

Biodiesel

Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil

Luiz Pereira Ramos, Ph.D.

Professor Adjunto IV, Departamento de Química,
Universidade Federal do Paraná
lramos@quimica.ufpr.br

Karla Thomas Kucek, B.Sc.

Mestranda em Química Orgânica, Departamento
de Química, Universidade Federal do Paraná
k.kucek@hotmail.com

Anderson Kurunczi Domingos, B.Sc.

Mestrando em Química Orgânica, Departamento
de Química, Universidade Federal do Paraná
anderson@quimica.ufpr.br

Helena Maria Wilhelm, Ph.D.

Pesquisadora, Unidade Tecnológica de Química
Aplicada, Depto. de Química Aplicada, Instituto
de Tecnologia para o Desenvolvimento, LACTEC
helenaw@lactec.org.br

Ilustrações cedidas pelos autores

1 - Introdução

Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia mundial. No entanto, previsões de que esse recurso deva chegar ao fim, somadas às crescentes preocupações com o ambiente, têm instigado a busca de fontes de energia renovável (Ghassan *et al.*, 2003).

O Protocolo de Quioto, concebido durante o fórum ambiental Rio-92 e ratificado, desde então, por mais de 93 países, vem tentando mobilizar a comunidade internacional para que promova uma ação conjunta com o objetivo de estabilizar na atmosfera a concentração dos gases causadores do efeito estufa e, assim, limitar a interferência antropogênica sobre o sistema climático global (Greenpeace International, 2003). Infelizmente, os termos do referido acordo somente entrarão rigorosamente em vigor quando o conjunto de seus signatários somar, no mínimo, 55% do total de países emissores do globo, algo que somente será possível com a ratificação de, pelo menos, uma das grandes potências mundiais, a Rússia ou os Estados Unidos. Em pronunciamentos recentes, o Presidente da Rússia, Vladimir Putin, declarou estar ainda avaliando as condições que levarão o seu país a tomar tal decisão, demonstrando que, apesar da evidência de que o acúmulo desses gases na atmosfera comprometa fortemente o equilíbrio dos diferentes ecossistemas terrestres, interesses geopolíticos e/ou comerciais têm prevalecido so-

bre os mais eloqüentes interesses da humanidade.

O Brasil, apesar de não ser um grande emissor de gases poluentes, vem promovendo medidas condizentes com essa nova conjuntura, através do desenvolvimento e da atualização periódica de inventários nacionais sobre o tema (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002). No momento em que o mercado de carbono estiver regulamentado, esses inventários terão uma importância vital para que o país possa conquistar espaço e usufruir dessa nova estratégia de redistribuição de riquezas e de inclusão social.

Sabe-se que as metas estabelecidas pelo Protocolo de Quioto somente poderão ser alcançadas pelo uso sustentado da biomassa para fins energéticos. No entanto, recentes levantamentos demonstram que apenas 2,2% da energia consumida no mundo é proveniente de fontes renováveis (Pessuti, 2003), o que evidencia um extraordinário potencial para a exploração de outras fontes. Considerando-se apenas a biomassa proveniente de atividades agroindustriais, ou seja, resíduos agrícolas, florestais e agropecuários, calcula-se que o potencial combustível desse material seja equivalente a, aproximadamente, 6.587 milhões de litros de petróleo ao ano (Staiss e Pereira, 2001). Diante de todo esse potencial, tem havido uma crescente disseminação de projetos e de ações voltados para o uso de óleos vegetais e de resíduos urbanos e agroindustriais

para a geração de energia, particularmente por meio de projetos de co-geração (Cenbio, 2003).

2 - Óleos vegetais como fonte de energia renovável

Por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente, a biomassa tem atraído muita atenção nos últimos tempos (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985; Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002; U.S. Department of Energy, 1998). Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável, pois proporcionam uma geração descentralizada de energia e um apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução.

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (Nag *et al.*, 1995; Piyaporn *et al.*, 1996). No Brasil, já foram realizadas pesquisas com os óleos virgens de macaúba, pinhão-manso, dendê, indaiá, buriti, pequi, mamona, babaçu, cotieira, tingui e pupunha (Barreto, 1982; Ministério da Indústria e do Comércio, 1985; Serruya, 1991) e nos testes realizados com esses óleos em caminhões e máquinas agrícolas, foi ultrapassada a meta de um milhão de quilômetros rodados (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985). No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; e (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção.

Outros autores (Goering e Fry, 1984; Kobmehl e Heinrich, 1998; Ghassan *et al.*, 2003) demonstraram que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura* podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento do motor. Dentre os problemas que geralmente aparecem após longos períodos de utilização, destacam-se a formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (Peterson *et al.*, 1983; Pryde, 1983; Ma e Hanna, 1999).

Para resolver as desconformidades descritas acima, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais *in natura* pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. Nesses casos, o regime de operação do motor é constante e isso facilita o ajuste dos parâmetros para garantir uma combustão eficiente do óleo vegetal, podendo ser utilizada, inclusive, uma etapa de pré-aquecimento (pré-câmaras) para diminuir a sua viscosidade e facilitar a injeção na câmara de combustão. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável (*e.g.*, no setor de transportes), foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao seu uso como combustível. Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através da reação de transesterificação (Figura 1), cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de

fluidez, e ajustar os seus índices de viscosidade e densidade específica (Shay, 1993, Stournas *et al.*, 1995; Ma e Hanna, 1999).

3 - O biodiesel como alternativa para a matriz energética nacional

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (Schuchardt *et al.*, 1998; Zagonel e Ramos, 2001; Ramos, 1999, 2003). Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura*, quer puros ou em mistura; (b) bioóleos, produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel (Ma e Hanna, 1999). Portanto, é importante frisar que, para os objetivos deste artigo, biodiesel é tão-somente definido como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pelas normas ASTM D6751 (American Standard Testing Methods, 2003) e

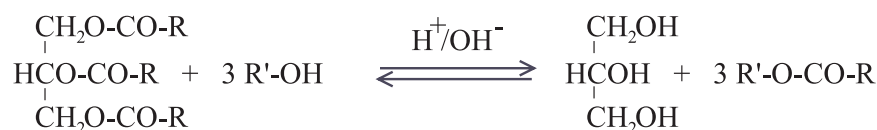


Figura 1. Reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais.

DIN 14214 (Deutsches Institut für Normung, 2003), ou pela Portaria nº 255 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, 2003) que, apesar de provisória, já estabelece as especificações que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro. A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (Laurindo, 2003).

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente (Nogueira e Pikman, 2002).

Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adições de 2% a 5% no diesel de petróleo (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002), resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa (Mittelbach *et al.*, 1985). Sendo assim, sua difusão, em longo prazo,

proporcionará maiores expectativas de vida à população e, como consequência, um declínio nos gastos com saúde pública, possibilitando o redirecionamento de verbas para outros setores, como educação e previdência. Cabe aqui ainda ressaltar que a adição de biodiesel ao petrodiesel, em termos gerais, melhora as características do combustível fóssil, pois possibilita a redução dos níveis de ruído e melhora a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano (Gallo, 2003).

Em diversos países, o biodiesel já é uma realidade. Na Alemanha, por exemplo, existe uma frota significativa de veículos leves, coletivos e de carga, que utilizam biodiesel derivado de plantações específicas para fins energéticos e distribuído por mais de 1.000 postos de abastecimento. Outros países também têm desenvolvido os seus programas nacionais de biodiesel e, como consequência, o consumo europeu de biodiesel aumentou em 200.000 ton. entre os anos de 1998 e 2000. Já nos Estados Unidos, leis aprovadas nos estados de Minnesota e na Carolina do Norte determinaram que, a partir de 1º/1/2002, todo o diesel consumido deveria ter a incorporação de, pelo menos, 2% de biodiesel em base volumétrica.

No Brasil, desde as iniciativas realizadas na década de 80, pouco se investiu nesse importante setor da economia, mas a reincidência de turbulências no mercado internacional do petróleo, aliada às pressões que o setor automotivo vem sofrendo dos órgãos ambientais, fez com que o Governo atual iniciasse um novo tra-

balho com vistas à utilizar óleos vegetais transesterificados na matriz energética nacional. Esse trabalho foi recentemente materializado na forma de um programa nacional, intitulado PROBIODIESEL (Portaria nº. 702 do MCT, de 30 de outubro de 2002), cujo lançamento solene foi realizado em Curitiba durante a cerimônia de abertura do Seminário Internacional de Biodiesel (24 a 26 de outubro, Blue Tree Towers Hotel). Naquela mesma ocasião, foi também divulgada a criação do CERBIO, Centro Nacional de Referência em Biocombustíveis, nas dependências do Tecpar, em Curitiba. A missão do CERBIO será a de desenvolver o conceito de biocombustíveis em sua plenitude, desde a certificação de produtos até o desenvolvimento tecnológico de novas rotas que contribuam para o aumento da viabilidade e competitividade técnica do biodiesel nacional.

Ao longo dos últimos anos, o PROBIODIESEL vem se desenvolvendo por meio de ações integradas entre instituições de tecnologia, ensino e pesquisa, e empresas e associações direta ou indiretamente ligadas ao tema, sob a forma de grupos de trabalho que integram a chamada Rede Brasileira de Biodiesel. Esse programa tem como principal objetivo promover o desenvolvimento das tecnologias de produção e avaliar a viabilidade e a competitividade técnica, sócio-ambiental e econômica do biodiesel para os mercados interno e externo, bem como de sua produção e distribuição espacial nas diferentes regiões do país (Andrade, 2003; Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002).

Tabela 1. Número de iodo e composição química em ácidos graxos de alguns dos principais óleos vegetais e gorduras animais disponíveis para a produção de biodiesel (adaptado de Alsberg e Taylor, 1928).

Fonte	Número de Iodo	Principais Ácidos Graxos						
		Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Sebo bovino	38-46	-	2,0	29,0	24,5	44,5	-	-
Banha (suínos)	46-70	-	-	24,6	15,0	50,4	10,0	-
Côco	8,10	45,0	20,0	5,0	3,0	6,0	-	-
Oliva	79-88	-	-	14,6	-	75,4	10,0	-
Amendoim	83-100	-	-	8,5	6,0	51,6	26,0	-
Algodão	108-110	-	-	23,4	-	31,6	45,0	-
Milho	111-130	-	-	6,0	2,0	44,0	48,0	-
Flax	173-201	-	3,0	6,0	-	-	74,0	17,0
Soja	137-143	-	-	11,0	2,0	20,0	64,0	3,0

4 - Principais matérias-primas para a produção de biodiesel

De uma forma geral, pode-se afirmar que monoalquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal (Tabela 1), mas nem todo óleo vegetal pode (ou deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel. Portanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental, e passam, inclusive, por importantes aspectos agrônômicos, tais como: (a) o teor em óleos vegetais; (b) a produtividade por unidade de área; (c) o equilíbrio agrônômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta; (d) a atenção a diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo da planta (sazonalidade); e (f) sua adaptação territorial, que deve ser tão ampla quanto possível, atendendo a diferentes condições edafoclimáticas (Ramos, 1999, 2003).

Dada a grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro, é relativamente fácil e imediado reconhecer que essa oleaginosa apresenta o maior potencial para servir de modelo para o desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel. Apenas como exemplo, dados divulgados pela Abiove (Associação Brasileira dos Produtores de Óleos Vegetais) demonstram que o setor produtivo da soja já está preparado para atender à demanda nacional de misturar até 5% de biodiesel no diesel de petróleo, sendo que proporções superiores a esta mereceriam uma nova avaliação para que não haja dúvidas quanto ao abastecimento de óleo a esse novo setor da economia. Por outro lado, segundo da-

dos oficiais da Embrapa (Peres e Junior, 2003), o Brasil apresenta um potencial de 90 milhões de hectares disponíveis, em áreas degradadas e/ou não exploradas, para a expansão da atual fronteira agrícola. Considerando-se apenas a utilização da soja como matéria-prima para a produção de biodiesel, serão necessários apenas 3 milhões de hectares, ou 1,8 bilhões de litros de óleo, para a implementação do B5 (mistura composta de 5% de biodiesel e 95% do petrodiesel), o que culminaria na geração de cerca de 234 mil empregos diretos e indiretos.

Além da soja, várias outras oleaginosas (*e.g.*, Tabela 1), que ainda se encontram em fase de avaliação e desenvolvimento de suas cadeias produtivas, podem ser empregadas para a produção do biodiesel (Parente, 2003). A região norte, por exemplo, apresenta potencial para uso de dendê, babaçu e soja; a região nordeste, de babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco; a região centro-oeste, de soja, mamona, algodão, girassol, dendê e gordura animal; a região sul, de soja, colza, girassol e algodão; e a região sudeste, de soja, mamona, algodão e girassol (Campos, 2003; Peres e Junior, 2003). Várias dessas oleaginosas já tiveram as suas respectivas competitividades técnica e sócio-ambiental demonstradas para a produção de biodiesel, restando, na maioria dos casos, um estudo agrônômico mais aprofundado que ratifique os estudos de viabilidade.

Deve-se ainda destacar que a inserção do biodiesel na matriz energética nacional representa um poderoso elemento de sinergia para com o agronegócio da cana, cujo efeito será extremamente benéfico para a economia nacional (Ramos, 1999, 2003). A produção de etanol é expressiva em, praticamente, todas as regiões do país, e o novo programa somente terá a contribuir para o aumento da competitividade do setor, valendo-se, inclusive, da rede de distribuição já existente e do excelente desempenho das tecnologias desenvolvidas para a ca-

deia produtiva da cana (Campos, 2003). Nesse contexto, o Brasil se encontra em uma condição que país algum jamais esteve na história do mundo globalizado. Com a evidente decadência das fontes fósseis, nenhuma outra região tropical tem porte e condições tão favoráveis para assumir a posição de um dos principais fornecedores de biocombustíveis e tecnologias limpas para o século XXI (Vidal, 2000).

5 - O processo de produção de biodiesel por catálise homogênea em meio alcalino

A transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, também denominada de alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio e bases de Lewis), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (lipases) (Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos, 2003). Não há dúvidas de que algumas dessas rotas tecnológicas, particularmente aquelas que empregam catalisadores heterogêneos, apresentam vantagens interessantes como a obtenção de uma fração glicerínica mais pura, que não exija grandes investimentos de capital para atingir um bom padrão de mercado. Porém, é também correta a afirmação de que a catálise homogênea em meio alcalino ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (Zagonel e Ramos, 2001; Ramos, 2003). Um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel, utilizando a transesterificação etélica em meio alcalino como modelo, encontra-se apresentado na Figura 2.

Seja qual for a rota tecnológica escolhida, a transesterificação de óleos vegetais corresponde a uma reação reversível, cuja cinética é

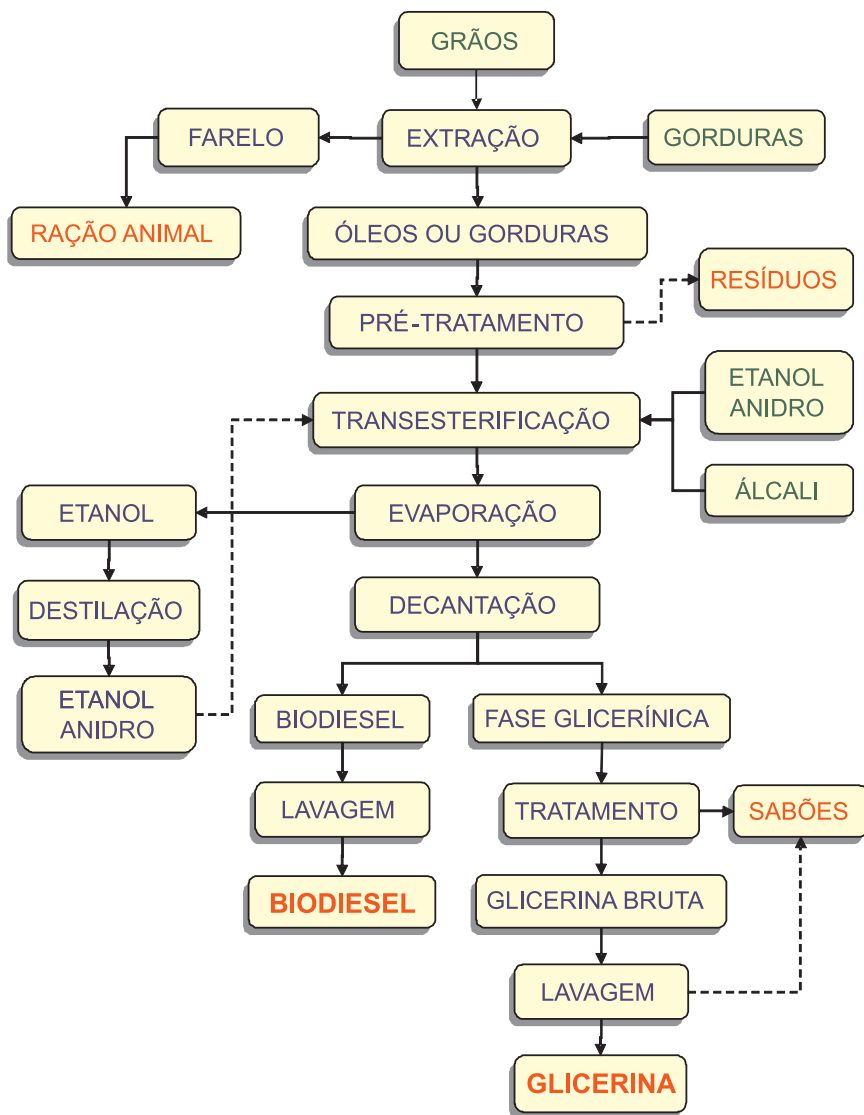


Figura 2. Fluxograma simplificado de produção de ésteres etílicos a partir de óleos vegetais e gordura animal.

regida pelo princípio enunciado em 1888 pelo químico francês Henry-Louis Le Chatelier (1850-1936) (Figura 1). Portanto, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através da otimização de fatores, tais como a temperatura de reação, a concentração e caráter ácido-base do catalisador, bem como o excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool). Porém, conversões totais serão literalmente impraticáveis em uma única etapa reacional, pois, além de reversível, tem-se a ocorrência de reações secundárias como a saponificação. Para limitar a presença de triacilgliceróis não reagidos além dos limites tolerados pelo motor, muitos processos recorrem

à condução da reação em duas etapas sequenciais, que garantam taxas de conversão superiores a 98%. Por outro lado, a eliminação de sabões, catalisador residual e glicerol livre somente é possível através de etapas eficientes de lavagem.

De acordo com a literatura, a reação de obtenção do éster metílico exige um excesso estequiométrico de metanol igual a 100% (razão molar álcool:óleo de 6:1), e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a 0,5% a 1,0% em relação à massa de óleo, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95% (Freedman *et al.*, 1986). No entanto, duas observações limitam a simples aplicação de uma recomendação como esta: (a) primeiramente, a matéria-prima a ser

utilizada em cada região é diferente e isso implica na necessidade de estudos localizados, que permitam uma otimização realística ligada a avaliações confiáveis de toda a cadeia produtiva; e (b) as condições utilizadas para a reação de metanolise não podem ser transferidas para situações em que outros álcoois, como o etanol, sirvam de modelo. Com efeito, a transesterificação com metanol é tecnicamente mais viável do que a com etanol comercial, porque a água existente no etanol (4%-6%) retarda a reação. O uso de etanol anidro efetivamente minimiza esse inconveniente (Figura 2), embora não implique solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio de reação que, no caso da síntese do éster metílico, é indiscutivelmente muito mais facilitada (Freedman *et al.*, 1986; Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos, 1999). No entanto, basta um ajuste nas condições de reação para que a separação de fases aconteça espontaneamente, sendo que a eficiência do processo de decantação (da fração glicerínica) pode ser acelerada pelo uso de centrífugas contínuas, auxiliadas ou não pela adição de compostos tensoativos (Ramos, 2003).

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água (Figura 2). No caso da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína, um poluente atmosférico muito perigoso, que pode, devido a sua reatividade, envolver-se em reações de condensação, que acarretam um aumento na ocorrência de depósitos de carbono no motor (Mittelbach *et al.*, 1985). Sabões e ácidos graxos livres acarretam a degradação de componentes do motor, e a umidade, desde que acima de um limite tolerável, pode interferir na acidez do éster por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Por essas e outras razões, é imprescindível que sejam definidas especificações rígidas para o biodiesel, de forma que o sucesso do programa não venha a ser compro-

metido por ocorrências associadas ao mau controle de qualidade do produto.

Independentemente da rota tecnológica, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é indispensável que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. No Brasil, esses parâmetros de qualidade encontram-se pré-fixados pela Portaria nº. 255 da ANP, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM). Tais características e/ou propriedades, determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel, incluem ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, número de acidez, curva de destilação (ou a temperatura necessária para a recuperação de 90% do destilado), estabilidade à oxidação, teor de glicerina livre e total, cor e aspecto (Agência Nacional do Petróleo, 2003). Dentre esses parâmetros, alguns têm merecido críticas da comunidade científica por não apresentarem aplicação direta ao biodiesel, como o índice de corrosividade ao cobre e a curva de destilação. Por essa razão, a especificação definida pela portaria é ainda provisional e poderá ser modificada em função de novas argumentações e dados experimentais gerados pela comunidade científica.

Um aspecto extremamente importante da Portaria nº 255 da ANP está relacionado com as limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante esclarecer que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo. Por outro lado, se a concepção do programa nacional é a de facultar o uso de misturas dos tipos de B2 a B20, restringindo o uso de B100 apenas a situações especiais (como

na geração de energia elétrica em grupo-geradores), talvez fosse adequada (e possível) a flexibilização das especificações com vistas a uma maior inserção das diferentes oleaginosas que compõem o conjunto de alternativas regionais de nosso território. Essa flexibilização estaria, portanto, restrita somente ao uso do biodiesel em misturas, valendo-se do fator de diluição que a razão volumétrica definida pela mistura proporciona (Ramos, 2003). Vale ressaltar que a adição de um biodiesel de qualidade ao diesel, até um limite de 20% (B20), não modifica drasticamente as suas propriedades e não o desqualifica perante a Portaria nº. 310 da ANP, cujo conteúdo estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel automotivo em todo o território nacional. Obviamente, tal hipótese precisa ser estudada em todas as suas implicações, pois precisam ser dadas garantias para que a credibilidade do programa não sofra o impacto de serem consideradas experiências mal sucedidas possíveis falhas no funcionamento do motor e o subsequente aumento nos seus custos de manutenção.

Da mesma forma como foram definidos alguns aspectos agrônomicos essenciais para que um determinado óleo vegetal apresente competitividade como matéria-prima para a produção de biodiesel, importantes aspectos tecnológicos também precisam ser atendidos e estes estão relacionados: (a) à complexidade exigida para o processo de extração e tratamento do óleo; (b) à presença de componentes indesejáveis no óleo, como é o caso dos fosfolipídeos presentes no óleo de soja; (c) ao teor de ácidos graxos poli-insaturados; (d) ao tipo e teor de ácidos graxos saturados; e (e) ao valor agregado dos co-produtos, como hormônios vegetais, vitaminas, anti-oxidantes, proteína e fibras de alto valor comercial.

Diferentes oleaginosas apresentam diferentes teores em óleos vegetais (Tabela 1) e a complexidade exigida para a extração do óleo pode contribuir negativamente para

a viabilidade do processo (Alsberg e Taylor, 1928). Oleaginosas de baixo teor de óleo, como a soja, exigem procedimentos de extração caros e relativamente complexos que praticamente restringem a viabilidade dessa matéria-prima às regiões em que já exista uma razoável capacidade instalada para o esmagamento de grãos. Porém, oleaginosas de maior teor em óleos vegetais, cujos processos de extração sejam mais simplificados, certamente apresentarão melhor competitividade econômica por não exigirem a instalação de operações unitárias complexas para esse objetivo. Por outro lado, a qualidade do óleo poderá exigir uma etapa de refino para que também a qualidade no produto final seja garantida. Esse é certamente o caso da soja, que depende do refino para reduzir a presença de gomas e fosfolipídeos no biodiesel. Mais uma vez, é provável que essa observação tenha pouco significado para regiões onde a agroindústria da soja esteja verticalizada ao óleo refinado, mas, onde não haja esse potencial agroindustrial, seria desejável que as matérias-primas selecionadas para a produção não apresentassem tal limitação e pudessem sofrer a alcoólise sem exigir a implantação de uma unidade de refino. Há evidências de que alguns óleos vegetais podem oferecer essa vantagem, como os de girassol e de várias espécies de palmáceas (óleos laurílicos).

O tipo e o teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal (Tabela 1) têm um efeito marcante sobre a estabilidade do biodiesel diante do armazenamento e da oxidação. Por exemplo, quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. A tendência à "solidificação" do combustível é medida através dos pontos de névoa e de fluidez (ou de entupimento), que devem ser tanto mais baixo quanto possível. Abaixamentos no

ponto de fluidez, muitas vezes motivados pela aditivação de inibidores de cristalização (Stournas *et al.*, 1995; Ramos, 2003), representam menores restrições do biocombustível à variações de temperatura, evitando problemas de estocagem e de utilização em regiões mais frias. Obviamente, esse problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém parafinas que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.

A formação de depósitos por precipitação também ocorre em função do envelhecimento e/ou oxidação do biodiesel. Testes realizados pela Bosch (Dabague, 2003), em parceria com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), AEA (Associação Brasileira de Engenharia Automotiva) e Sindipeças (Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores), constataram que a degradação oxidativa do biodiesel gera resinificação que, por aderência, constitui uma das principais causas da formação de depósitos nos equipamentos de injeção. Em decorrência desse fenômeno, foi também observada uma queda no desempenho, aumento da susceptibilidade à corrosão e diminuição da vida útil dos motores.

O ranço oxidativo está diretamente relacionado com a presença de ésteres monoalquílicos insaturados. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações desses ésteres, cuja reatividade aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia (Moretto e Fett, 1989). Assim, por ser relativamente insaturado, o biodiesel derivado do óleo de soja é muito susceptível à oxidação. Os ácidos linoleico e linolênico, que, juntos, correspondem a mais de 61% da composição desse óleo, apresentam, respectivamente, duas e três duplas ligações, que podem reagir facilmente com o oxigênio.

A oxidação de óleos insaturados representa um processo relativamente complexo que envolve reações entre radicais livres e oxigê-

nio molecular. Todo esse processo é geralmente resumido em três etapas, denominadas de iniciação, propagação e finalização. O processo de polimerização pode ser iniciado por traços de metais, calor (termólise), luz (fotólise) ou radicais hidroxila e hidroperoxila, gerados pela cisão homolítica de moléculas de água expostas à radiação (Kumarathasan *et al.*, 1992).

Os peróxidos e hidroperóxidos produzidos através da reação de auto-oxidação podem se polimerizar com outros radicais e produzir moléculas de elevada massa molar, sedimentos insolúveis, gomas e, em alguns casos, pode quebrar a cadeia do ácido graxo oxidado, produzindo ácidos de cadeias menores e aldeídos (Prankl e Schindlbauer, 1998). Estudos anteriores (Clark *et al.*, 1984; Tao, 1995; System Lab Services, 1997) constataram que a formação desses ácidos pode estar ligada à corrosão do sistema combustível dos motores porque, devido à alta instabilidade dos hidroperóxidos, eles apresentam forte tendência a atacar elastômeros.

A maioria dos trabalhos até então realizados sobre a estabilidade diante da oxidação do biodiesel referem-se ao estudo de ésteres metílicos (Prankl e Schindlbauer, 1998; Ishido *et al.*, 2001; Pedersen e Ingermarsson, 1999), visto que a maioria dos países que instituíram o uso desse biocombustível não apresenta disponibilidade nem infra-estrutura para produzir etanol como o Brasil. Esses trabalhos têm confirmado que, de um modo geral, o biodiesel de natureza metílica se oxida após curtos períodos de estocagem, e que sua inércia química está diretamente relacionada com os óleos vegetais empregados na sua produção (Prankl e Schindlbauer, 1998).

Um dos meios mais comumente utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu número de iodo. O número de iodo revela o número de insaturações de uma determinada amostra e

esse valor constitui um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais. Sendo assim, diferentes tipos de biodiesel apresentam números de iodo semelhantes aos dos triglicerídeos de origem. No entanto, deve-se salientar que, quando o objetivo é avaliar a estabilidade à oxidação de um dado óleo, as informações obtidas através desse método não são adequadas, pois o número de iodo não discrimina que compostos estão contribuindo para o valor encontrado. Desse modo, há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas. Para se inferir previsões acerca da estabilidade à oxidação de um dado óleo é, portanto, necessário que se conheça a sua composição percentual em ácidos graxos, o que só é possível através do emprego de métodos cromatográficos de análise.

Somente através do conhecimento pleno das propriedades que determinam os padrões de identidade e a qualidade do biodiesel é que será possível estabelecer parâmetros de controle que garantirão a qualidade do produto a ser incorporado na matriz energética nacional.

6 - Aspectos ambientais relacionados com o uso do biodiesel

Sabe-se que o aumento na concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), tem acarretado sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como o aumento da temperatura média global, as alterações no perfil das precipitações pluviométricas e a elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial (Peterson e Hustrulid, 1998; Shay, 1993). Nesse sentido, a inserção de combustíveis renováveis em nossa matriz energética precisa ser incentivada para frear as emissões causadas pelo uso continuado de combustíveis fósseis.

Vários estudos têm demonstrado que a substituição do diesel de petróleo por óleos vegetais transesterificados reduziria a quantidade de CO₂ introduzida na atmosfera. A redução não se daria exatamente na proporção de 1:1, pois cada litro de biodiesel libera cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera por um litro de diesel convencional. Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ proveniente do biodiesel é reciclado nas áreas agricultáveis, que geram uma nova partida de óleo vegetal para um novo ciclo de produção. Isso acaba proporcionando um balanço muito mais equilibrado entre a massa de carbono fixada e aquela presente na atmosfera que, por sua vez, atua no chamado efeito estufa. Portanto, uma redução real no acúmulo de CO₂ somente será possível com a diminuição do uso de derivados do petróleo. Para cada quilograma de diesel não usado, um equivalente a 3,11 kg de CO₂, mais um adicional de 15% a 20%, referente à sua energia de produção, deixará de ser lançado na atmosfera. Foi também estimado que a redução máxima na produção de CO₂, devido ao uso global de biodiesel, será de, aproximadamente, 113-136 bilhões de kg por ano (Peterson e Hustrulid, 1998).

A utilização de biodiesel no transporte rodoviário e urbano oferece grandes vantagens para o meio ambiente, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do diesel de petróleo (Masjuk e Sapuan, 1995; Clark *et al.*, 1984). Chang *et al.* (1996) demonstraram que as emissões de monóxido e dióxido de carbono e material particulado foram inferiores às do diesel convencional, enquanto que os níveis de emissões de gases nitrogenados (NOx) foram ligeiramente maiores para o biodiesel. Por outro lado, a ausência total de enxofre confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há qualquer emissão dos gases sulfurados (e.g., mercaptanas, dióxido de enxofre) normalmente detectados no escape dos motores movidos a diesel.

Outro aspecto de interesse ambiental está relacionado com as emissões de compostos sulfurados. Sabe-se que a redução do teor de enxofre no diesel comercial também reduz a viscosidade do produto a níveis não compatíveis com a sua especificação e que, para corrigir esse problema, faz-se necessária a incorporação de aditivos com poder lubrificante. Consumada a obrigatoriedade na redução dos níveis de emissão de compostos sulfurados a partir da combustão do diesel, a adição de biodiesel em níveis de até 5% (B5) corrigirá esta deficiência viscosimétrica, que confere à mistura propriedades lubrificantes vantajosas para o motor.

Trabalhos já desenvolvidos no Brasil na década de 80, quando foram utilizados vários óleos vegetais transesterificados, também demonstraram bons resultados quando utilizados em motores de caminhões e tratores, tanto puros quanto em misturas do tipo B30 (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985). Mais recentemente, foram realizados testes no transporte urbano da cidade de Curitiba com ésteres metílicos de óleo de soja (Laurindo, 2003). Cerca de 80 mil litros de biodiesel foram cedidos pela American Soybean Association (EUA) e testados na forma da mistura B20, apresentando resultados bastante satisfatórios em relação ao controle. Os testes foram realizados em 20 ônibus de diferentes marcas durante três meses consecutivos, no primeiro semestre de 1998; ao final dos trabalhos, os resultados obtidos mostraram uma redução média da fumaça emitida pelos veículos de, no mínimo, 35% (Laurindo e Bussyguin, 1999).

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de petróleo. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol, derivado de petróleo, como agente transesterificante, sendo esta a matéria-prima mais abundantemente utilizada na Europa e nos Estados Unidos.

Isso significa que a prática adotada no Brasil, isto é, a utilização do etanol, derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto que pode ser considerado como verdadeiramente renovável (Zagonel, 2000). Assim, por envolver a participação de vários segmentos da sociedade, tais como as cadeias produtivas do etanol e das oleaginosas, a implementação do biodiesel de natureza etílica no mercado nacional abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes do alto índice de geração de empregos, culminando com a valorização do campo e a promoção do trabalhador rural. Além disso, há ainda as demandas por mão-de-obra qualificada para o processamento dos óleos vegetais, permitindo a integração, quando necessária, entre os pequenos produtores e as grandes empresas (Campos, 2003).

5 - Conclusão

A intensidade com que o tema biodiesel tem sido abordado em reuniões políticas, científicas e tecnológicas tem dado testemunho do interesse com que a sociedade e o setor produtivo vem encarando essa nova oportunidade de negócios para o país. Com efeito, diante de tantos benefícios, como a criação de novos empregos no setor agroindustrial, a geração de renda, o fomento ao cooperativismo, a perspectiva de contribuição ao equilíbrio de nossa balança comercial e pelos comprovados benefícios ao meio ambiente, pode-se dizer que o biodiesel tem potencial para constituir um dos principais programas sociais do governo brasileiro, representando fator de distribuição de renda, inclusão social e apoio à agricultura familiar. No entanto, neste momento em que as bases do programa nacional estão sendo ainda definidas, o desenvolvimento de projetos de cunho científico e tecnológico, que possam oferecer maior segurança aos nossos tomadores de decisão, é, no mínimo, estrategicamente imprescindível ao país.

No que diz respeito à evolução do programa nacional de biocombustíveis, algumas ações governa-

mentais poderiam ser de extrema importância para acelerar o atendimento às suas principais metas tecnológicas: (a) instalação de uma unidade-piloto, desinteressada de qualquer ganho comercial e preferencialmente estabelecida em parceria com instituições públicas de pesquisa e desenvolvimento, para auxiliarem nos estudos de viabilidade técnica e econômica do biodiesel; (b) estabelecimento das especificações a serem exigidas para o licenciamento do produto (processo já iniciado pela ANP, através da **Portaria nº. 255**); (c) ampliação dos testes em frota cativa para dirimir quaisquer dúvidas que ainda persistam sobre o desempenho e a viabilidade do biodiesel, particularmente de natureza etílica, seja puro ou em misturas do tipo B2 a B20; e (d) abertura de linhas de financiamento para o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas, com vistas a simplificar e/ou a otimizar o processo, a ampliação das perspectivas para a utilização de seus subprodutos e a diversificação da matéria-prima para atender a vocações regionais.

6 - Referências Bibliográficas

1. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Portarias de Qualidade, 2003**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>>
2. ALSBERG, C. L.; TAYLOR, A. E. The fats and oils, a general review. California: Food Research Institute, Stanford University, 1928
3. ANDRADE, E. B. Programa brasileiro de desenvolvimento tecnológico de combustíveis alternativos. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
4. AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D6751. USA, 2003**.
5. BARRETO, C. R. Óleo de dendê substitui petróleo como combustível e matéria-prima. **Petro & Química**, ano 5, n.50, Out/1982
6. CAMPOS, I. Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil. **Revista de Ecologia do Século 21**, Rio de Janeiro, v.80, Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos>> Acesso em: 26/08/2003.
7. CENBIO, CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. **Banco de dados de biomassa no Brasil**. Disponível em: <<http://infoener.iee.usp.br/cenbio/biomassa.htm>> Acesso em: 27 de setembro de 2003.
8. CHANG, Y. Z. D.; GERPEN, V. H. J.; LEE, I.; JOHNSON, A. L.; HAMMOND, G. E.; MARLEY, J. S. Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.73, n.11, p.1549-1555, 1996.
9. CLARK, S. J.; WAGNER, L.; SCHROCK, M. D.; PIENNAAR, P. G. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.61, n.10, p.1632-8, 1984.
10. DABAGUE, R. Programa de testes para o uso da mistura diesel/biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 15 de setembro de 2003.
11. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. 14214. Alemanha, 2003.
12. FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.63, n.10, p.1375-1380, 1986.
13. GALLO, W. L. R. Especificações de novos combustíveis: o papel da ANP. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
14. GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I. AL-WIDYAN, B.; ALI O, A. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. **Appl. Thermal Eng.**, v.23, p.285-293, 2003.
15. GOERING, C. E.; FRY, B. Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.61, n.10, p.1627-1631, 1984.
16. GREENPEACE INTERNACIONAL – **Kyoto protocol**. Disponível em: <http://www.greenpeace.org/international_en/> Acesso em: 24/08/2003.
17. KOBMEHL, S. O.; HEINRICH, H. Assesment of the use of biofuels in passenger vehicles. **Sustainable agricultural for food, energy and industry**, p.867-875, 1998.
18. KUMARATHASAN, R.; RAJKUMAR, A. B.; HUNTER, N. R. Autoxidation and yellowing of methyl linolenate. **Prog. Lipid Res.**, v.31, n.2, p.109-126, 1992.
19. ISHIDO, E.; MINEMOTO, S.; ADACHI, S.; MATSUNO, R. Oxidations of linoleic acid and methyl linoleate mixed with saturated fatty acid or its methyl ester. Disponível em: <<http://www.idealibrary.com>> Acesso em: 19/09/2003.
20. LAURINDO, J. C. Combustíveis alternativos no Tecpar e na UFPR. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
21. LAURINDO, J. C.; BUSSYGUIN, G. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: Embrapa-Soja, 1999, p. 237.
22. MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Biores. Technol.**, v.70, n.1, p.1-15, 1999.
23. MASJUK, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. A rapid test to performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.70, n.10, p.1021-1025, 1993.
24. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, **Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa**. Brasília, 2002.

25. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, **Programa brasileiro de biocombustíveis: rede brasileira de biodiesel - PROBIODIESEL**. Brasília, 2002.
26. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial, 1985, 364p.
27. MITTELBACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v.4, p.207-215, 1985.
28. MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1989.
29. NAG, A., BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. New utilization of vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.72, n.12, p.1591-1593, 1995.
30. NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade. **Conjuntura & Informação - Agência Nacional do Petróleo**, n.19, 2002. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci> Acesso em: 25/08/2003.
31. PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.
32. PEDERSEN, J. R.; INGEMARSSON, A. Osidation of rapeseed oil, rapeseede methyl ester (RME) and diesel fuel studied with CG/MS. **Chemosphere**, v.38, n.11, p.2467-2474, 1999.
33. PERES, J. R. R.; JUNIOR, E. F. Insumos oleaginosos para o biodiesel: um diferencial entre a soja e o girassol. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
34. PESSUTI, O. A biomassa paranaense e sustentabilidade de novos sistemas produtivos. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
35. PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, n.8, p.1579-1587, 1983.
36. PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Cabon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. **Biomass and Bioenergy**, v.14, n.2, p.91-101, 1998.
37. PRANKL, X.; SCHINDLBAUER, X. Oxidation stability of fatty acid methyl esters. In: EUROPEAN CONFERENCE ON BIOMASS FOR ENERGY AND INDUSTRY, 10, 1998, Würzburg, Germany. **Anais...** Würzburg: BLT, 1998. p. 1-5.
38. PRYDE, E. H. Vegetables oils as diesel fuels. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, n.8, p.1557-1559, 1983.
39. PIYAPORN, K., JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.73, n.4, p.471-474, 1996.
40. RAMOS, L. P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
41. RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: Embrapa-Soja, 1999. p.233-236.
42. RAMOS, L. P. Produtos alternativos da soja: biocombustíveis e lubrificantes automotivos. In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA E COMPETITIVIDADE DA SOJA NO MERCADO GLOBAL, 2000, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá: Centro de Eventos do Pantanal, 2000. p. 111-116.
43. SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, p.199-210, 1998.
44. SERRUYA, H. Óleos Vegetais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 31, Recife, 1991. **Anais...** Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1991.
45. SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v.4, p.227-242, 1993.
46. SYSTEM LAB SERVICES. **Final Report to the National Biodiesel Board**. USA, 1997.
47. STAISS, C.; PEREIRA, H. Biomassa, energia renovável na agricultura e no sector florestal. **Revista Agros**, n.1, 2001.
48. STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.72, n.4, p.436-437, 1995.
49. TAO, Y. **Operation of cummins N-14 diesel on biodiesel: performance, emissions, and durability**. Nashville: National Biodiesel Board, Ortech Corporation, 1995. Relatório Técnico.
50. U.S. Department of Energy. **Biodiesel research progress 1992-1997**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epa/home/resource.htm>> Acesso em 24/08/2003.
51. VIDAL, B. J. W. Brasil, civilização suicida. 1.ed. Brasília: Star Print, 2000.
52. ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja**. Curitiba, 2000. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
53. 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 Tecnologia**, 2003 (no prelo).
54. ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.717, p.17-26, 2001. 