

## Referências Bibliográficas

AIMMS, *Optimization Modeling*, disponível em <http://www.aimms.com/aimms/index.cgi>, acesso em outubro de 2007.

ALMEIDA NETO, J. A. de; NASCIMENTO, J. C. do; SAMPAIO, L. A. G.; CHIAPETTI, J.; GRAMACHO, R. S.; SOUZA, C. N. e ROCHA, V. A. *Projeto Biocombustível: processamento de óleos e gorduras vegetais in natura e residuais em combustível tipo diesel*, In: Encontro de Energia no Meio Rural, 3., Unicamp, Campinas, 2000.

AMBIENTE BRASIL Disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./educacao/index.php3&conteudo=./educacao/fruto.html>, acesso em agosto de 2006.

ANP, *Leilões*, disponível em [http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/leilao\\_biodiesel.asp](http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/leilao_biodiesel.asp), acesso em dezembro de 2007.

ARANDA, D., *Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias e Especificações*, FIESP, São Paulo, 2005.

ARAÚJO, A. *As pontes de Königsberg*, Departamento de Matemática da Universidade de Coimbra; disponível em <http://www.mat.uc.pt/~alma/escolas/pontes/>, acesso em agosto de 2006.

ARENALES, M., ARMENTANO, V., MORABITO, R. YANASSE, H. *Pesquisa Operacional*, Elsevier, Editora Campus, Rio de Janeiro, 2007.

AZI, N., GENDREAU, M., POTVIN, J., *An Exact Algorithm for a Single-Vehicle Routing Problem with Time Windows and Multiple Routes*, European Journal of Operational Research, doi:10.1016/j.ejor.2006.02.019, 2006.

BODIN, L. D. e GOLDEN, B., *Classification in Vehicle Routing and Scheduling*, Networks 11, 97-108, 1981.

CENBIO, *Biodiesel: Aporte de grupos estrangeiros avança*, 31 de janeiro de 2007, disponível em [http://www.cenbio.org.br/pt/noticia\\_mostra.asp?id=2214](http://www.cenbio.org.br/pt/noticia_mostra.asp?id=2214), acesso em outubro de 2007.

CONVÊNIO ICMS 113/06, disponível em [http://www.fazenda.gov.br/confaz/confaz/Convenios/ICMS/2006/CV113\\_06.htm](http://www.fazenda.gov.br/confaz/confaz/Convenios/ICMS/2006/CV113_06.htm), acesso em dezembro de 2006.

COSTA NETO, P. R., ROSSI, L. F. S., Revista Química Nova, 23(4) pp. 531 a 537, 2000.

CRISTINA, L., *Brasil deve superar ainda em 2007 a produção de biodiesel necessária para mistura obrigatória*, Agência Brasil, 26 de fevereiro de 2007, disponível em <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2007/02/23/materia.2007-02-23.3749620413/view>, acesso em outubro de 2007.

- CUNHA, C.B. *Uma contribuição para o problema de roteirização de veículos com restrições operacionais*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Transportes, 222p, São Paulo: EPUSP, 1997.
- DANTZIG, G. B., FULKERSON, D. R., JOHSON, S. M. *Solution of a Large Scale Travelling Salesman Problem*, Operations Research 2, pp. 393-410, 1954.
- DANTZIG, G. B., RAMSER, J. H., *The truck dispatching problem*. Management Science, v. 6, p. 80-91, 1959.
- DEDINI (2006a) *Apresentação do I Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas*, disponível em <http://www.ciagri.usp.br/~simpol/downloads/14%20DEDINI.pdf#search=%22DEDINI%20biodiesel%20pdf%22>, acesso em julho de 2006.
- DEDINI (2006b). *Apresentação do Seminário: Investimentos em Biodiesel*, disponível em [http://www.bndes.gov.br/conhecimento/seminario/Biodiesel\\_DEDINI.pdf](http://www.bndes.gov.br/conhecimento/seminario/Biodiesel_DEDINI.pdf)., acesso em julho de 2006.
- DESROCHERS, M., LAPORTE, G., *Improvements and extensions to the Miller-Tucker-Zemlin subtour elimination constraints.*, Operations Research Letters, v.10, p. 27-36, 1991.
- DORNELES, R. *Palestra de Apresentação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel*, março de 2005, MME, disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>, acesso em setembro de 2006.
- FERREIRA, F. Y., LEÃO, K. P., CASSANO, F. A., OLIVEIRA, L. H. *Biodiesel: potencializador da performance brasileira no mercado energético internacional*, Jovens Pesquisadores, ano 3, n. 5, 2006.
- FRAGA, M. C. P., *Uma Metodologia Híbrida Colônia de Formigas – Busca Tabu – Reconexão por caminhos para Resolução do Problema de Roteamento de Veículos com Janelas de Tempo*, Dissertação de Mestrado, CEFET-MG, Belo Horizonte, 2006.
- GLOBO ONLINE. *Leilão da ANP comercializa 70 milhões de litros de biodiesel*, disponível em <http://oglobo.globo.com/petroleo/materias/189277465.asp>., acesso em janeiro de 2006.
- GODINHO, M. F., JUNQUEIRA, R. A. R., *Um algoritmo para auxiliar na escolha de métodos de solução para o Problema do Carteiro Chinês: proposta e aplicação em uma grande cidade do interior paulista*, XII SIMPEP, Bauru, SP, Brasil, 2005.
- GOLDBARG, M. C., LUNA, H. P. L. *Problema do caixeiro viajante*, Otimização Combinatória e Programação Linear - Modelos e Algoritmos, pp. 397-477, Editora Campus, 2000.
- GOEL, A., GRUHN, V. *A General Vehicle Routing Problem*, European Journal of Operational Research, doi:10.1016/j.ejor.2006.12.065, 2006.
- HOLANDA, A. *Biodiesel e Inclusão Social*. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004.
- JORDÃO FILHO, W. *Implementação de negócios de biodiesel no Brasil: Estudo de viabilidade técnica e financeira preliminar*, 2004.

KALLEHAUGE, B., *Formulations and exact algorithms for the vehicle routing problem with time windows*, Computers and Operations Research, doi:10.1016/j.cor.2006.11.006, 2006.

KASTEREN, J. M. N., NISWORO, A. P., *A process to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification*, Elsevier, Resources Conservation and Recycling 50, 442-458, 2007.

KLADT, F., *Inovação na tecnologia de fabricação de biodiesel – tendências mundiais*, Seminário de biodiesel, Rio Grande do Sul, 2005.

LAPORTE, G.; GENDREAU, M.; POTVIN, J.Y. e SEMET, F. *Classical and modern heuristics for the vehicle routing problem*, International Transactions in Operational Research, v.7, n4/5, pp.285-300, 2000.

LARSON, R.C., ODONI, A.R.: *Urban Operations Research*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1981.

LEIRAS, A. *A Cadeia Produtiva do Biodiesel: Uma Avaliação Econômica para o caso da Bahia*, Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Departamento de Engenharia Industrial, Rio de Janeiro, 2006.

MB do Brasil. Disponível em <http://www.mbdobrasil.com.br/html/modules.php?name=News&file=article&sid=936>, acesso em setembro de 2006.

MCT – Ministério de Ciência e tecnologia. Lei Nº. 11.097, de 13.01.2005. Disponível em [http://www.mct.gov.br/legis/leis/11097\\_2005.htm](http://www.mct.gov.br/legis/leis/11097_2005.htm), acesso em julho de 2006.

MEIRELLES, F.S. *Biodiesel. Informe Departamento Econômico FAESP*, n. 67, Outubro 2003. Disponível em <http://www.faespsenar.com.br/faesp/economico/EstArtigos/biodiesel.pdf>, acesso em julho de 2006.

NELSON, L. A.; FOGLIA, A. e MARMER, W. N. *Lipase-catalysed production of biodiesel*, Journal of American Oil Chemistry Society, 73, pp.1911-1195, 1996.

NOVAES, A. G. *Roteirização de Veículos*, Logística e Gerenciamento da Cadeia de Distribuição, Elsevier 2ª ed., pp. 289-320, Editora Campus 2004.

O ESTADO DE SÃO PAULO, *Óleo de fritura reprocessado é alternativa viável como combustível*, 10/08/2002.

PAPADIMITRIOU, C. H., *The Euclidean Traveling Salesman Problem Is NP-Complete*, Theoretical Computer Science, 1977.

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

PENTEADO, M. C. P. S., *Identificação dos Gargalos e Estabelecimento de um Plano de Ação Para o Sucesso do Programa Brasileiro do Biodiesel*, Dissertação de Mestrado, USP, Engenharia Automotiva, São Paulo, 2005.

PETROBRAS. Proger - Programa Tecnológico de Energias Renováveis. Disponível em [http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/portugues/programas\\_tecnologicos/proger.stm](http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/portugues/programas_tecnologicos/proger.stm), acesso em junho de 2006.

PNPB, Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. O Biodiesel. Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br>, acesso em abril de 2006.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. *Grão e óleos vegetais: matérias-primas*, LAN/ESALQ/USP, disponível em [www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/materiasoleaginosas.pdf](http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/materiasoleaginosas.pdf), acesso em dezembro de 2005.

RIOBODIESEL, Decreto do Governo do Estado do Rio de Janeiro – N° 37.927 de 06 de Julho de 2005, disponível em <http://www.sefaz.rj.gov.br/legislacao/tributaria/decretos/2005/37927.shtml>, acesso em novembro de 2006.

ROSTAND, R. *Energias renováveis: o que são e por que utilizá-las*. Disponível em <http://www.aondevamos.eng.br/textos/texto08.htm>, acesso em julho de 2006.

SARAIVA, J. F., GARCIA, A. M., Enerlink, Energias Renováveis, 2002. Disponível em <http://www.energiasrenovaveis.com>, acesso em julho de 2006.

SIMONETTI, N. *Applications of a Dynamic Programming Approach to the Traveling Salesman Problem*”, 1998.

SOUSA, G. S. de; PIRES, M. de M.; ALVES, J. M., ALMEIDA, C. M. *Potencialidade da Produção de Biodiesel Utilizando Óleos Vegetais e Gorduras Residuais*, UESC, 2005.

SWENTON, J. S.; BRADIN, D., GATES, B. D. *Spiro-Fused 2,5-Cyclohexadienones from Thermal 1,3 Shifts in Quinol Ethers – Reactions in Nonbenzenoid Systems and Limitations of the Chemistry*, Journal of Organic Chemistry, 1991.

TACHINARDI, M. H., *Era dos biocombustíveis favorece emergentes*, Jornal Valor Econômico - CAD F - ESPECIAIS – 18 de maio de 2007, disponível em [http://gem.sciencespo.fr/content/research\\_topics/trade/ebp\\_pdf/Valor\\_Economico\\_18\\_May\\_2007.pdf](http://gem.sciencespo.fr/content/research_topics/trade/ebp_pdf/Valor_Economico_18_May_2007.pdf), acesso em outubro de 2007.

UEHARA, P. M., *Logística Envolvida na Coleta de Óleos de Fritura Usados na Produção de Biodiesel: Estudo de Caso na Cidade do Rio de Janeiro*, Trabalho de Conclusão de Curso, PUC-Rio, Departamento de Engenharia Industrial, 2006.

VALOR ECONÔMICO (2007), disponível em [http://www.cenbio.org.br/pt/noticia\\_mostra.asp?id=2628](http://www.cenbio.org.br/pt/noticia_mostra.asp?id=2628), acesso em janeiro de 2008.

VERGARA, S. C., *Projetos e Relatórios de Pesquisa em Administração*, 92p, 3 ed., Editora Atlas, São Paulo, 2000.

WIKIPEDIA, a Enciclopédia Livre. *Google Earth*, disponível em [http://pt.wikipedia.org/wiki/Google\\_Earth](http://pt.wikipedia.org/wiki/Google_Earth), acesso em outubro de 2007.

ZHANG, Y., DUBE, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M., *Biodiesel Production from Waste Cooking Oil – Economic Assessment and Sensitivity Analysis*, Bioresour Technol, 90:229-40, 2003.

## Apêndice I: Especificações

A Tabela 21 apresenta as especificações para o biodiesel de acordo com os diversos órgãos responsáveis na Argentina, Estados Unidos e Europa. A ANP apresenta alguns dados para o caso do diesel e apresenta especificações provisórias para o biodiesel.

Tabela 21: Especificações do biodiesel. Fonte: ANP *apud* MB do Brasil (2006)

Propriedade	Unidade	Portaria ANP 310/01 (para diesel)	Resolucion 129/01 (Argentina)	ASTMD-6751/02 (EUA)	DIN EN 14214 2001 (Europa)	Provisória ANP (Brasil)
Ponto de fulgor	°C	38	100	130	101	100
Água e sedimentos	%vol.	0,050	0,050	0,050	500mg/Kg	0,050
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,5-5,5	3,5-5,5	1,9-6,0	3,5-5,5	2,5-5,5
Cinzas sulfatadas, máx.	%(m/m)	0,02	-	0,02	0,02	0,02
Enxofre, máx.	mg/kg	0,20	10,0	500	10,0	10,0
Corrosividade ao cobre (1 a 5)	-	1	-	3	1	1
Número de Cetano, mín.	-	42	46	47	51	45
Resíduo de carbono, máx.	%(m/m)	0,25	-	0,05	0,30	0,05
Índice de acidez, máx.	MgKOH/g	-	0,50	0,80	0,50	0,80
Glicerina livre, máx.	%(m/m)	-	0,02	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	%(m/m)	-	0,24	0,24	0,25	0,25
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	820-865	875-900 a 15°C	-	860-900 a 15°C	850-900
Fósforo, máx.	%(m/m)	-	-	0,001	0,001	0,001
Destilação (90%), máx.	°C	360 (85%)	-	360	-	360 (95%)
Metanol (ou Etanol, Brasil), máx.	%(m/m)	-	-	-	0,20	0,10
Na + K, máx.	mg/kg	-	-	-	5,0	10,0
Ca + Mg, máx.	mg/kg	-	-	-	5,0	10,0
Índice de iodo, máx.		-	-	-	120	-
Monoglicerídeo, máx.	%(m/m)	-	-	-	0,80	0,80
Diglicerídeo, máx.	%(m/m)	-	-	-	0,20	0,20
Triglicerídeo, máx.	%(m/m)	-	-	-	0,20	0,20
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	H	-	-	-	6	-

## PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

A Tabela 22 mostra uma descrição das propriedades intrínsecas aos combustíveis e faz uma comparação do biodiesel e dos combustíveis derivados do petróleo com relação a estas.

Tabela 22: Propriedades físico-químicas do biodiesel. Fonte: Adaptado de Parente (2003)

Item	Descrição	Característica do Biodiesel
Viscosidade e Densidade	As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel), são a viscosidade e a densidade. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível.	As propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham-se as do óleo diesel mineral, significando que não é necessária qualquer adaptação ou regulagem nos sistemas que o utilizam (tanques, bombas e motores), nem capacitação técnica especial. O biodiesel não causa corrosão no motor, não carboniza os bicos injetores de combustível, não altera a partida do veículo, flui corretamente nas mangueiras e dutos e propicia menor formação de resíduos no motor.
Lubricidade	A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial.	Diferentemente dos motores movidos a gasolina, os motores a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente, em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento. A lubricidade de qualquer biodiesel supera, em muito, a lubricidade do óleo diesel.
Ponto de Névoa e de Fluidez	O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente.	O ponto de fluidez e o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem, e, ainda, segundo o álcool utilizado na reação de transesterificação. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado. O ponto de névoa do biodiesel é maior, todavia, no Brasil, as temperaturas são amenas, não se constituindo problemas de congelamento do combustível, sobretudo porque se pretende usar o biodiesel em mistura com o óleo diesel mineral.
Ponto de Fulgor	É a temperatura em que um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade somente assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes,	O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é

	manuseios e armazenamentos.	transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações.
Poder Calorífico	O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão no funcionamento do motor.	O poder calorífico do biodiesel menor, mas muito próximo ao poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa -se na ordem de 5%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral.
Índice de Cetano	O índice de octano ou octanagem dos combustíveis está para motores do ciclo Otto da mesma forma que o índice de cetano ou cetanagem está para os motores do ciclo Diesel. Portanto quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel.	O índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem situa-se entre 48 a 52, bastante menor, sendo esta a razão pelo qual o biodiesel queima muito melhor num motor diesel que o próprio óleo diesel mineral.
Teor de Enxofre	Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus pertences. Quanto maior o teor de enxofre, maior a poluição emitida.	Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento. Depreende-se que o biodiesel é um combustível limpo, enquanto o diesel mineral, que possui enxofre, danifica a flora, a fauna, o homem e o motor.
Poder de Solvência		O biodiesel, sendo constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, solubiliza um grupo muito grande de substâncias orgânicas, incluindo-se as resinas que compõem as tintas. Dessa forma, cuidados especiais com o manuseio do biodiesel devem ser tomados para evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do ponto ou bocal de abastecimento.
Acidez	Existe uma correlação entre o número de acidez e a corrosividade.	Em princípio, a experiência prática demonstra que a corrosividade do biodiesel neutro é zero. Caso haja acidez elevada, o biodiesel apresenta-se como corrosivo, causando problemas em algumas mangueiras e elastoméricos dos equipamentos auxiliares à injeção do motor se empregado acima de B20.

## Apêndice II: Processos de transformação do biodiesel

A Tabela 23 apresenta, de forma sumária, as etapas de produção de biodiesel, utilizando o processo de transesterificação, incluindo a recuperação e tratamento do álcool e da glicerina.

Tabela 23: Descrição das etapas da transesterificação. Fonte: Parente (2003)

Etapa	Descrição
Preparação da Matéria Prima	Em princípio, necessário se faz que a matéria prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria prima.
Reação de Transesterificação	A reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel. Ela acontece na presença de um catalisador, o qual pode ser empregado, o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), usados em diminutas proporções. A diferença entre eles, com respeito aos resultados na reação, é muito pequena. No Brasil o hidróxido de sódio é muito mais barato que o hidróxido de potássio.
Separação de Fases	Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas.
Recuperação do Álcool da Glicerina	A fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado.
Recuperação do Álcool dos Ésteres	Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos.
Desidratação do Álcool	Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contém quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação.
Purificação dos Ésteres	Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.
Destilação da Glicerina	A glicerina bruta, emergente do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constitui o sub produto vendável. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada, quando o seu valor é realçado. A purificação da glicerina bruta é feita por destilação à vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada .



Outros processos de transformação menos comuns, mas que também são utilizados na produção do biodiesel, são o craqueamento e a esterificação, que serão apresentados.

### **CRAQUEAMENTO**

O craqueamento térmico ou pirólise é a conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor, isto é, pelo aquecimento da substância, na ausência de ar ou oxigênio, a temperaturas superiores a 450°C. Neste processo, ocorre a quebra do óleo numa mistura de várias moléculas menores. Em algumas situações, esse processo é auxiliado por um catalisador, sendo tipicamente empregados o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Holanda, 2004).

A tecnologia viabiliza a produção em pequena escala, mas há um gasto relativamente alto com energia térmica.

O produto final da pirólise é quimicamente similar ao óleo diesel. Porém, a remoção do oxigênio do processo reduz os benefícios provenientes de um combustível oxigenado, diminuindo suas vantagens ambientais e geralmente produzindo um combustível mais próximo da gasolina que do diesel. Assim, pela nomenclatura internacional, o combustível produzido pelo craqueamento térmico não é considerado biodiesel, apesar de ser um biocombustível semelhante ao óleo diesel (Holanda, 2004).

### **ESTERIFICAÇÃO**

Quando um ácido graxo é processado com um álcool na presença de catalisador, produzindo ésteres e água, ocorre a reação de esterificação. Esta emprega, preferencialmente, álcoois de baixo peso molecular, como o etanol e metanol. A catálise alcalina não é utilizada, visto que este tipo de catalisador tende a se combinar com um ácido graxo livre para formar sabão. O sabão formado favorece emulsões entre o álcool e o ácido graxo, fazendo com que a esterificação esteja menos apta a ocorrer.

Existem duas alternativas na utilização da catálise ácida: homogênea e heterogênea. A desvantagem da catálise homogênea é a dificuldade em remover o resíduo do catalisador do material esterificado. Normalmente, o catalisador é removido através da lavagem da mistura com álcool, o qual é separado do óleo

por extração. Com este procedimento, uma parte dos ácidos graxos esterificados é perdida, reduzindo a eficiência do processo. Para contornar este problema, podem ser utilizados catalisadores ácidos sólidos ou catalisadores enzimáticos. Nelson *et al.* (1996) propuseram o emprego de catalisadores enzimáticos através da utilização de lipases. A reação ocorre a baixas temperaturas e tem alta eficiência na formação de ésteres, mas torna-se necessária a separação e recuperação dos solventes.

A utilização da catálise heterogênea minimiza os custos de separação e purificação, tornando o processo de obtenção do biodiesel mais atrativo. Swenton *et al.* (1991) utilizam catalisadores ácidos heterogêneos para esterificação de ácidos graxos livres com álcoois ou olefinas. Quando a esterificação é feita com álcoois, a água é formada como subproduto, e esta pode diluir ou destruir o catalisador ácido. Usando olefinas, não há formação de água, mas é necessário um rígido controle de temperatura (abaixo de 70°C) para evitar polimerização excessiva da olefina. Metais ácidos são usados como catalisadores entre eles o cloreto de alumínio e o cloreto de ferro, o segundo sendo preferível em esterificações com olefinas, visto que minimiza as reações paralelas de dimerização e polimerização.

A Figura 20 mostra a reação de esterificação, onde R representa a cadeia carbônica do ácido graxo e R' a cadeia carbônica do álcool reagente.

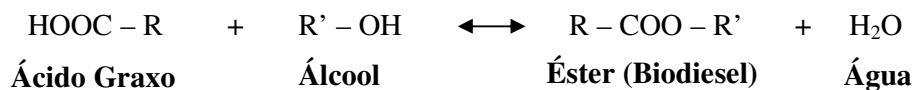


Figura 20: Reação de esterificação. Fonte: PNPB (2006).

## Apêndice III: Questionário

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



### Questionário – Gerentes de Estabelecimentos *Fast Food*

Este questionário será utilizado como fonte de dados do trabalho de dissertação “Análise da logística para a produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura”, apoiado pela Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio de Janeiro. Este trabalho objetiva especificar a logística adequada à coleta de óleos residuais, sendo o conhecimento das informações referentes a estes fundamental.

Desta forma, agradecemos a participação nesta pesquisa. As informações fornecidas serão tratadas de forma confidencial e, caso sejam publicadas, o serão de forma genérica, mantendo a garantia sobre o anonimato de sua procedência. Uma cópia do relatório final poderá ser enviada à pessoa de contato ao término do estudo.

Para maiores informações, favor entrar em contato com:

**Professor Silvio Hamacher**  
Departamento de Engenharia Industrial, PUC-Rio  
[hamacher@vrad.puc-rio.br](mailto:hamacher@vrad.puc-rio.br)

#### Informações para contato:

<b>Empresa</b>	
<b>Nome (contato)</b>	
<b>Cargo</b>	
<b>E-mail</b>	
<b>Telefone</b>	
<b>Data</b>	
<b>Deseja receber uma cópia do relatório final da pesquisa?</b>	<input type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não

1) Que fim é dado ao óleo vegetal usado na fritura dos alimentos?

Esgoto    Doação    Troca    Venda  

Outro: \_\_\_\_\_

2) Qual é o volume de óleo recolhido (litros/semana)? \_\_\_\_\_ L /  
semana

3) Qual é a periodicidade de recolhimento do óleo? -  
\_\_\_\_\_ dias

- 4) No caso de venda do óleo, qual seu preço de venda por litro? -  
R\$ \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_
- 5) Qual o número de clientes atendidos por dia?  
\_\_\_\_\_ clientes
- 6) Existe uma empresa que faz o recolhimento do óleo?  
 Sim  Não
- 7) Em caso positivo, qual é a empresa?  
\_\_\_\_\_
- 8) Quais o(s) possível(is) horário(s) de recolhimento do óleo? Favor  
especificar um intervalo de tempo: de \_\_\_\_\_ h até \_\_\_\_\_ h

## Apêndice IV: Horários de Chegada

A Tabela 24 e a Tabela 25 apresentam os horários de chegada para os *clusters* 1 e 2 para o veículo de 650kg e a Tabela 26 e a Tabela 27 os mostram após a modificação para um veículo de maior porte.

Tabela 24: Horários de chegada para atendimento dos clientes na Barra

<b>Rotas</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>		<b>6</b>		<b>7</b>	
<b>Horários de Chegada</b>	15	7,00	29	7,00	7	7,00	36	7,00	37	7,00	38	7,00	12	7,00
	20	7,54	23	7,39	31	7,61	24	8,20	35	7,98	16	8,33	14	7,37
	11	7,77	21	7,60	8	7,89	34	8,59	42	8,50	17	8,86	27	8,71
	13	8,22	40	9,00	19	8,46	33	8,84	6	9,21	1	9,09		
	25	9,53	39	9,26	18	8,80	32	9,16	43	9,68				
			4	9,71	10	9,32	9	9,73	5	9,90				
			30	10,29			2	10,23	41	10,40				
			26	10,98					3	11,03				
									22	11,40				
									28	11,76				
<b>Demanda</b>	<b>650</b>		<b>650</b>		<b>600</b>		<b>550</b>		<b>650</b>		<b>600</b>		<b>650</b>	

Tabela 25: Horários de chegada para atendimento dos clientes na Zona Sul

<b>Rotas</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>		<b>6</b>		<b>7</b>		<b>8</b>		<b>9</b>		<b>10</b>	
<b>Horários de Chegada</b>	44	7,00	41	20,00	10	7,00	34	7,00	46	20,00	29	7,00	19	20,00	3	7,00	1	7,00	5	7,00
	43	7,27	16	20,26	24	7,28	36	7,30	18	20,26	11	7,26	37	20,28	9	7,22	35	7,48	27	7,33
	25	7,57	17	20,52	7	8,03	32	7,52	6	20,53	33	7,56	31	20,78	2	7,42	45	7,75	38	7,58
	26	7,96	42	20,77			12	7,72	28	20,81	22	20,00	14	21,01	4	7,64	21	8,28	8	20,00
	30	20,00					13	8,00					15	21,59	39	20,00			23	20,27
							20	8,49							40	20,27				
<b>Demanda</b>	<b>650</b>		<b>600</b>		<b>650</b>		<b>650</b>		<b>600</b>		<b>600</b>		<b>650</b>		<b>650</b>		<b>650</b>		<b>550</b>	

Tabela 26: Horários de chegada para atendimento dos clientes na Barra após mudança de veículo

<b>Rotas</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>	
<b>Horários de Chegada</b>	37	7,00	29	7,00	24	7,00	23	7,00
	36	7,50	12	7,50	34	7,60	21	7,22
	35	8,40	13	7,87	33	7,84	11	7,55
	42	8,93	14	8,20	32	8,16	19	8,15
	41	9,66	16	9,35	1	8,87	18	8,48
	6	9,92	17	9,89	10	9,56	7	8,88
	26	10,28	3	10,22	15	9,80	8	9,40
	30	10,64	28	10,46	20	10,30	31	9,82
	38	11,28	27	10,67	22	10,81	40	10,62
	43	11,49					39	10,87
	5	11,71					9	11,97
	25	12,15					2	12,47
<b>Demanda</b>	<b>900</b>		<b>1250</b>		<b>950</b>		<b>1250</b>	

Tabela 27: Horários de chegada para atendimento dos clientes na Zona Sul após mudança de veículo

<b>Rotas</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>		<b>6</b>	
<b>Horários de Chegada</b>	17	20,00	20	7,00	19	20,00	5	7,00	22	20,00	27	7,00
	21	20,34	4	7,32	28	20,27	1	7,53	13	20,45	38	7,25
	34	20,58	9	7,55	37	20,53	10	8,02	31	20,70	6	20,00
	24	20,83	2	7,75	42	20,79	36	8,26	29	20,93	8	20,29
	45	21,52	44	7,99	40	21,05	32	8,47	25	21,14	46	20,57
	35	22,00	43	8,25	30	21,31	12	8,68	14	21,35	16	20,83
	7	22,32	26	19,66			11	8,95	3	21,72		
			18	20,00			33	9,25	39	22,24		
							23	20,00	41	22,51		
							15	20,37				
<b>Demanda</b>	<b>1350</b>		<b>950</b>		<b>800</b>		<b>1400</b>		<b>1000</b>		<b>750</b>	