esters. The yield rate was similar to that achieved by Candeia et al (2006) and Lin and Lin (2007). Benjumea et al. (2008) obtained a biodiesel from palm oil with density ranging from 888 to 899 kg/m³. Ferrari et al. (2005) achieved a biodiesel from soybean oil with some parameters not in accordance with Brazilian law, but nevertheless found that the biodiesel functioned perfectly in a mixture of up to 10% with diesel oil in electricity generators.

Table 4. Results of analyses of biodiesel samples obtained following transesterification with ethanol

Analysis	Biodiesel Sample				ANP Values*
	1	2	3	4	
Acid value (% m/m)	0	0	0	0	0,8
Moisture (% m/m)	0	0	0	0	0,05
Density (kg / m ³)	891.0	895.5	895.7	887.2	875-900
Flash Point (°C)	33.5	31.0	36.0	31.0	38
Yield (%)	93.80	52.5	93.75	77.14	-

*Brazilian Petroleum Regulatory Agency Resolution (2007)

Cost for the biodiesel production

A previous analysis of Campinas city revealed a badly habit of the people are not concerned about the increased of environmental impacts and ecological costs in the region; it caused by disposal of used cooking oil; they discarded the cooking oil in the sewers and on the soil. This causes a significant environmental, social and economic impacts, as well as increasing the city's ecological costs (Bansal, 2005; Burritt and Saka, 2004; Chulián, 2006; Labodová, 2004).

According to Giraçol et al. (2009b), the monthly amount of cooking oil used to supply the biodiesel demand for the Campinas bus fleet would be easily attained, as it has been shown that there is a monthly consumption of around 1 litre of oil in homes in the state of São Paulo and the population surveyed has agreed that such a collections should be made every two weeks. This amount of used cooking oil could generate roughly 250,000 litres of oil if the

collection was made at all the homes in the city of Campinas.

B3 diesel (3% biodiesel) is currently commercialised, which has led to a small increase in price. The estimated biodiesel price is US\$ 1.833/L, with B3 increasing the diesel price by US\$ 0.057 (Craide, 2009; FECOMBUSTÍVEL, 2009; Pontual, 2009). Table 5 displays the price composition for diesel currently sold in the state of São Paulo. The values were converted to US dollars based on the current exchange rate (Folha de São Paulo, 2010).

Based on the price commercialised at refineries and using the biodiesel cost of US\$ 1.833 (which includes transportation costs), the cost of biodiesel obtained by the public authorities would be composed as follows:

- Assuming that the monthly B3 diesel consumption by the bus fleet is 2.84 million litres (EMDEC, 2009) and using the distributor's sales price (US\$ 1.122/L), the monthly cost of B3 diesel is calculated as:

$$B3Purchase\ Price = MonthlyCosumption * Diesel\ Price(inDistributor) \quad (1)$$

$$B3\ Purchase\ Price = 2.84\ million * US\$ 1.122 = US\$ 2.653\ million$$

- When producing B3, the city would only spend on the purchase of pure diesel from the refinery (transportation cost included), as all the other charges and prices are part of the minimal

price composition that the distributor can commercialise. Therefore, B3 production cost was calculated of according to Equation 2.

$$B3Cost = MonthlyVolume * (DieselFraction * Diesel\ Price + B100Fraction * B100Price) \quad (2)$$

$$B3\ cost = 2.84\ million\ litres * (0.97 * R\$0.6226 + 0.03 * R\$1.833)$$

$$B3\ cost = US\$ 1.871\ million$$

Therefore, the monthly savings with B3 production is showed in Equation 3.

$$B3Savings = B3Purchase\ Price - B3Cost \quad (3)$$
$$= (2.653 - 1.871) * 10^6 = US\$ 0.782\ million$$

This value can be discounted from the price composition of the local bus fare. According to the 2006 balance sheet issued by the Campinas transport administration company (EMDEC,

2009), spending on fuel corresponds to roughly 21.16% of the price of the local bus fare. Therefore, with the production of biodiesel, the

current bus fare (US\$ 1.29) could be reduced by as much as 6.25% (US\$ 0.08).

Table 5. Price formation for biodiesel in São Paulo state (August, 2009)

Refinery price	Brazilian Impost				Distributor Price	ICMS Rate	Base price
	B100	CIDE	Pis/Cofins	ICMS			
0.6226	0.057	0.0385	0.0814	0.1346	0.9344	12%	1.1220

Pis/Cofins = contribution to social security; CIDE = contribution of invention in economic domain; ICMS = tax on circulation of merchandise and rendering of services

Source: FECOMBUSTIVEIS (2009)

Around 85,200 litres of pure biodiesel are used to obtain 2.84 million litres of B3 diesel, which is the equivalent of 68.2 tons of biodiesel (Faccio, 2004). As the production of B100 generates approximately 7.1 tons of glycerol, the potential profit is close to US\$ 15,620 from commercialising this by-product at its estimated average price of US\$ 2.20/kg. Moreover, each ton of B100 accumulates 2.5 tons of carbon credit, which can be negotiated at around US\$ 9.25/ton on the European market (BIODIESEL, 2009), meaning another US\$ 1,970 in profit from the 85.2 tons of B100, in other words, 213 tons of carbon credits. Adding this to the glycerol, the profit is US\$ 19,058.

It has also been demonstrated that this biodiesel can be used for buses, trucks and other engines pertaining to city hall or sold to a fuel distribution companies. Through the transesterification reaction, glycerol is produced as a by-product, which can be sold to the arms, chemical, cleaning product and pharmaceutical industries. This would lead to an excess of 164,800 litres of B100 (Equation 4), which could be sold to other companies, generating an additional profit of US\$ 302,212 or US\$ 3.66 million after selling the 5493 million litres of B3 as well as an additional US\$ 30,195 with glycerol and US\$ 3,048 with carbon credits (Table 5).

$$B100Excess = MonthlyBio\ dieselVolume - MonthlyBio\ dieselConsumption \quad (4)$$

$$B100Excess = 250,000 - 85,200 = 164,800 \text{ litres}$$

Table 6 is a summary of results for accounting of biofuel from cooking oil used. Therefore, it is possible to save US\$ 0.815 to 4.437 million with the production of B100, B3 and biodiesel derivatives using biodiesel made from used cooking oil, which reinforces the feasibility of the ECA proposal for the city of Campinas. Thus, the introduction of biodiesel in the fuel oil composition will enable good economic and environmental returns. Moreover, biodiesel is an important option for meeting energy needs; it is renewable and its use could reduce

greenhouse gas emissions (Ometto and Roma, 2010; Pereira and Ortega, 2010; Zapata and Nieuwenhuis, 2010).

Table 6. Accounting for B100 obtained from cooking oil reuse in excess after calculation of B3 used in buses

Type	Quantity	US\$
Excess B100 (liter)	164,800	302,212
Glycerol from excess B100 (liter)	13,725	30,195
Carbon Credit from excess B100 (ton)	330	3,048
B3 from excess B100 (liter)	5,493,333	3,621,781
Solving for the excess B3+derivates		33,244
Solving for B100 from the excess B3+derivates		3,655,026
Solving for use of B3 in Bus from ECA		782,000
Total for B100+Bus		815,244.4
Total for excess B3+Bus		4,437,026

CONCLUSIONS

The biodiesels obtained exhibited distinct yields, but in the best composition a 94% of yield was field. The physicochemical properties of these biodiesels approached those recommended by Brazilian law. Thus, the present study demonstrates that it is possible to produce biodiesel from a blend of cooking oils and generate both a greener fuel and glycerol as a by-product, for which there is a high demand in different industries. This study also demonstrates that the environmental impact stemming from the disposal of waste oil in bodies of water can be reduced. Moreover, the biodiesel manufactured from used cooking oils collected from the homes of Campinas came close to the standards set by Brazilian law.

As a proposal to collect the used cooking oils must be used the logistical planning to collect of garbage from Campinas houses, thought of one reservoir attached in garbage trucks. The biodiesel industrial plant must be placed in Barão Geraldo district, due to be next of petroleum refinery from Paulínia, highways of national importance and pharmaceutical industries; because it facilitates the acquisition of inputs and the distribution and sale of products.

Thus, by interacting with local authorities, it is possible to reuse cooking oil and reduce the environmental costs caused by its disposal. The process would begin with the storage and

collection of used oil and its subsequent use to produce biodiesel and glycerol. Campinas city hall could therefore reduce its impact and ecological costs through the use of biodiesel in its fleets of vehicles. Moreover, this biodiesel could be sold to a fuel distribution company and the glycerol could be sold to different industries, thereby leading to a savings of US\$ 0.8 to 4.5 million and environmental gains in the form of carbon credits.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi mostrar como reduzir os impactos ambientais causado pelos óleos de frituras usados, através da produção de biodiesel. O estudo foi realizado na cidade de Campinas, São Paulo, Brasil, na qual foi realizada uma análise dos custos e da logística da produção do biodiesel. Para tanto, os óleos de fritura usados foram coletados em algumas residências da cidade, misturado com etanol nas algumas proporções de 1:9 até 1:5 e transesterificados a 60°C, por 30min ou 90 min, para obter o biodiesel, usando o NaOH como catalisador. Os resultados das análises físico-químicas mostraram que os biodieseis obtidos encontraram-se dentro dos padrões da legislação brasileira. Este combustível pode ser usado nas frotas de ônibus, caminhões e máquinas, ou pode ser vendido para a um distribuidor; o que irá reduzir os custos com a

aquisição de combustível entre US\$ 0,8 e 4,5 milhões. Assim, Campinas poderá ganhar créditos ambientais e tornar-se uma cidade sustentável. Como proposta para coleta dos óleos usados, sugere-se o uso do plano logístico da coleta de lixo, através da anexação de um reservatório para os óleos, nos caminhões de lixo. A planta de biodiesel deve ser instalada no Distrito de Barão Geraldo, por estar próximo à refinaria de petróleo de Paulínia, às auto-estradas de grande importância nacional e às indústrias farmacêuticas, pois facilitará a aquisição de insumos e a distribuição e venda dos produtos

Palavras-Chaves: biodiesel, logística, custos da produção, óleo de cozinha usado, sustentabilidade, créditos de carbono.

REFERENCES

- ANP, Brazilian Regulatory Agency for Petroleum. (2007). ANP resolution – 2004. Disponible in: http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel, accessed august 2007.
- Ans, V.G.; Mattos, E.S.; Jorge, N., (2007). Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. *Biblioteca Virtual do Futuro*, USP (on line), 119:3.
- AOCS – American Oil Chemists Society., (1985). Official and Tentative Methods. 3^a ed., vol.1, Chicago, EUA.
- Ascar, J.M., (1985). Alimentos: Aspectos bromatológicos e leis e análise percentuais. 1^o edição, vol.1. UNISINOS. São Leopoldo – RS, Brasil, 330p.
- Barakos, N.; Pasiás, S.; Papayannakos, N., (2008). Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. *Bioresource Technology*, v.99, pp. 5037–5042.
- Bansal, P., (2005). Evolving sustainability: A longitudinal study of corporate sustainable development, *Strategic Management Journal*, 26, 197-218.
- Benjumea P.; Agudelo J.; Agudelo A., (2008). Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. *Fuel*, 87, 2069–2075.
- BIODIESELBR – Brazilian Biodiesel. (2009). *Tudo sobre biodiesel*. Accessible in: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm> accessed September 2009.
- Burritt, R.L. and Saka, C., (2004). Environmental management accounting applications and eco-efficiency: case studies from Japan, *Journal of Cleaner Production*, 14, 1262-1275.
- Candeias, R.A.; Freitas, J.C.O.; Conceição, M.M.; Silva, F.C.; Santos, I.M.G.; Souza, A.G., (2006). Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Alcoóis, *Proceedings of I Congresso Brasileiro da Rede de Tecnologia de Biodiesel*, 69-74.
- CATI – Coordination of Integral Technical Assistance of Storage Secretary from São Paulo, Brazil, (2008). *Biodiesel*. Disponible: http://www.cati.sp.gov.br/Cati/_produtos/SementesMudas/biodiesel, accessed in March 2008.
- Cavalett, O. and Ortega, E., (2010). Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. *Journal of Cleaner Production*, 18, 55 – 70.
- Craide, S., (2009). Com mais biodiesel na mistura, sobe o preço do óleo diesel nos postos. *Agência Brasil*. In: <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2008/07/14/materia.2008-07-14.4149222831/view>, accessed September 2009.
- Chulián, M.F., (2006). *Contabilidad de costes ecológicos completos en España: Análisis exploratorio* Documento de trabalho 06/06. Universidad de Burgos.
- EMDEC – Campinas transport administration company., (2009). *Balanço Intercamp* – Maio a Dezembro de 2006. Accessible in: http://www.emdec.com.br/transporte/intercamp/balanco_bu accessed in September 2009.
- Faccio, C., (2004). *Study of ethylic esters production by alcoholise from vegetable oils*. MSc Thesis. Departament of Agricultural Science, Interadted Rural University from Alto Uruguai and Missões, URI, Erechim Campus, RS, Brasil, 86p.
- FECOMBUSTÍVEL – National Federation of Fuel and Lubricant., (2009). *Economy*. Accessible in: <http://www.fecombustiveis.org.br/economia> accessed in September 2009.
- Ferreira, J. F.; Santana, J. C. C.; Tambourgi, E. B. (2011). The Effect of pH on Bromelain Partition from *Ananas comosus* by PEG4000/Phosphate ATPS. *Brazilian Archive of Biology and Technology*, v.54, n.1, pp. 125-132.
- Ferreira, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A., (2005). Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator. *Química Nova*, v.28, n.1, pp. 19-23.
- Ferreira, R. P.; Affonso, C.; Sassi, R. J. (2011). Dynamic routing combined to forecast the behavior of traffic in the city of Sao Paulo using

- neuro Fuzzy network. *Computer Technology and Application*, v. 2, pp. 36-41.
- Ferreira, R. P.; Sassi, R. J. (2010.a). Desenvolvimento de um sistema de roteirização veicular inteligente aplicado na zona urbana de máxima restrição de circulação na cidade de São Paulo. *Revista SODEBRAS*, v.5, pp. 2-5.
- Ferreira, R. P.; Sassi, R. J., (2010.b). Sistema dinâmico de roteirização veicular: uma ferramenta eficiente para a distribuição física. *Revista SODEBRAS*, v.5, pp. 6-9.
- Fileti, A. M. F.; Fischer, G. A. and Tambourgi, E. B. (2010). Neural Modeling of Bromelain Extraction by Reversed Micelles. *Brazilian Archive of Biology and Technology*, v.53 n.2, pp. 455-463.
- Fileti, A. M. F.; Fischer, G. A.; Santana, J. C. C. and Tambourgi, E. B. (2009). Batch and Continuous Extraction of Bromelain Enzyme by Reversed Micelles. *Brazilian Archive of Biology and Technology*, v.52 n.5, pp. 1225-1234.
- Folha de São Paulo, Newspaper, (2010). *Economical indicators*. Accessible in: <<http://www.folha.uol.com.br/>> accessed December 2010.
- Fresner, J.E.G. and Engelhardt, G., (2004). Experiences with integrated management systems for two small companies in Austria. *Journal of Cleaner Production*, v.12, pp. 623-631.
- Fugate, B. S.; Dais-Sramek, B.; Goldsby, T. J. (2009). Operational collaboration between shippers and carriers in the transportation industry. *The International Journal of Logistics Management*, v. 20, n.3, pp. 425-447.
- Giraçol, J.; Passarini, K.C.; Tambourgi, E.B.; Calarge, F.A.; Santana J.C.C., (2009a). Biodiesel manufacture from cooking oil, as an ecological solver for São Paulo. In: *Proceeding of Safety, Health and Environmental World Congress, SHEWC'2009*, Monguaguá, SP, Brazil.
- Giraçol, J.; Passarini, K.C.; Silva Filho, S.C.; Calarge, F.A.; Santana, J.C.C., (2009b). A CCE Policy based in Biodiesel Production by Reuse of Cooking Oil from São Paulo city. In: *Proceeding of XXIX International Congress of Industrial Engineering, ENEGEP'2009*, Salvador, BA, Brazil.
- IBGE – Brazilian Institute of Geography and Statistic. (2010). População recenseada e estima, segundo os municípios. Disponível em http://www.ibge.gov.br/servidor_arquivos_est/, acessado em outubro de 2010.
- Jiménez, I.C., (2006). *Contabilidad de costes ecológicos en España: valoración de los costes externos de las empresas*. Documento de trabalho 05/06. Universidad de Burgos, Spain.
- Jüttner, U.; Christopher, M. and Godsell, J. (2010). A strategic framework for integrating marketing and supply chain strategies. *International Journal of Logistics Management*, v.21, n.1, pp. 104 – 126.
- Knothe, G.; Von Gerpen, J.; Krah, J.; Ramos, L.P., 2006. *Handbook of the Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blücher, 346p.
- Labodová, A., 2004. Implementing integrated management systems using a risk analysis based approach. *Journal of Cleaner Production*, v.12, pp. 571-580.
- Lin, C.Y. and Lin, H.A., (2007). Engine performance and emission characteristics of a three-phase emulsion of biodiesel produced by peroxidation. *Fuel Processing Technology*, v.88, pp. 35–41.
- Lopes, F. L. G.; Severo Júnior, J. B.; Souza, R. R.; Ehrhardt, D. D.; Santana, J. C. C.; Tambourgi, E. B. Concentration by Membrane Separation Processes of a Medicinal Product Obtained from Pineapple Pulp. *Braz. Arch. Biol. Technol.* v.52 n.2: pp. 457-464, Mar/Apr 2009
- MapLinks. (2010). Guias de ruas e mapas rodoviários, com rotas e localizador de endereços. In: <http://maplink.apontador.com.br/>, accessed in March 2010.
- Ometto, A. R. and Roma, W. N. L., (2010). Atmospheric impacts of the life cycle emissions of fuel ethanol in Brazil: based on chemical exergy. *Journal of Cleaner Production*, v.18, pp. 71–76.
- Pereira, C L. F. and Ortega, E., 2010. Sustainability assessment of large-scale ethanol production from sugarcane. *Journal of Cleaner Production*, 18, 77–82.
- PNPB – National Program to Use and Production of the Biodiesel. (2008). *Biodiesel, o novo combustível do Brasil*. Available in <http://www.biodiesel.gov.br>, accessed in March 2008.
- Pontual, F., (2009). *Preço de biodiesel frustra*. Available in <http://www.energiahoje.com/online/biocombustiveis/biodiesel/2008/04/09/19164/preco-de-biodiesel>, accessed in September 2009.
- Ranganathan, S.V.; Narasimhan, S.L.; Muthukumar, K., 2008. An overview of enzymatic production of biodiesel - Review. *Bioresource Technology*, 99, 3975–3981.
- Romanini, V., (2007). Os valores da Sustentabilidade. *Revista Exame PME*, v.9, pp. 22- 33.
- Rubenstein, D.B., (1994). *Environmental Accounting for the Sustainable Corporation*.

- Strategies and Techniques*, Quorum Books, Westport.
- Sanches-Rodrigues, V.; Potter, A.; Naim, M. A. (2010). Evaluating the causes of uncertainty in logistics operations. *International Journal o Logistics Management*, v.21, n.1, pp. 45 – 64.
- Serrão, A.A. and Ocácia, G.C., (2007). Produção de biodiesel de soja no Rio Grande do Sul. *Revista Liberato*, v.10, n.10, pp. 36-41.
- Santana, J.C.C.; Calarge, F.A.; Tambourgi E.B., (2008). Redução dos custos ecológicos da região da grande Campinas através do reuso dos óleos de frituras para a obtenção de biodiesel. In: *Proceeding of VII Brazilian Meeting of Chemistry Food and Beverage*, BMCFB'2008, Lorena, SP, Brazil.
- Sindhu, R. Ammu, B.; Binod, P.; Deepthi, S. K.; Ramachandran, K. B.; Soccol, C. R.; Pandey, A. (2011). Production and characterization of poly-3-hydroxybutyrate from crude glycerol by *Bacillus sphaericus* NII 0838 and improving its thermal properties by blending with other polymers. *Brazilian Archive of Biology and Technology*, v.54, n.4, pp. 783-794.
- Zapata, C. and Nieuwenhuis, P., (2010). Exploring innovation in the automotive industry: new technologies for cleaner cars. *Journal of Cleaner Production*, v.18 pp. 14–20.
- Whipple, J.M. and Russel, D. (2007). Building supply chain collaboration: a typiligy of collaborative approaches. *International Journal o Logistics Management*, v.18, n.2, pp.174-196.