



## Estudo comparativo da utilização do biodiesel produzido a partir de óleos alimentares usados e do gasóleo numa frota industrial

MANUEL FERNANDO CASTELO FERREIRA  
Novembro de 2014



Estudo comparativo da utilização do biodiesel  
produzido a partir de óleos alimentares usados e do  
gasóleo numa frota industrial

Manuel Fernando Castelo Ferreira

Dissertação submetida para a obtenção do grau de Mestre em  
Energias Sustentáveis

Instituto Superior de Engenharia do Porto  
Departamento de Engenharia Mecânica

20 de Novembro de 2014



Relatório da Unidade Curricular de Dissertação/Projeto/Estágio do 2º ano do Mestrado em  
Energias Sustentáveis

Candidato: Manuel Fernando Castelo Ferreira, N° 9020014, 9020014@isep.ipp.pt

Orientação Científica: Nídia de Sá Caetano, nsc@isep.ipp.pt

Empresa: EGI - Energie Generation Industrie, Lda.

Supervisão: Eng<sup>a</sup> Francisco Santos e Eng<sup>a</sup> Francisco Ferreira

Mestrado em Energias Sustentáveis

Departamento de Engenharia Mecânica



20 de Novembro de 2014

*Dedico este trabalho a todos os meus amigos e familiares que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.*



## *Agradecimentos*

Agradeço em especial à Eng.<sup>a</sup> Nídia Caetano, ao Eng.<sup>o</sup> Francisco Santos e a todas as pessoas que sempre me apoiaram e me transmitiram confiança para a realização desta dissertação.



## *Resumo*

A definição de teores mínimos de incorporação de biocombustíveis, constitui objeto de discussão entre grupos pro-desenvolvimento e ambientalistas. Esses últimos argumentam que as consequências da utilização desta fonte energética ainda são desconhecidas. Além disso, alegam que a produção de biocombustíveis é, em parte, responsável pelo aumento no preço dos alimentos, encoraja a conversão de florestas em monoculturas e conduz à exploração de trabalhadores em países em desenvolvimento (PEDs). Para responder à dependência energética dos combustíveis de origem fóssil, e ajudar a reduzir as emissões de gases com efeito de estufa, sobretudo no sector dos transportes, o biodiesel produzido a partir de óleos alimentares usados têm sido apontado como uma “solução verde” capaz de minimizar o problema das alterações climáticas e valorizar um resíduo, e simultaneamente conferir ao setor energético um pouco mais de independência.

De forma a desmistificar e clarificar um pouco estas premissas, a presente dissertação pretende fazer um estudo de avaliação do impacto da utilização do biodiesel, nomeadamente no que diz respeito às emissões gasosas. Posteriormente realizou-se, tomando como referência uma pequena frota industrial existente, uma análise comparativa dos consumos e emissões dos principais poluentes decorrentes da utilização do biodiesel em diferentes percentagens de incorporação no gasóleo, comparativamente ao gasóleo puro. O trabalho culmina com uma abordagem técnica sobre o comportamento de um veículo equipado com um motor de ignição por compressão, utilizando como biocombustível o biodiesel.

### *Palavras-Chave*

Biocombustíveis, biodiesel, emissões, óleo alimentar usado.

*(página propositadamente em branco)*

## *Abstract*

Increasingly, the definition of minimum blending levels of biofuels is the subject of discussion between pro-development and environmental groups. The latter argue that the consequences of this energy source are still unknown. They also argue that the production of biofuels is partly responsible for the increase in food prices, encourages the conversion of forests to monoculture and leads to the exploitation of workers in developing countries. To respond to energy dependence on fossil fuels and help reduce greenhouse gas emissions, especially in the transport sector, biodiesel produced from used cooking oils has been pointed out as a green solution able to minimize the climate change problem and to valorize a residue while the energy industry gains a little more independency.

In order to demystify and clarify a bit these premises, this thesis aims at studying the environmental impact of emissions resulting from the use of biodiesel. After that, using a small industrial fleet as the object of case study, it was performed a comparative analysis of the associated consumption and main pollutants resulting from its use in different percentages to be incorporated at the expense of diesel and will culminate with a technical / scientific approach to the behavior of a vehicle propelled by a compression ignition engine, using as biofuel biodiesel.

### ***Keywords***

Biofuels, biodiesel, emissions, waste cooking oil.

*(página propositadamente em branco)*

# Índice

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>I</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>XIII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. OBJETIVO E ÂMBITO DA DISSERTAÇÃO .....	6
<b>2. ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>11</b>
2.1. A IMPORTÂNCIA DOS BIOCOMBUSTÍVEIS NA EUROPA E EM PORTUGAL .....	11
2.2. BIOCOMBUSTÍVEIS DE 1ª E 2ª GERAÇÃO.....	13
2.3. IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE IMPACTES AMBIENTAIS NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE 1ª E 2ª GERAÇÃO.....	14
2.4. BIODIESEL: INTRODUÇÃO E ENQUADRAMENTO.....	16
2.5. BREVE ANÁLISE DO PROCESSO DO CICLO DE VIDA .....	21
2.6. INFLUÊNCIA DA QUALIDADE DOS OAU'S NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL .....	25
<b>3. AVALIAÇÃO AMBIENTAL DAS EMISSÕES POLUENTES DECORRENTES DA UTILIZAÇÃO DO DIESEL E DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DE OLEOS ALIMENTARES USADOS (OAU'S)</b> .....	<b>29</b>
3.1. O RELATÓRIO EUCO2 80/50 .....	29
3.2. CARACTERIZAÇÃO TERRITORIAL E DEMOGRÁFICA DO CASO DE ESTUDO .....	32
3.3. DESCRIÇÃO E ANÁLISE DO CICLO DE VIDA DO PRODUTO .....	34
3.4. PROCESSO ACV DO DIESEL E DO BIODIESEL .....	38
3.5. CARACTERIZAÇÃO DO POTENCIAL E AVALIAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE OAU EM PORTUGAL.....	48
<b>4. ANÁLISE ENERGÉTICA E AMBIENTAL DA UTILIZAÇÃO DE BIODIESEL VS. GASÓLEO NA FROTA DA EGI</b> .....	<b>57</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA FROTA EM ESTUDO E DETERMINAÇÃO DO CONSUMO ESTIMADO DE BIODIESEL A PARTIR DO DISPÊNDIO ATUAL DE GASÓLEO .....	57
4.2. AVALIAÇÃO AMBIENTAL DAS EMISSÕES DE POLUENTES DECORRENTES DA UTILIZAÇÃO DE BIODIESEL EM DETRIMENTO DO GASÓLEO .....	61

4.3.	CONCLUSÕES SOBRE AS PRINCIPAIS EMISSÕES DECORRENTES DA INCORPORAÇÃO DO BIODIESEL...	67
<b>5.</b>	<b>COMPORTAMENTO E CUSTOS DE ADAPTAÇÃO DOS VEÍCULOS E DOS SEUS COMPONENTES QUANDO MOVIDOS A BIODIESEL.....</b>	<b>69</b>
5.1.	CONJUNTURA IMPULSIONADORA PARA O USO DO BIODIESEL.....	69
5.2.	COMPORTAMENTO DOS VEÍCULOS COM O USO DO BIODIESEL .....	70
5.3.	ASPETOS E ADAPTAÇÕES NECESSÁRIAS A TER EM CONTA NA UTILIZAÇÃO DE BIODIESEL EM MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO.....	80
5.4.	CUSTO DAS ADAPTAÇÕES .....	91
5.5.	CUSTO DE OPERAÇÃO NA FROTA DA EGI.....	93
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>97</b>
	<b>REFERÊNCIAS DOCUMENTAIS.....</b>	<b>101</b>

## *Índice de Figuras*

Figura 1 - Dependência energética de Portugal (2005-2012) (% de importação de energia) (DGEG).....	3
Figura 2 - Evolução do consumo de energia primária em Portugal (DGEG, 2013) .....	3
Figura 3 - Produção de energia em Portugal (1971-2009) (Fonte: IEA – International Agency Energy - 2013).....	4
Figura 4 - Distribuição das fontes de energia utilizadas no consumo final nos diferentes sectores, em Portugal (Fonte: IEA – International Agency Energy - 2013) .....	4
Figura 5 - Limites do sistema Well to Wheel (Adaptado de Malça e Freire 2011) .....	24
Figura 6 - Transformação ocorrida no óleo de fritura.....	28
Figura 7 - Cenário de máxima redução de emissões em cada região parceira.....	30
Figura 8 - Mapa de Portugal com localização da área metropolitana do Porto e respetivos municípios (área metropolitana do Porto, 2014).....	32
Figura 9 - Estágios do ciclo de vida de um produto (Ferreira, 2004) .....	36
Figura 10 - Fases do desenvolvimento da metodologia de ACV (ISO, 2006a).....	37
Figura 11 - Fluxograma do Ciclo de vida do Diesel vs Biodiesel de OAU (Torres et al., 2007) ..	39
Figura 12 - Nível de emissões de CO <sub>2</sub> no ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998)	40
Figura 13 – Efeito da percentagem de incorporação de biodiesel na redução das emissões de CO <sub>2</sub> (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998) .....	41
Figura 14 - Consumo de petróleo no ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998) .....	41
Figura 15 - Consumo de carvão e gás natural no ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998)	42
Figura 16 - Consumo de água no ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998) .....	42
Figura 17 - Emissões de CO, para o ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998) .....	44
Figura 18 - Emissões de hidrocarbonetos nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998)	44
Figura 19 - Emissões de SO <sub>x</sub> nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998) .....	45

Figura 20 - Emissões de NOx nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998) .....	45
Figura 21 - Emissões produzidas no tubo de escape, pelo gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998).....	46
Figura 22 - Efluentes líquidos produzidos durante o ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998)46	
Figura 23 - Resíduos sólidos perigosos produzidos nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998)47	
Figura 24 - Resíduos sólidos não perigosos produzidos nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998) .....	47
Figura 25 - Esquema simplificado do processo FAME, utilizado para produzir o biodiesel a partir de OAU (APA; 2010).....	49
Figura 26 - Comportamento dos fatores de emissão em função da percentagem de incorporação de biodiesel (United states environmental protection agency. (2002) A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. EPA420-P-02-001) .....	67
Figura 27 – Variação da viscosidade em função da quantidade de biodiesel presente no combustível (Kinast, 2003).....	77
Figura 28 – Esquema que relaciona as propriedades do combustível com os possíveis efeitos no motor. ....	80

## *Índice de Tabelas*

Tabela 1	- Categorias de impacto do método CML 2001 (Goedkoop et al., 2010) .....	22
Tabela 2	- Categorias de Impacto utilizadas na avaliação e produção de biodiesel.....	23
Tabela 3	- Consumo de gorduras e óleos alimentares em Portugal .....	27
Tabela 4	- População residente na AMP e correspondente área (Pordata, 2014) .....	34
Tabela 5	Emissões gasosas durante o ciclo de vida do gasóleo, do biodiesel B20 e B100 (John sheehan et al., Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998) 43	43
Tabela 6	- Características do gasóleo e do biodiesel de óleo alimentar usado (Almeida Neto et al., 2003) 50	50
Tabela 7	- Quilómetros e consumos mensais das viaturas associadas à recolha de OAU .....	54
Tabela 8	- Quilómetros e consumos anuais das viaturas associadas à recolha de OAU.....	54
Tabela 9	- Densidade e poder calorífico do biocombustível e suas misturas.....	59
Tabela 10	- Poupança em litros de combustível para diferentes incorporações de diesel .....	60
Tabela 11	- Variação de consumos de Diesel versus Biodiesel.....	61
Tabela 12	- Consumos de Biodiesel versus Gasóleo .....	63
Tabela 13	- Energia consumida determinada através dos consumos mássicos e dos correspondentes poderes caloríficos dos diferentes biocombustíveis e do gasóleo .....	64
Tabela 14	- Valores de emissão padrão na EU para veículos ligeiros a diesel (European Union, Emission Standards . Directive 1999/96/EC)) .....	64
Tabela 15	- Fatores de emissão para o biodiesel B100.....	65
Tabela 16	- Cálculo dos fatores de emissões para biodiesel B20 e B50 .....	66
Tabela 17	- Custos anuais associados ao consumo de combustível e biocombustíveis para diferentes alternativas na frota da EGI.....	93
Tabela 18	- Diferenciais de consumos, litros e custos em relação ao biocombustível biodiesel B100 para diferentes alternativas na frota da EGI.....	95



# *Nomenclatura*

## **Abreviaturas**

- ACV – Avaliação do Ciclo de Vida
- AICV – Avaliação de Impactes de Ciclo de Vida
- AMA – Área Metropolitan Aveiro
- AMP – Área Metropolitan do Porto
- APA – Agência Portuguesa do Ambiente
- APMS – Antes do Ponto Morto Superior
- EGI – *Energie Generation Industrie, Lda*
- EU – União Europeia
- FE – Fatores de Emissão
- FFA – *Free Fatty Acids*
- FTP – *Federal Test Procedure*
- GEE – Gases com Efeito de Estufa
- GRIP™ – *The Greenhouse Gas Inventory Regional Protocol*
- ICV – O Inventário do Ciclo de Vida
- IEA – *Internacional Energy Agency*
- INE – Instituto Nacional de Estatística
- MP`s – Matérias-Primas

- OAU – Óleos Alimentares Usados
- OGM – Organismos Geneticamente Modificados
- OVU – Óleos Vegetais Usados
- PDE`s – Países Em Desenvolvimento
- PAG – Potencial de Aquecimento Global
- PC – Poder Calorífico
- PCI – Poder Calorífico Inferior
- UF – Unidade Funcional





# 1. Introdução

As formas de aplicabilidade da energia estão em constante mutação. O sector dos transportes é extremamente dependente dos combustíveis fósseis cuja queima tem associadas implicações que tornam urgente a procura de combustíveis alternativos menos poluentes (Cherubini e Strømman, 2011), destacando-se os biocombustíveis.

As preocupações com os impactes ambientais associados à produção de biocombustíveis, motivaram a publicação da Diretiva 2009/28/EC, na União Europeia (UE), e do *National Renewable Fuel Standard Program*, nos Estados Unidos da América. Estas publicações impõem, por exemplo, reduções nas emissões de gases com efeito de estufa (GEE), relativamente aos combustíveis fósseis (EPA 2010; EPC 2009), com metas temporais progressivas.

O crescente aumento dos consumos energéticos deverá ser acompanhado de uma utilização mais racional da energia, numa base estrategicamente adequada por forma a garantir a competitividade do país (Magueijo *et al.*, 2010), permitindo impulsionar o desenvolvimento e diversificação das fontes de energia renováveis, dada a escassez dos recursos energéticos fósseis (segurança energética), as flutuações de mercado (competitividade) e por questões ambientais (combate ao efeito de estufa).

É expectável que o crescimento de novas economias, como a Índia e a China, cause o aumento do consumo global de energia, criando ainda mais problemas ambientais (Mata *et al.*, 2010).

A continuação do uso de combustíveis fósseis como energia primária é agora amplamente reconhecida como insustentável, dada a depleção de recursos e devido à sua contribuição para a poluição ambiental (Ahmad *et al.*, 2011).

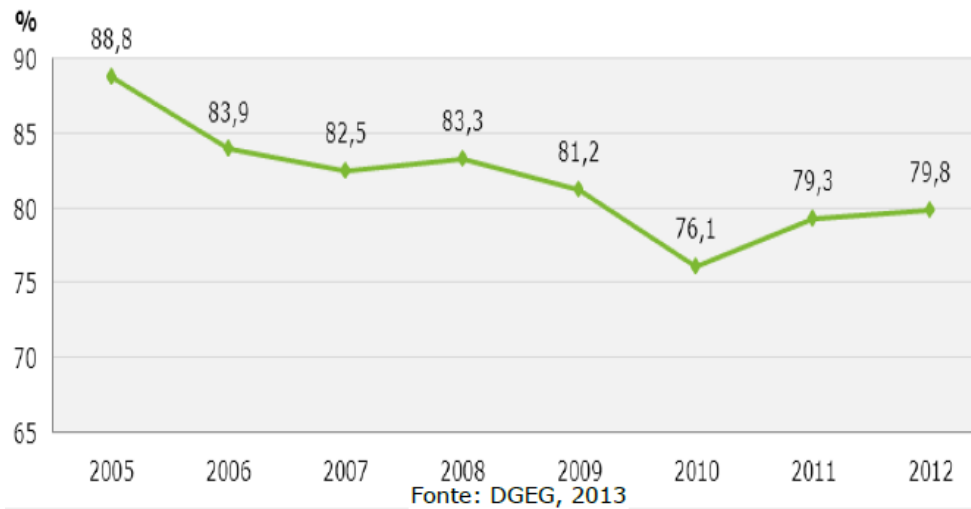
Na União Europeia tem havido um esforço no desenvolvimento e aumento de utilização de diversos tipos de energia renovável, na poupança de energia e no aumento da eficiência energética. Estas são partes importantes do pacote de medidas necessárias para reduzir as emissões de gases com efeito de estufa (GEE) e cumprir o estabelecido no Protocolo de Quioto à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre alterações climáticas, bem como outros compromissos, assumidos a nível comunitário e internacional, de redução das emissões de GEE para além de 2012 (Directiva 2009/28/CE).

Atualmente, quase todas as fontes de energia renovável (hídrica, solar, eólica, marés e geotérmica) são utilizadas na produção de eletricidade (Schenk *et al.*, 2008), usada nas mais diversas aplicações mas com reduzida expressão no setor dos transportes.

Por outro lado, o setor dos transportes é um setor com especial peso no consumo de combustíveis fósseis sendo, por isso, o maior responsável pelas emissões de gases com efeito de estufa, nomeadamente dióxido de carbono, pelo que a substituição dessa fonte energética torna-se particularmente importante.

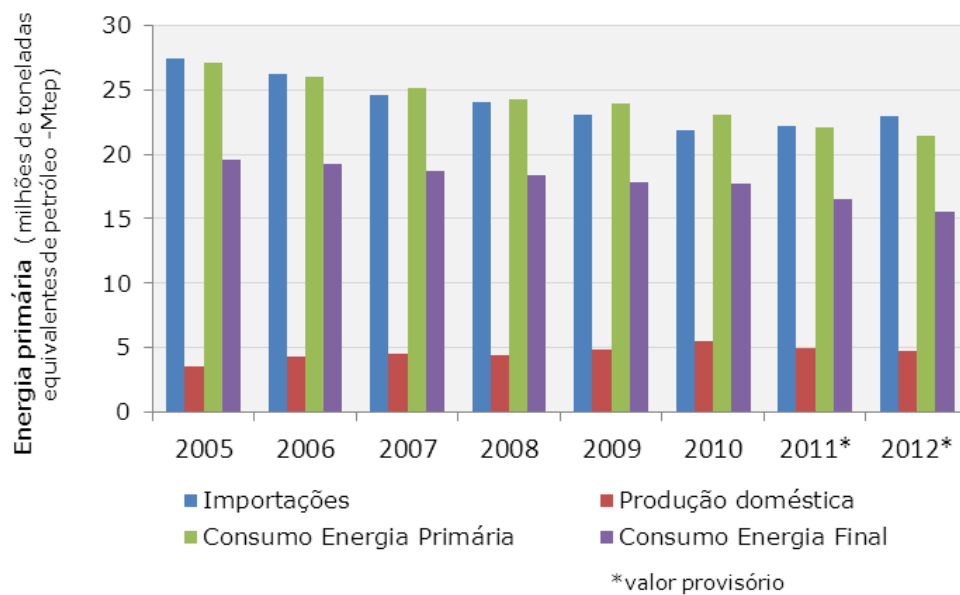
Assim, o recurso a veículos com menores emissões de gases, a utilização de combustíveis mais eficientes e a obrigatoriedade do uso de biocombustíveis ou outros combustíveis obtidos de fontes renováveis podem ser passos importantes no decréscimo da dependência energética, por parte de países que não são produtores, e na segurança do abastecimento, promovendo uma sustentabilidade ambiental que vai de encontro às ambições internacionais – atingir a meta de 10% de biocombustíveis ou outros combustíveis renováveis no sector dos transportes até 2020, a introduzir de forma economicamente eficaz.

Na consulta do relatório do estado do ambiente, disponibilizado no site da Agência Portuguesa do Ambiente, em Portugal e em 2013, o país tem uma elevada dependência energética e que assumiu os compromissos internacionais de redução das emissões de GEE, tem-se verificado, nos últimos anos, uma tendência decrescente na importação de energia, tendo sido atingido em 2010 cerca de 76% (Figura 1), embora ainda bem acima da média europeia (UE-27) de 53,9%.



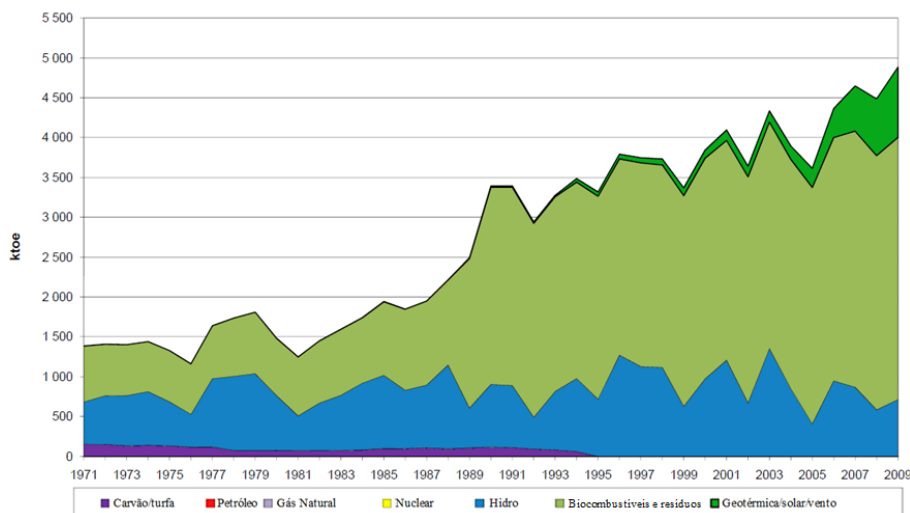
**Figura 1 - Dependência energética de Portugal (2005-2012) (% de importação de energia)**

Ainda segundo o referido relatório, o perfil de consumo de energia primária em Portugal tem evoluído ao longo da última década, traduzindo-se numa redução da quota de energia proveniente de fontes fósseis, acompanhada de um aumento significativo da quota de energia proveniente de fontes renováveis, conforme se pode observar na figura 2.



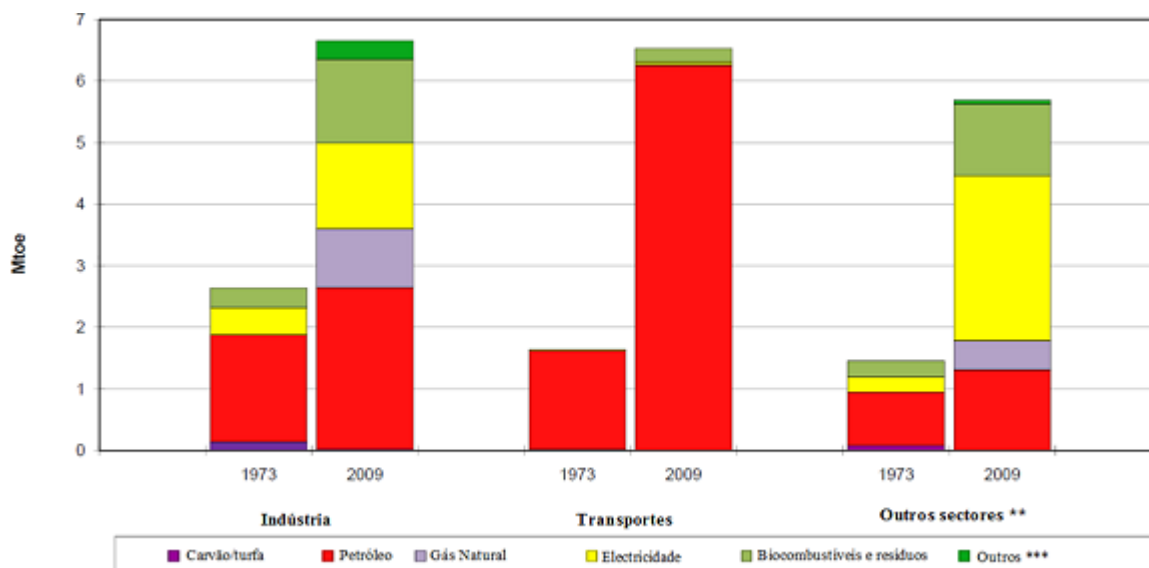
**Figura 2 - Evolução do consumo de energia primária em Portugal (Fonte: DGEG, 2013)**

Contudo, não é só o perfil de consumo que tem mudado, também o da produção de energia tem variado ao longo dos anos, havendo um notável aumento da energia proveniente de fontes renováveis como reflete a figura 3).



**Figura 3 - Produção de energia em Portugal (1971-2009) (Fonte: IEA – International Agency Energy - 2013)**

À semelhança da União Europeia, grande parte da energia utilizada em Portugal, em particular no sector dos transportes, tem origem no petróleo importado, dado não sermos um país produtor desta fonte de energia (Figura 4).



\*\* - Inclui residências, serviços comerciais e públicos, agricultura/silvicultura, pesca e consumidores não especificados.

\*\*\* - Inclui o uso direto de energia geotérmica/solar térmica e o calor produzido em cogeração

**Figura 4 - Distribuição das fontes de energia utilizadas no consumo final nos diferentes sectores, em Portugal (Fonte: IEA – International Agency Energy - 2013)**

Face a esta evolução e condicionalismo, os biocombustíveis (mais concretamente o biodiesel) ganharam importância nos últimos anos (devido à possibilidade de substituição do diesel). As atuais políticas de introdução de biocombustíveis, no sector dos transportes, são bastante ambiciosas. A Diretiva 2009/28/EC refere que na UE, 10% dos combustíveis fósseis deverão ser substituídos por biocombustíveis até 2020. No sector dos transportes, na UE, o consumo de biodiesel aumentou de 2245 mil toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) em 2005 para 9616 (Mtep) em 2009 (Malça e Freire, 2011). O biodiesel é um biocombustível líquido, produzido a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais, que pode ser usado puro ou misturado com o diesel. Os maiores produtores mundiais de biodiesel são a China e o Canadá. Em 2009 na UE, entre os maiores produtores, destacavam-se a Alemanha e a França, com uma produção de 50% da produção europeia total (Malça e Freire, 2011).

Na produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados (OAU) o sector da restauração e bebidas, a indústria alimentar e também os consumidores, como produtores domésticos, terão que assumir as suas responsabilidades através da adoção de práticas corretas de deposição seletiva. A reciclagem de embalagens, cartão, latas e vidro, via ecopontos, constituiu um bom início nestas práticas, embora ainda esteja muito aquém do desejável. Os OAU recaem no tipo de resíduos que é geralmente proveniente das mais diversas origens (atividades domésticas, industriais, etc.), constituindo um fluxo transversal que deve obedecer a uma gestão global, independentemente dessa mesma origem. A questão dos OAU tem sido colocada em termos nacionais e internacionais, uma vez que apresenta potenciais problemas a nível ambiental associados a hábitos inadequados, a jusante da sua produção (rede de esgotos domésticos, solo, etc.). Existe a perceção de que a maioria da produção dos OAU em Portugal tem como destino principal os sistemas de esgotos, solução que não é adequada ao nível ambiental (Felizardo, 2003). Quando não se realizam práticas adequadas na gestão dos OAU produzidos (classificados com o Código LER 20 01 25 - Óleos e Gorduras Alimentares) e devido aos vários impactes ambientais associados, é importante definir uma estratégia de valorização para este tipo de resíduos. Uma das possíveis formas de valorização dos OAU é, após um processo de pré-tratamento, a produção de biodiesel para substituição do gasóleo em motores de ignição por compressão.

O biodiesel é um combustível com propriedades muito semelhantes às do diesel fóssil, o que permite encará-lo como uma excelente alternativa a este derivado de petróleo. O biodiesel pode ser utilizado puro (B100) ou em misturas com o gasóleo fóssil (Bxx), em motores diesel, com vantagens em termos de emissões e de desgaste do motor. A transformação dos OAU em biodiesel permite valorizar um resíduo, transformando-o num combustível com a vantagem de reduzir as emissões de gases com efeito de estufa (GEE), produzindo localmente biocombustíveis, criando emprego e resolvendo os problemas ambientais associados a este resíduo (Felizardo, 2003).

A bibliografia aberta disponível mostrou que muitos trabalhos têm sido feitos acerca da produção de biodiesel de óleos vegetais puros (OV), mas só recentemente se começou a estudar e a publicar resultados de estudos efetuados utilizando OAU.

Geralmente, os OAU contêm uma quantidade superior de ácidos gordos livres (*Free Fatty Acids*, FFA) e de água, dois fatores que influenciam negativamente a transformação. Assim, é importante perceber a influência destes fatores na produção de biodiesel, assim como os diferentes parâmetros relacionados com o processo de produção (catalisador, temperatura, excesso de metanol, quantidade de água de lavagem).

Não menos importante é garantir a qualidade do produto final, uma vez que existem especificações, definidas na Norma Europeia EN14214, que têm de ser garantidas para que o biodiesel possa ser comercializado (Felizardo, 2003).

## **1.1. Objetivo e âmbito da dissertação**

Com o intuito de promover a utilização de biodiesel em frotas rodoviárias, será realizado um estudo capaz de demonstrar as vantagens e desvantagens da sua utilização, nomeadamente no que concerne aos âmbitos ambiental e tecnológico. Para a realização desse estudo, a presente dissertação compreende três etapas:

**Etapa 1** – Nesta fase será realizada uma avaliação ambiental das emissões de poluentes decorrentes da utilização do gasóleo na frota de entidades públicas e privadas – Vide relatório EU Co2 80/50;

**Etapa 2** – Nesta fase proceder-se-á à avaliação ambiental das emissões de poluentes decorrentes da utilização do biocombustível líquido (biodiesel) numa frota;

**Etapa 3** – Nesta fase será feita a avaliação da viabilidade económica da utilização, na frota da empresa *EGI - Energie Generation Industrie, Lda.*, de biodiesel em diferentes percentagens (20% e 50%, respectivamente B20, B50) em detrimento da utilização do B100 e também a sua substituição pela utilização do gasóleo;

## **1.1 Apresentação da empresa associada à dissertação**

A *EGI – Energie Generation Industrie, Lda.* foi constituída em Dezembro de 2008 com o objeto social de produção de biocombustíveis e outros combustíveis renováveis.

Em Maio de 2009, o objeto social foi modificado, passando a incluir a realização de operações de gestão de resíduos não metálicos, de produção de biomassa e seus derivados e outros combustíveis renováveis, de produção de biocombustíveis líquidos sujeitos a imposto especial sobre o consumo, de comercialização de combustíveis e lubrificantes, a distribuição e manutenção de sistemas de aproveitamento de energias renováveis, entre outros.

Em Junho de 2010, foi acrescentado ao objeto social a distribuição de equipamentos inerentes às operações de recolha de resíduos não metálicos.

Em Fevereiro de 2012, foi acrescentada a recolha de outros resíduos não perigosos e a fabricação de glicerol.

A EGI presta de forma integrada um conjunto de serviços dedicados às energias alternativas e de apoio principalmente às entidades públicas e privadas na qualificação ambiental, com recurso à valorização energética, proporcionando, assim, a estas entidades e clientes a solução que mais se adequa às necessidades específicas de controlo de custos com gestão ambiental e redução da fatura energética relacionada com o consumo de combustíveis, respetivamente. A EGI dispõe, igualmente, de soluções adaptadas às necessidades de particulares e associações que pretendam reduzir os seus consumos de combustível.

É conferida especial atenção à recolha de OAU no sector doméstico, atribuindo um papel de relevo aos municípios e estabelecendo objetivos concretos para a constituição de redes municipais de recolha seletiva. Esta orientação permite potenciar sinergias entre a recolha de OAU com as de outros fluxos de resíduos provenientes dos sectores doméstico e HORECA.

Atualmente, a recolha é feita maioritariamente por recurso a oleões instalados nas grandes superfícies comerciais e em alguns locais resguardados (Juntas de Freguesia, coletividades, bombeiros, condomínios, escolas, entre outros), estrategicamente localizados e próximos de ecopontos com grande afluência, com capacidades unitárias variáveis. Esta recolha representa, no entanto, apenas 7% do total da produção de OAU nos concelhos das regiões da Área Metropolitana do Porto (AMP) e Aveiro (AMA), onde a EGI atua.

Importa ainda referir que este volume de recolha em muito se deve à ação da EGI, uma vez que a maior parte destes equipamentos, foram instalados ao abrigo de um contrato de concessão entre os municípios e a EGI. A EGI financiou uma grande parte desses mesmos equipamentos, distribuídos pelos 12 municípios onde atua, e assegura, atualmente, a rede dos municípios associados à Lipor (Póvoa de Varzim, Espinho, Vila do Conde, Valongo, Matosinhos, Porto, Gondomar e Maia) bem como os municípios da Trofa, Marco de Canaveses, Ovar e Aveiro.

A EGI dedica-se simultaneamente à produção de biocombustíveis, e é hoje um pequeno produtor de biocombustível autorizado, comprometendo-se a:

- Fornecer a melhor qualidade de serviços aos seus clientes, numa relação de parceria, percebendo as necessidades e procurando encontrar as melhores soluções;
- Manter o mais alto nível de competência de todos os colaboradores, de forma a obter a melhor qualidade no produto vendido;
- Atualizar o seu processo produtivo, para obter maior eficiência e produtividade e, desta forma, garantir prazos de resposta a encomenda menores e volumes de produto por encomenda maiores.

Na EGI procede-se à recolha e triagem de óleos alimentares usados com o objetivo de os transformar em biocombustível. Contudo, dada a sua vocação para a valorização energética, a empresa abrange, ainda, as seguintes áreas de negócios, complementares entre si:

- Produção e comercialização de biocombustíveis líquidos sujeitos a imposto especial sobre o consumo;
- Operação de gestão de resíduos não metálicos, incluindo a recolha seletiva (o OAU é colocado no oleão dentro de embalagens de plástico e, muitas vezes, existem embalagens com óleo não alimentar – resíduos que são vendidos a empresas dedicadas à sua valorização).

Atualmente, a EGI possui 309 oleões distribuídos pelos referidos municípios e 151 compartimentos (equipamentos localizados em condomínios privados) distribuídos por Gondomar e Maia. Existem, ainda, 50 oleões distribuídos por vários estabelecimentos comerciais pertencentes ao grupo Sonae.



## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1. A importância dos biocombustíveis na Europa e em Portugal

As alterações climáticas, a insegurança relativamente ao fornecimento e armazenamento de energia na Europa e a volatilidade dos preços da energia baseada em hidrocarbonetos, requerem uma redução ambiciosa do consumo de energia primária de origem fóssil e a diversificação simultânea das fontes de energia (Ferreira *et al.*, 2009).

A União Europeia (UE) importa cerca de 50% da energia que consome, o que é visto como uma forte dependência energética. Esta situação torna-se ainda mais crítica no caso de Portugal, onde a importação de energia atingiu cerca de 77% do consumo total de energia (Ferreira *et al.*, 2009).

De acordo com a “International Energy Agency” é expectável que a procura mundial de petróleo crescesse aproximadamente 41%, até 2030. A capacidade e vontade das maiores companhias de produção de petróleo e gás em aumentar os investimentos para fazer face a esta procura são hoje incertezas constantes.

A UE estabeleceu, através da Diretiva 2009/28/CE, a promoção da produção e da utilização de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis no espaço comunitário, no âmbito do desenvolvimento sustentável, da redução da dependência das importações de energia e como forma de influenciar o mercado dos combustíveis no sector dos transportes e, deste modo, a segurança do abastecimento energético a médio e longo prazo.

A incorporação de biocombustíveis nos transportes terrestres, em substituição dos combustíveis fósseis, para além de contribuir decisivamente para alcançar o objetivo de 20% de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia, assume especial relevância para a redução das emissões de GEE, para a diversificação da origem da energia primária e para a redução da dependência energética externa em relação aos produtos petrolíferos (Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro).

A importância dos biocombustíveis está patente também na Diretiva Comunitária 2009/28/CE, que define um objetivo obrigatório mínimo de 10% para a quota de biocombustíveis no consumo dos combustíveis tradicionais no sector dos transportes até 2020.

Vários países da UE, como o Reino Unido, Itália e Espanha, estão a aumentar significativamente as taxas de incorporação de biocombustíveis em combustíveis convencionais (Malça e Freire, 2011), em parte pela existência de normativos legais como forma de imposição para alcançar as metas definidas a médio prazo, e devido ao facto de em alguns estados membros existirem simultaneamente incentivos económicos que impulsionam a produção de biocombustíveis.

A depleção das reservas de combustíveis fósseis, o aumento da necessidade do uso de combustíveis, a incerteza da sua disponibilidade, bem como o aumento das emissões de poluentes resultantes da sua combustão e os aumentos constantes dos preços têm vindo a promover a investigação e o desenvolvimento de fontes de energia renováveis, tal como a energia a partir de biomassa, que poderão apresentar vantagens na mitigação das alterações climáticas ou na redução da dependência energética em combustíveis fósseis (Hou *et al.*, 2011).

## 2.2. Biocombustíveis de 1ª e 2ª geração

De modo a evitar o aumento das emissões de GEE e a aumentar as reservas energéticas dos países, têm sido desenvolvidos, nos últimos anos, projetos relacionados com a produção de biocombustíveis a partir de biomassa de culturas terrestres. Exemplo disso é o milho, a colza, a cana-de-açúcar, o girassol, a soja, a palma e a *jatropha*. Os biocombustíveis produzidos através de culturas terrestres são conhecidos como biodiesel de primeira geração.

Os biocombustíveis de primeira geração que atingiram níveis económicos de produção comercial têm sido obtidos principalmente a partir de óleos de culturas oleaginosas alimentares e não alimentares (óleo de colza, óleo de palma, cana-de-açúcar, sorgo sacarino, trigo, milho, entre outras), (Nigam e Singh, 2010). No entanto, existe uma grande controvérsia relativamente à utilização destas culturas energéticas para a produção de biocombustíveis, pelo facto de algumas delas serem também utilizadas para a alimentação animal e humana, aumentando assim o impacto no preço final dos alimentos (Oliveira, 2007). Para além disso, poderão contribuir indiretamente para o aumento de impactes ambientais na utilização dos solos (destruição do coberto vegetal, fertilização em excesso, contaminação dos recursos hídricos superficiais e/ou subterrâneos, agricultura intensiva, erosão) e na redução da biodiversidade (Malça e Freire, 2011).

As conhecidas limitações dos biocombustíveis de primeira geração têm suscitado um maior interesse nos biocombustíveis de segunda geração, obtidos a partir de biomassa não edível, como por exemplo biomassa lenho-celulósica, resíduos de culturas alimentares, e culturas energéticas não edíveis, entre outras fontes (Sims *et al.*, 2010).

Os biocombustíveis de segunda geração utilizam a celulose presente na biomassa de plantas não edíveis. Embora as matérias-primas de origem lenho-celulósica não constituam recursos alimentares humanos, necessitam de terreno arável, água doce e alguns recursos agrícolas para a sua produção, como por exemplo fertilizantes e utilização de maquinaria (Sander e Murthy, 2010).

O biodiesel de segunda geração é obtido a partir de fontes de óleo não-edíveis, tais como a *Jatropha curcas L.*, que surge como uma matéria-prima alternativa atrativa para a indústria de biodiesel. De facto, o uso do óleo de *Jatropha* nas atuais instalações de biodiesel não requer nenhuma modificação significativa dos equipamentos e do fluxo de processos, principalmente pelo facto do óleo ter propriedades similares aos óleos edíveis. Contudo, o óleo de *Jatropha* contém uma maior concentração de ácidos gordos livres, o que pode requerer um processo adicional de pré-tratamento. Para se obter uma produtividade elevada deste óleo é necessária a existência de uma irrigação regular, intensa fertilização e boas práticas de gestão (Lam *et al.*, 2009).

### **2.3. Identificação e avaliação de impactes ambientais na produção de biocombustíveis de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> geração**

A produção dos biocombustíveis apresenta uma dinâmica diferente em relação aos combustíveis fósseis, baseando-se em produtos e sub-produtos agrícolas, onde o solo é um dos parâmetros chave (Rathmann *et al.*, 2010). A utilização do solo e a depleção dos recursos hídricos colocam sérias dúvidas acerca da viabilidade dos biocombustíveis (Petrou e Pappis, 2009).

O problema mais comum associado aos sistemas de produção de biocombustíveis de primeira geração é que à medida que a produção de matéria-prima para a produção de biocombustíveis aumenta, também aumenta a competição com as culturas terrestres pelo uso de terreno arável (Schenk *et al.*, 2008). O desempenho ambiental dos biocombustíveis de primeira geração é significativamente influenciado pelo facto do cultivo da cultura energética provocar uma alteração direta ou indireta no uso do solo (Stephenson *et al.*, 2010). Segundo este mesmo autor, caso os terrenos não-cultivados necessitem de ser arados para que se efetue o cultivo da cultura energética (alteração direta do uso do solo), serão libertadas quantidades significativas de carbono na forma de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que geralmente levam a que o biocombustível tenha um maior potencial de aquecimento global (PAG) do que os combustíveis de origem fóssil. No caso de ser utilizado terreno arável, isto é, já utilizado para o cultivo de produtos agrícolas, poderão ocorrer alterações no uso do solo de um outro local (alteração indireta do uso do solo), o que poderá provocar uma redução do desempenho ambiental dos biocombustíveis de primeira geração (Stephenson *et al.*, 2010).

As mudanças no uso do solo, de culturas alimentares para culturas energéticas, também provocam uma redução da oferta dos produtos alimentares, um aumento dos seus preços e simultaneamente uma quebra nos seus “stocks” (Rathmann *et al.*, 2010). Segundo Petrou e Pappis (2009), o aumento de preços dos produtos alimentares explica-se pelo cada vez maior uso de terrenos aráveis para o cultivo de biomassa, posteriormente utilizada na produção de biocombustíveis, e pela existência de incentivos económicos para a produção de biocombustíveis, dado que os produtores preferem dedicar-se à produção de um produto com fácil escoamento e com retorno económico garantido (a matéria-prima para biocombustíveis), reduzindo ou até mesmo abandonando a produção de matérias-primas alimentares. Esta é a principal razão por detrás da grande expansão do uso comercial de milho como matéria-prima para a produção de etanol nos Estados Unidos, que provocou um aumento considerável no custo do milho para fins alimentares.

A produção dos biocombustíveis de 1ª geração pode levar a um aumento das emissões de GEE e conseqüentemente do potencial de aquecimento global. Isto deve-se à utilização de combustíveis fósseis na fase de cultivo, colheita, transporte e processamento da biomassa, bem como na fase de produção industrial dos biocombustíveis a partir da matéria-prima (Petrou e Pappis, 2009).

De acordo com Stephenson *et al.* (2010), o PAG dos biocombustíveis de primeira geração varia substancialmente com a matéria-prima, os procedimentos agrícolas aplicados e o país ou países no qual ou nos quais a matéria-prima e o biocombustível são produzidos.

Para além dos efeitos nas emissões de GEE, na alteração do uso do solo e no mercado dos produtos alimentares, também se observam impactes negativos decorrentes de produção de biocombustíveis numa série de outras categorias de impacte ambiental, tais como a depleção da camada de ozono, a eutrofização e a acidificação. Estes impactes variam de estudo para estudo e dependem consideravelmente da definição dos limites de cada sistema de produção de biocombustíveis. As espécies energéticas são cultivadas de um modo intensivo, sendo utilizados pesticidas e fertilizantes, o que pode levar à contaminação das águas superficiais e, conseqüentemente ao aparecimento de problemas como a eutrofização, a toxicidade humana e a ecotoxicidade (Petrou e Pappis, 2009). Estes autores também referem que o uso de organismos geneticamente modificados (OGM) no cultivo de biomassa pode resultar na propagação de OGM em “habitats” naturais, provocando perda de biodiversidade e o potencial aparecimento de mutações humanas.

O impacto mais positivo dos biocombustíveis é a redução das emissões de GEE na produção da biomassa (sua matéria-prima) e no seu consumo, dado que na produção de biomassa é utilizado CO<sub>2</sub> atmosférico como fonte de carbono e na fase de consumo esse CO<sub>2</sub> é libertado para voltar a ser fixado por biomassa em crescimento, evitando a utilização de combustíveis fósseis e a emissão de CO<sub>2</sub> de origem fóssil. Para além disso, o baixo teor de enxofre da biomassa possibilita uma redução das emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) (Petrou e Pappis, 2009).

Eisentraut (2010) defende que, para se atingirem reduções significativas nas emissões de poluentes no sector dos transportes, as tecnologias de produção de biocombustíveis devem ser mais eficientes em termos da redução das emissões de GEE durante o ciclo de vida e simultaneamente sustentáveis a nível ambiental, económico e social.

Dependendo da escolha da matéria-prima e da técnica de cultivo, os biocombustíveis de segunda geração apresentam benefícios, tais como a utilização de resíduos florestais, o que permite reduzir os riscos de incêndios florestais, e o uso de terrenos abandonados, promovendo o desenvolvimento rural e a melhoria das condições económicas em regiões emergentes ou em regiões menos favorecidas. Embora as tecnologias de produção de biocombustíveis de segunda geração sejam mais eficientes, a produção de biocombustíveis pode tornar-se insustentável caso exista competição por disponibilidade de solo com culturas alimentares. Portanto, a sustentabilidade dos biocombustíveis de segunda geração irá depender da recetibilidade dos produtores a determinados critérios, tais como reduções mínimas de GEE e alterações do uso do solo dentro de determinados limites (Eisentraut, 2010).

Apesar de progressos significativos a nível tecnológico e comercial, os biocombustíveis de segunda geração irão continuar a enfrentar consideráveis limitações no desenvolvimento comercial (Sims et al., 2010).

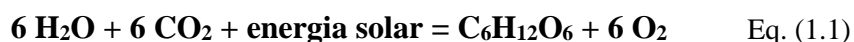
## **2.4. Biodiesel: Introdução e enquadramento**

O biodiesel é um biocombustível líquido, produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. As matérias-primas mais comuns são a colza, o girassol, a palma e a soja (Hossain e Davies, 2010).

O biodiesel possui algumas propriedades que lhe conferem algumas vantagens relativamente aos combustíveis derivados do petróleo (Mulder e Hagens, 2008). Entre estas, podem-se destacar algumas, tais como a virtual ausência de enxofre e de compostos aromáticos, número de cetano elevado, maior ponto de inflamação, menores emissões de partículas, hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono (Monteiro, 2009). O biodiesel, além de ser proveniente de fontes renováveis, é não tóxico e biodegradável. Tem apresentado uma procura crescente e a sua implementação tem sido impulsionada pelos benefícios que traz, principalmente a nível de emissões gasosas (Kim e Dale, 2008).

Outro ponto preponderante para a implementação deste combustível está relacionado com a substituição do gasóleo, em motores diesel, permitindo assim reduções de consumo de petróleo, no sector dos transportes (Monteiro, 2009). As características do biodiesel são muito semelhantes às do gasóleo utilizado, no sector dos transportes. Dadas as suas semelhanças, o biodiesel e o gasóleo podem ser misturados e posteriormente utilizados em motores de ignição por compressão, sem haver necessidade de recurso a adaptações especiais dos mesmos (Monteiro, 2009). O maior inconveniente relacionado com a utilização de biodiesel, em motores diesel, prende-se com o aumento das emissões de óxidos de azoto (N<sub>2</sub>O) (Monteiro, 2009), originadas pela necessidade de temperatura de combustão mais elevada.

Quimicamente, a fotossíntese é representada de acordo com o esquema da equação (1.1):



Se o processo de transformação da biomassa em energia for executado de maneira eficiente e controlada, a queima resultará em água (H<sub>2</sub>O) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), além da própria energia. Devido a este motivo, a biomassa é considerada uma fonte totalmente renovável e, se empregada da forma correta, não-polvente. Produzida eficientemente, a biomassa também pode representar uma parcela significativa da energia total produzida num país.

Atualmente, utilizam-se principalmente quatro formas de conversão da biomassa em energia: a pirólise, a gaseificação, a combustão e a co-combustão. Seja qual for o processo utilizado para a conversão da biomassa em energia, as substâncias carburantes, líquidas ou gasosas, produzidas a partir da biomassa designam-se por biocombustíveis (Decreto-Lei n.º 62/2006).

A utilização de biocombustíveis tem como finalidade o aproveitamento da energia libertada no decorrer da sua utilização, sob três formas distintas e fundamentais: energia calorífica, energia mecânica e energia elétrica. No presente trabalho refere-se apenas a energia mecânica, uma vez que se trata da forma de energia inerente ao mecanismo dos motores de combustão veiculares e, conseqüentemente, aplicável nas frotas rodoviárias. A energia mecânica é produzida por meio de geradores de calor e energia, como as máquinas a vapor, sendo o combustível líquido ou gasoso inflamado nos cilindros de um motor de combustão. A expansão da mistura combustível/ar, causada pela combustão, é convertida em energia e o calor produzido no processo é dissipado para o ambiente através de um sistema de arrefecimento (Bioenergia, 2004).

Os tipos de motor que têm prevalecido no sector dos transportes podem distinguir-se em motores de explosão, alimentados a gasolina, e motores de ignição por compressão, alimentados a gasóleo. Em ambos os motores, os biocombustíveis podem ser utilizados em substituição dos combustíveis convencionais ou em mistura com eles, desde que respeitem as especificações de qualidade para os transportes em vigor no país (por exemplo, na Europa, em conformidade com as normas comunitárias EN 228 e EN 590 que estabelecem as especificações técnicas aplicáveis aos combustíveis para transportes) e os requisitos dos motores. A variedade de biocombustíveis permite a existência de diversas utilizações, em função das características do combustível em questão.

No âmbito do Decreto-Lei (DL) n.º 62/2006 (DL que transpõe a Diretiva 2003/30/CE, de 8 de Maio de 2003 e cria mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis), os biocombustíveis considerados para mistura/substituto da gasolina são:

- 1. Bioetanol: Álcool etílico (etanol) produzido a partir da fração biodegradável de resíduos e/ou biomassa, tais como, a cana-de-açúcar, a beterraba, e a partir da fermentação e destilação de cereais, entre outros, para utilização como biocombustível. É a designação dada ao etanol quando, para a sua obtenção, é utilizada biomassa como matéria-prima;*
- 2. Biometanol: Metanol produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível. O biometanol é obtido através de um processo de síntese a partir do gás natural ou ainda a partir da madeira através de um processo de gaseificação;*
- 3. Bio ETBE (Bioéter Etil-Ter-Butílico): Composto oxigenado obtido a partir do bioetanol. A síntese é feita por aquecimento, na presença de um catalisador;*
- 4. Bio MTBE (Bioéter Etil-Ter-Metílico): Composto derivado do biometanol. O MTBE é produzido pela reacção química do metanol e do isobutileno na presença de um catalisador;*
- 5. Biogás: Gás combustível, constituído predominantemente por uma mistura de dióxido de carbono e metano, obtido a partir da fermentação anaeróbia de biomassa e/ou da fração biodegradável de resíduos que pode ser purificado até à qualidade do gás natural, para utilização como biocombustível;*
- 6. Biohidrogénio: Hidrogénio produzido a partir de biomassa e/ou da fração biodegradável de resíduos, para utilização como biocombustível;*
- 7. Bioéter dimetílico: Éter dimetílico produzido a partir de biomassa, em particular a partir de biometanol, para utilização como biocombustível;*
- 8. Biocombustíveis sintéticos: Hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa.*

Do mesmo modo, são considerados biocombustíveis para mistura/substituto do gasóleo:

*1. Biodiesel: Éster metílico ou etílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, in natura ou residuais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível;*

*2. Óleo vegetal puro: Óleo vegetal, natural ou refinado, produzido a partir de oleaginosas por pressão, extração ou processos comparáveis, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respetivos requisitos relativos a emissões.*

Os biocombustíveis são apresentados como alternativas aos combustíveis fósseis, visto que são energias renováveis. Os mais utilizados são o biodiesel, o bioetanol e o bio-ETBE (Galp Energia, 2004).

A utilização destes combustíveis de origem biológica tem vindo a ser promovida na Comunidade Europeia, uma vez que, face a outras formas de energia alternativa, os biocombustíveis apresentam vários benefícios de natureza económica (redução da fatura energética, promoção de atividades adequadas para criação de riqueza local), social (criação de empregos, fixação de populações, combate à desertificação), estratégica (diminuição da dependência energética, promoção dos recursos energéticos endógenos) e ambientais (redução da emissão de dióxido de carbono favorecendo o cumprimento dos compromissos da UE no quadro do protocolo de Quioto, redução do consumo de combustíveis fósseis).

As diferentes matérias-primas (MP's) usadas para a produção de biodiesel deram origem a diferentes gerações, nomeadamente à primeira e à segunda geração.

Os biocombustíveis de primeira geração utilizam MP's destinadas ao consumo humano, como por exemplo, o óleo de palma, colza, soja, girassol, entre outros. Ao utilizar MP's destinadas à alimentação, as reservas de alimentos disponíveis para satisfazer as necessidades básicas do Homem estão a diminuir. Embora haja um aumento das culturas agrícolas, existe uma maior procura de MP e a oferta não é suficiente, contribuindo desta forma para o aumento dos preços dos produtos alimentares (Davis, 2006).

Na segunda geração, para a produção de biodiesel recorre-se ao uso de MP's que não se destinam à alimentação, como biomassa residual lenho-celulósica (palhas, caules e material de poda) (Davis, 2006). No caso das MP's que não se destinam à alimentação, deverá haver

um desenvolvimento tecnológico, de forma a reduzir os custos de produção de biodiesel e a aumentar o aproveitamento das MP's usadas, pois estes biocombustíveis revelam menores impactos do ponto de vista ambiental (Porfírio, 2006).

Este tipo de biomassas não são só solicitadas para a produção de biodiesel, mas também para outros tipos de energias alternativas, como é o caso das centrais termoelétricas a biomassa e dos *pellets* utilizados para aquecimento. Contudo, à semelhança do que acontece com os biocombustíveis de primeira geração, não existe biomassa suficiente para todas as energias alternativas. Deste modo, verifica-se que as quantidades de biodiesel exigidas não se conseguem obter só pela primeira ou segunda geração, tendo que existir uma boa articulação de ambas, de forma a haver uma sustentabilidade com outras formas de energia renovável, como a eólica, a solar, ondas, entre outras.

Neste estudo focar-se-á apenas o biodiesel, um dos mais importantes biocombustíveis. Mundialmente, a produção de biodiesel pela primeira geração encontra-se mais estudada relativamente à de segunda geração. Em Portugal, a produção de biodiesel de primeira geração, onde se destaca o processo de transesterificação, encontra-se mais explorada do que a produção de biodiesel, de segunda geração.

## **2.5. Breve análise do processo do ciclo de vida**

De acordo com a norma ISO 14040/44 (2006), a avaliação do ciclo de vida (ACV) estuda as intervenções no meio ambiente e potenciais impactos associados à vida de um produto, desde a extração da matéria-prima, uso do produto, até à deposição final. A ACV baseia-se na análise de sistemas tratando os processos como fazendo parte de uma cadeia de subsistemas, que trocam *inputs* e *outputs* entre si. Permite evitar a transferência de impactos de um meio para outro e/ou de uma fase do ciclo de vida (CV) para outra. Isto significa minimizar os impactos numa das fases do CV, região geográfica ou categoria de impacto particular, evitando, ao mesmo tempo, aumentos noutras fases, regiões ou categorias. Os resultados da ACV ajudam a identificar ações, a implementar e a indicar opções mais sustentáveis (Malça e Freire, 2011).

A definição dos objetivos e do âmbito, fornece a descrição do sistema, com base nas suas fronteiras e unidade funcional, dos quais todos os *inputs* e *outputs* são realizados. A unidade funcional (UF) permite que os resultados sejam interpretados corretamente e comparados com outros resultados (Malça e Freire, 2011; Monteiro, 2009). O inventário do ciclo de vida (ICV), consiste na recolha de dados e procedimentos de cálculo, para quantificar todos os *inputs* e *outputs* relevantes no sistema (Monteiro, 2009; Figueiredo, 2011). No ICV, o sistema de produto é definido, o qual inclui a definição de limites do sistema, fluxo de massa e energia com unidades associadas à UF, lida com processos multifuncionais que completam os cálculos finais. Na fase de avaliação de impactes ambientais, existem vários *software*, sendo o mais usado o Simapro7.1 com aplicação do método CML2001, do Instituto de Ciências Ambientais da Universidade de Leiden. O método de avaliação de impactes CML do tipo *midpoint* faz uma avaliação dos problemas ambientais (ponto intermédio no mecanismo ambiental), em que os resultados apresentam um menor grau de incerteza relativamente aos métodos *endpoint*, já que só é considerado uma parte do mecanismo ambiental (Goedkoop *et al.*, 2010). Este é o método internacionalmente escolhido, porque é o que tem gerado mais consenso global e evita a subjetividade das categorias de impacte em análise (Figueiredo, 2011).

A Tabela 1 mostra algumas categorias de impactes ambientais normalmente analisados numa ACV utilizando o Simapro 7.1 com aplicação do método CML2001.

**Tabela 1 - Categorias de impacte do método CML 2001 (Goedkoop *et al.*, 2010)**

<b>Categoria de impacte ambiental</b>	<b>Unidade</b>
PAG	kg CO <sub>2</sub> eq.
Acidificação (AC)	kg SO <sub>2</sub> eq.
EU	kg PO <sub>4</sub> eq.
Depleção abiótica (DA)	kg Sb eq.
Depleção da camada de ozono (DCO)	kg CFC-11 eq.
Toxicidade humana (TH)	kg DCB eq.
Ecotoxicidade de recursos de água doce (ERAD)	kg DCB eq.
Ecotoxicidade de recursos de água marinha (ERAM)	kg DCB eq.
Ecotoxicidade terrestre (ET)	kg DCB eq.
Oxidação fotoquímica (OF)	kg C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> eq.
Radiação ionizante (RAD)	Anos de vida ajustados em função da incapacidade

Outro método de avaliação de impactos de ciclo de vida (AICV) utilizado é o método ReCiPe também presente em alguns estudos recentes. De acordo com Goedkoop *et al.*, (2010), o ReCiPe é o sucessor dos métodos EcoIndicator 99 e CML 2001. O objetivo inicial no desenvolvimento deste novo método era o de integrar a abordagem orientada para os problemas ambientais (*problem oriented approach*) do CML 2001 com a abordagem orientada para as perdas (*damage oriented approach*) do EcoIndicator 99 (Goedkoop *et al.*, 2010). Os resultados da avaliação do inventário surgem numa tabela, sendo compilados e quantificados (Malça e Freire, 2011), como exemplo disso, seguidamente apresentaremos os impactos avaliados na produção e utilização do biodiesel:

**Tabela 2 - Categorias de Impacto utilizadas na avaliação e produção de biodiesel**

<b>CATEGORIA DE IMPACTO</b>	<b>ORIGEM/ SUBSTÂNCIA</b>	<b>EFEITOS</b>
<b>AQUECIMENTO GLOBAL</b>	CO <sub>2</sub> e demais gases com o mesmo efeito	Mudança climática, comprometendo o meio ambiente e a saúde humana
<b>DEPLEÇÃO DA CAMADA DO OZONO</b>	Substâncias que contenham átomos de cloro e bromo de origem antropogénica	Riscos da saúde: Cancro da pele; envelhecimento prematuro. Desequilibra os ecossistemas (danos a plantas e sistemas aquáticos)
<b>ACIDIFICAÇÃO</b>	Sulfato, nitrato e fosfato além de NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> e SO <sub>4</sub>	Mudança de acidez do ambiente (solo, água) que comprometa o desenvolvimento de seres vivos naturais da região
<b>IMPACTOS NO SOLO</b>	Ocupação e transformação do solo	Perda de biodiversidade
<b>DEPLEÇÃO DA ÁGUA</b>	Depende da utilização e a fonte que foi utilizada (lago, rio, fonte natural)	Esgotamento do recurso natural
<b>DEPLEÇÃO DE COMBUSTÍVEL FOSSIL</b>	São hidrocarbonetos de origem fóssil	Esgotamento dos recursos naturais

A ACV compreende o cálculo das contribuições para as categorias de impacto consideradas em análise e avalia os efeitos das cargas ambientais consideradas no ICV (Malça e Freire, 2011; Figueiredo, 2011). A interpretação dos resultados, pode constituir um processo iterativo, pois está diretamente relacionada com todas as fases de ACV. Os resultados da ACV quantificam os potenciais impactos ambientais de um sistema de produto sobre o CV, sendo feitas recomendações e conclusões de acordo com o âmbito e objetivos do estudo (Malça e Freire, 2011).

### 2.5.1. Unidades físicas e fronteiras do sistema

Para a realização de um estudo de ACV é necessário definir as fronteiras do sistema assim como definir as UF, de modo a identificar e calcular os fluxos de massa e energia à entrada e saída do sistema. A escolha das UF e definição dos limites do sistema constituem um desafio importante na metodologia do ACV do biocombustível (Malça e Freire, 2011). A UF é uma medida do desempenho dos *outputs* funcionais do sistema de produto, que constitui a referência para a qual os *inputs* e *outputs* são relacionados. Esta referência é necessária para assegurar a comparabilidade dos resultados de ACV. Nos estudos atualmente considerados, a UF pode ser energética, mássica, distância percorrida e em área de solo. Em muitos estudos é usada a massa e volume, contudo, estas não são adequadas para comparação de diferentes biocombustíveis (Malça e Freire, 2011; Figueiredo, 2011). Nestes estudos, a UF mais usada é a energética (1 MJ) de produto final de biocombustível, medida em termos de poder calorífico inferior (PCI), uma vez que é a que possibilita melhor comparabilidade entre combustíveis (Malça e Freire, 2011).

Quando se avalia um sistema de produto, os limites do sistema em estudo devem ser claramente definidos. Devem ser demarcados os limites entre o sistema de produto e o ambiente, e entre o sistema de produto investigado e outros sistemas de produto. Assim, as fronteiras do sistema em estudo dependem do objetivo do estudo. Deste modo, é necessário analisar, com algum cuidado, as fronteiras, pois, por vezes, diferentes designações indicam iguais fronteiras (Figueiredo, 2011). Nos recentes estudos realizados e apresentados, os limites do sistema mais comuns são: Well to Tank, onde a avaliação é feita desde o cultivo da matéria-prima até ao posto de abastecimento do combustível e Well to Wheel, em que a avaliação é feita desde o cultivo da matéria-prima até à combustão do combustível (Figura 5).

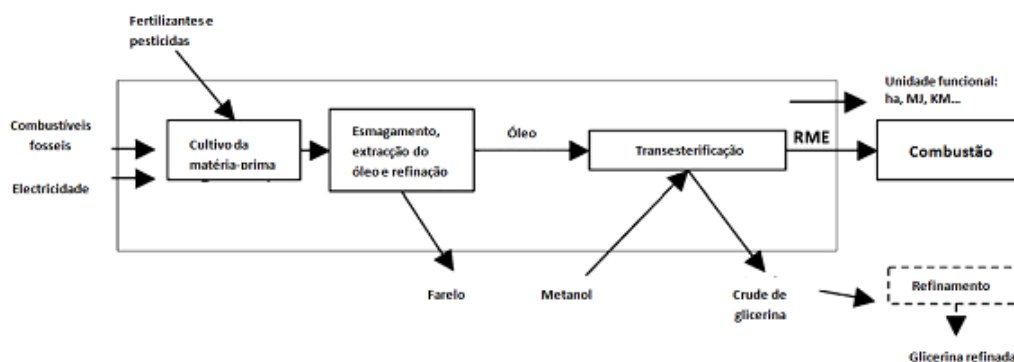


Figura 4 - Limites do sistema *Well to Wheel* (Adaptado de Malça e Freire, 2011)

## **2.6. Influência da qualidade dos OAU's na produção do biodiesel**

Os OAU's são geralmente obtidos pelo processo culinário de fritura. Os óleos vegetais usados recaem no tipo de resíduos que é geralmente proveniente das mais diversas origens. Os óleos vegetais usados representam uma categoria de subprodutos/resíduos provenientes de diversas atividades, mas, na sua maior parte, derivados da atividade de fritura de alimentos (Martines, 2007):

O facto de os OAU's provirem de diversas atividades é um problema colocado tanto a nível nacional como internacional, uma vez que caracteriza problemas ambientais associados às práticas inadequadas de destino final.

A utilização de óleos vegetais em frituras produz uma quantidade significativa de OAU's. Estes óleos possuem produtos de degradação e matérias externas, que alteram as suas características originais, nomeadamente (Felizardo, 2003):

- Partículas em suspensão (pão ralado, ovo, peles, restos de batatas, etc.);
- Compostos polinsaturados formados pela alteração da composição química devido ao aquecimento acima dos 180 °C (se o aquecimento do óleo for efetuado a elevadas temperaturas e por um longo período de tempo, os produtos fritos com esse óleo podem ser prejudiciais à saúde). Quando o aquecimento é demasiado intenso (nomeadamente acima dos 250 °C), o óleo começa a queimar apresentando fumos, fuligem e cinzas em suspensão que lhe conferem uma cor escura (pode variar entre o castanho-escuro e o vermelho) e um cheiro diferente. Estas partículas podem ser também prejudiciais para a saúde humana com características cancerígenas (Cvengros e Cvengrosová, 2004).

Por motivos económicos o uso de óleos de origem vegetal em frituras decorre frequentemente de modo contínuo e repetido, sobretudo a nível industrial, essencialmente pela falta de legislação que determine a troca do óleo usado num determinado período de tempo. Este facto leva a que ocorram inúmeras alterações (químicas, para além das físicas, já citadas) das características do óleo original, resultantes de reações hidrolíticas, oxidativas e de polimerização, promovidas sobretudo pelas elevadas temperaturas a que é sujeito (Martines, 2007 e Cvengros e Cvengrosová, 2004).

Cada vez que o óleo é reutilizado, a sua resistência à fritura decresce, dependendo também de outros fatores, como (Martines, 2007):

- Quantidade de sal presente;
- Temperaturas de fritura a que foi submetido;
- Tempo de exposição ao oxigénio e à luz;
- Período de tempo em que foi submetido a aquecimento;
- Número de vezes em que foi reutilizado.

Deste modo é conveniente que não haja a mistura de diferentes tipos de óleo a serem reciclados e que se evite o contacto com materiais de ferro ou de cobre.

Este óleo usado apresenta características bastante distintas das do óleo original, quer física quer quimicamente. Apesar das diferentes características, análises efetuadas aos OAU revelaram que a diferença para os OVU (óleos vegetais usados) não são grandes e que, na maior parte dos casos, o aquecimento e a filtração são suficientes para remover partículas em suspensão, obtendo uma MP (matéria-prima) que pode ser utilizada em processos de produção de sabão ou utilizada como fonte de energia, na qual está incluída a produção de biodiesel (Felizardo, 2003).

### **2.6.1. Potencial de Produção de biodiesel a partir de óleos alimentados usados (OAU)**

Apesar de os primeiros estudos integrados sobre a temática dos OAU a nível nacional, serem ainda relativamente recentes para podermos apontar valores com um grau de fidedignidade rigoroso, existem no entanto, algumas estimativas de estudos pontuais publicados ou valores parciais aferidos pelas entidades e associações envolvidas neste fluxo de resíduo.

Segundo estimativas avançadas pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e reportadas ao ano de 2010 a produção estimada de óleos alimentares usados em Portugal é da ordem de 43000 t a 65000 t por ano, das quais cerca de 62 % são geradas no sector doméstico, 37 % no sector da hotelaria e restauração (HORECA) e uma fração residual na indústria alimentar, cerca de 1%.

Ainda segundo o Instituto Nacional de Estatística (INE), dados referentes ao ano de 2010, cada habitante em Portugal consome 22,2 kg de gorduras e óleos alimentares, como demonstra a Tabela 3:

**Tabela 3 - Consumo de gorduras e óleos alimentares em Portugal**

Período de referência dos dados	Tipo de gordura e óleos vegetais	Consumo humano de gorduras e óleos vegetais brutos per capita (kg/ hab.) por Tipo de gordura e óleos vegetais; Anual (I)	
2012	Total de gorduras e óleos vegetais	22,0	&
	Girassol	9,8	&
	Soja	2,6	&
	Azeite	7,4	&
	Outros	2,2	&
2011	Total de gorduras e óleos vegetais	22,3	
	Girassol	9,8	
	Soja	2,6	
	Azeite	7,4	
	Outros	2,5	
2010	Total de gorduras e óleos vegetais	22,2	
	Girassol	9,3	
	Soja	2,6	
	Azeite	7,8	
	Outros	2,5	

&: Dado provisório

### 2.6.2. Avaliação qualitativa dos óleos alimentares na fritura de alimentos

A fritura de alimentos, na sua generalidade, por ser uma técnica culinária de execução simples e rápida, tem-se assumido como uma das mais utilizadas um pouco por todo o mundo, e Portugal, não é também neste capítulo, exceção.

Durante o aquecimento prolongado os óleos sofrem uma série complexa de reações, com a produção de muitos compostos de degradação, devidas à transformação pelo calor dos ácidos gordos insaturados, que modificam a sua qualidade (Figura 6) e são considerados tóxicos, podendo colocar em risco a saúde do consumidor (nomeadamente ao nível do coração e das artérias), podendo predispor ao aparecimento de doenças malignas, tais como cancro do pulmão e do estômago.



**Figura 5 - Transformação ocorrida no óleo de fritura**

A formação destes compostos depende das condições de fritura, nomeadamente, da presença de água (que facilita a reação).

Neste contexto, o governo português promulgou a Portaria 1135/95, de 15 de Setembro, que impede a comercialização de alimentos preparados em óleos que possuam uma quantidade de compostos polares superiores a 25%. Esta Portaria também refere que na preparação e fabrico de géneros alimentícios sujeitos a fritura, a temperatura da gordura ou do óleo não deverá ultrapassar 180 °C. Assim, os fabricantes e vendedores de géneros alimentícios fritos deverão tomar as medidas necessárias para que na preparação desses alimentos se verifiquem as exigências previstas neste diploma. Torna-se assim necessário controlar, de uma forma rápida e fiável, a qualidade dos óleos de fritura, mesmo que estes não aparentem qualquer sinal de degradação.

### 3. AVALIAÇÃO AMBIENTAL DAS EMISSÕES POLUENTES DECORRENTES DA UTILIZAÇÃO DO DIESEL E DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DE OLEOS ALIMENTARES USADOS (OAU's)

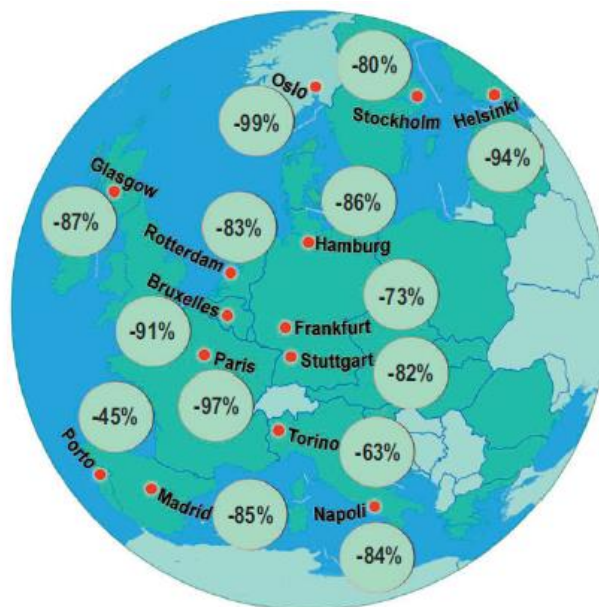
#### 3.1. O relatório EUCO2 80/50

O EUCO2 80/50 é um projeto de conscientização focada em políticas energéticas e alterações climáticas que tem como principal objetivo aumentar a compreensão das questões energéticas e a sua associação com as emissões de dióxido de carbono em cada região, para que a política energética possa ser estabelecida.

O projeto EUCO2 80/50 foi concebido, iniciado e promovido pela METREX em parceria com a Universidade de Manchester e a Região Metropolitana de Hamburgo, reportando ao período compreendido entre 2006 e 2009. Há 14 regiões metropolitanas envolvidas no

projeto, que juntas correspondem a aproximadamente 10% da população do EU (União Europeia).

Este projeto promove a sensibilização das partes interessadas através de um processo de conjugação chamado GRIP™ (*The Greenhouse Gas Inventory Regional Protocol*). Em cada uma das 14 regiões parceiras da realização do estudo dos GEE foram criados limites e linhas de base de energia e de emissões por atores regionais com apoio da equipa GRIP™ na Universidade de Manchester. Na figura 7 são demonstrados os limites máximos de redução de emissões propostos pelos respetivos países participantes a cumprirem nos próximos anos.



**Figura 6 - Cenário de máxima redução de emissões em cada região parceira**

Estes resultados foram posteriormente transferidos para o computador GRIP™ energia e mitigação, que consiste numa ferramenta de simulação (A ferramenta Cenário™ GRIP), que foi utilizada, com um total de 350 interessados, abrangendo 50 *workshops* e 14 regiões, para elaborar os cenários de energia e cenários de emissões.

Existem três etapas para o projeto. A primeira etapa consistiu no estabelecimento de uma linha de base de emissões e de energia e foi concluída em 2010. A segunda etapa consistiu na contabilização da energia decorrente da redução das emissões em função dos cenários. Esta etapa foi concluída em 2011. A fase final consiste em transferir os resultados a partir das duas primeiras fases, na política dos estados membros aderentes.

O EUCO2 80/50 segue a metodologia GRIP™. A fase de inventário incluiu a formação de representantes regionais para compilar um inventário de emissões - isso exige a esses representantes assegurar a ligação com os órgãos regionais que, por sua vez, permite construir ligações relevantes com os interessados na região.

O cenário do projeto exigiu um maior envolvimento com o público e a formação de vínculos com outras pessoas em cada região para garantir que o maior número de setores fosse representado em cada sessão de cenário possível. Em algumas regiões, essas ligações já existiam, noutras regiões estas precisavam ser estabelecidas. Todo este processo foi realizado com o apoio da Universidade de Manchester e algumas regiões parceiras.

Se essas regiões estiverem a desempenhar o seu papel na redução mundial de concentrações atmosféricas de emissões de GEE, então estas devem reduzir as suas emissões a curto, médio e longo prazo. Se estas regiões acreditam na ciência das alterações climáticas, em seguida, a meta de redução da emissão deve ser considerada ou referidas como, "necessária" em vez de 'otimista', 'ambicioso' ou 'opcional' para as regiões.

No relatório EUCO2 80/50 não há 'bons' ou 'maus' resultados. Da mesma maneira que um inventário de emissões mostra como a região é, ou era, em termos das suas emissões, os cenários apresentados neste documento são simbólicos das discussões que tiveram lugar em cada um dos cenários. O principal objetivo do projeto EUCO2 80/50 é aumentar a compreensão de formas de mitigação das alterações climáticas em cada um das regiões parceiras e de transferir esse conhecimento na prática. O seu objetivo não é criticar os resultados ou as partes interessadas que estão envolvidas.

Os cenários apresentados neste tipo de relatório não devem ser vistos como a definição do caminho e políticas a seguir nas regiões, mas como fornecendo percepções em diferentes potenciais futuros que os formuladores de políticas podem procurar perceber. Os resultados dos cenários de redução de emissões apresentadas neste relatório baseiam-se em exercícios de planeamento de energia. Os resultados são portanto, um componente valioso no futuro das estratégias energéticas e a compreensão desses resultados ajudará as regiões, nações e instituições europeias a planear os seus sistemas energéticos futuros.

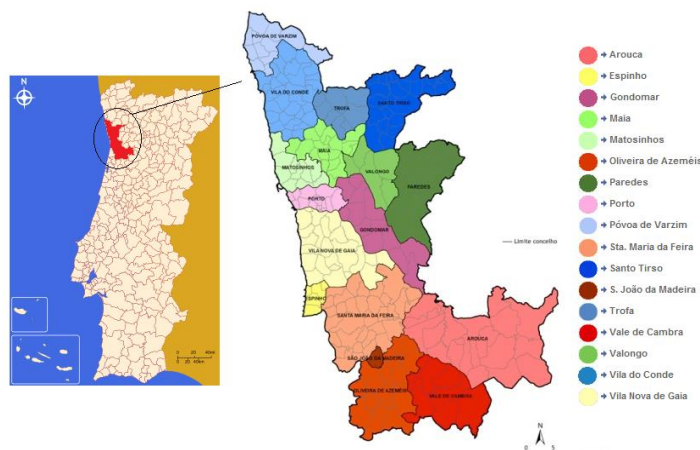
A Região Metropolitana de Hamburgo é a líder do projeto. A Universidade de Manchester é o único parceiro acadêmico e a General Electric é a patrocinadora exclusiva do EUCO2 80/50.

### 3.2. Caracterização Territorial e Demográfica do Caso de Estudo

Espinho, Gondomar, Maia, Matosinhos, Porto, Póvoa de Varzim, Valongo, Vila do Conde e Vila Nova de Gaia integravam a antiga Grande Área Metropolitana do Porto, tendo-se posteriormente juntado a este grupo os Municípios de Arouca, Santa Maria da Feira, S. João da Madeira, Trofa e Santo Tirso.

Em 1 de Setembro de 2009, passaram a integrar a Área Metropolitana do Porto (AMP) também os Municípios de Oliveira de Azeméis e de Vale de Cambra.

Em 30 de Setembro de 2013 foi integrado na AMP o Município de Paredes, ficando assim a AMP a ser constituída por 17 Municípios, conforme se representa na Figura 8.



**Figura 7 - Mapa de Portugal com localização da área metropolitana do Porto e respetivos municípios (área metropolitana do Porto, 2014)**

O reforço das suas capacidades organizacionais com o objetivo de captar a inovação e de atrair novas atividades é uma das apostas a que a Área Metropolitana do Porto atribui particular atenção e que pretende implementar em regime de parceria com os agentes económicos e sociais metropolitanos de modo a, pela conjugação de esforços, potenciar o dinamismo da sociedade civil. Neste âmbito, a EGI (*Energie Generation Industrie, Lda.*) é uma das empresas que presta, de forma integrada, um conjunto de serviços dedicados às energias alternativas e de apoio, principalmente às entidades públicas e privadas na qualificação ambiental, com recurso à valorização energética, proporcionando, assim, a estas entidades e clientes a solução que mais se adequa às necessidades específicas de controlo de custos com gestão ambiental e redução da fatura energética relacionada com o consumo de combustíveis, respetivamente. É conferida especial atenção à recolha de OAU's no sector

doméstico, atribuindo um papel de relevo aos municípios e estabelecendo objetivos concretos para a constituição de redes municipais de recolha seletiva. Esta orientação permite potenciar sinergias entre a recolha de OAU com as de outros fluxos de resíduos provenientes dos sectores doméstico e HORECA.

Atualmente, a recolha é feita maioritariamente por recurso a oleões nas grandes superfícies comerciais e em alguns locais resguardados (Juntas de Freguesia, coletividades, bombeiros, condomínios, escolas, entre outros), estrategicamente localizados e próximos de ecopontos com grande afluência, com capacidades unitárias variáveis. Esta recolha representa, no entanto, apenas 7% do total da quantidade de produção de OAU produzidos nos concelhos das regiões da AMP e Aveiro (AMA), onde a EGI atua.

A EGI possui 309 oleões distribuídos pelos referidos municípios e 151 compartimentos (equipamentos localizados em condomínios privados) distribuídos por Gondomar e Maia. Existem, ainda, 50 oleões distribuídos por vários estabelecimentos comerciais pertencentes ao grupo Sonae.

Relativamente ao número de habitantes e segundo os últimos dados referentes a 2013, o número de habitantes da AMP é de aproximadamente 1750000 habitantes, como mostra a Tabela 4.

No que diz respeito à área ocupada pelo conjunto dos municípios e segundo dados fornecidos pela pordata, estes municípios apresentam uma área de 2040 km<sup>2</sup>, estando repartidos pelas cidades indicadas na referida Tabela 4.

**Tabela 4 - População residente na AMP e correspondente área (Pordata, 2014)**

POPULAÇÃO RESIDENTE					Área (km <sup>2</sup> )
ANO	2010	2011	2012	2013	
<b>Arouca</b>	22505	22306	22117	21877	329
<b>Espinho</b>	31983	31628	31184	30674	21
<b>Gondomar</b>	168278	168266	16819	167771	132
<b>Maia</b>	134759	135634	135977	135971	83
<b>Matosinhos</b>	175412	175735	175595	175006	62
<b>Oliveira de Azeméis</b>	68925	68634	68377	67971	161
<b>Paredes</b>	86843	87004	87090	86948	157
<b>Porto</b>	23965	235554	230298	224894	41
<b>Póvoa de Varzim</b>	63579	63494	63393	63141	82
<b>Santa Maria da Feira</b>	139483	139706	140037	140052	216
<b>Santo Tirso</b>	71813	71532	71224	70737	137
<b>São João da Madeira</b>	2174	21736	21717	21655	8
<b>Trofa</b>	39015	39022	38927	38743	72
<b>Vale de Cambra</b>	23036	22839	22665	22439	147
<b>Valongo</b>	93632	94239	94731	95004	75
<b>Vila do Conde</b>	79411	79723	79836	79774	149
<b>Vila Nova de Gaia</b>	302313	302986	30329	302989	168
<b>TOTAL (habitantes)</b>	<b>1527126</b>	<b>1760038</b>	<b>1330316</b>	<b>1745646</b>	<b>2040</b>

### 3.3. Descrição e Análise do Ciclo de Vida do produto

#### 3.3.1. Enquadramento da análise do ciclo de vida

A avaliação da sustentabilidade (nos seus pilares ambiental, económico e social) dos processos de produção de bens e serviços é hoje uma necessidade, não essencialmente por razões de imagem, mas cada vez mais por necessidade de sobrevivência em economias mais competitivas. As metodologias de avaliação de sustentabilidade são atualmente instrumentos importantes no apoio à tomada de decisão em áreas como: inovação, regulamentação (industrial e ambiental), estratégias e políticas.

Uma das metodologias que maior maturidade atingiu é a avaliação de ciclo de vida (ACV), embora se reconheça que é um instrumento de avaliação voltado essencialmente para a componente ambiental. Para este efeito, encontram-se disponíveis ferramentas e bases de dados que permitem realizar a referida avaliação de uma forma cada vez mais abrangente e precisa.

### **3.3.2. Processo e descrição da análise do ciclo de vida**

Em 1994, a *International Organisation for Standardisation* (ISO) criou a Comissão Técnica ISO/TC 207 com vista à uniformização das metodologias de várias ferramentas estruturadas de gestão ambiental. No contexto da ACV resultou a família de normas ISO 14000: a EN ISO 14040: 1997, a EN ISO 14041: 1998, a EN ISO 14042: 2000 e a EN ISO 14043: 2000. Estas normas foram, no entanto, mais recentemente substituídas pela norma EN ISO 14040: 2006 (ISO, 2006a), sendo esta, por sua vez, complementada com os requisitos e linhas diretrizes da EN ISO 14044: 2006 (ISO, 2006b). Estas normas providenciam uma base estrutural metodológica para a aplicação da ACV, mas não constituem em si mesmas, um manual de aplicação concreta desta técnica.

A ACV é uma metodologia que permite compilar os fluxos mássicos e energéticos de entrada e saída, e avaliar os potenciais impactes ambientais associados a um produto/processo ao longo de todo o seu ciclo de vida. O termo “ciclo de vida” refere-se à maioria das atividades no decurso da vida do produto desde a extração e obtenção de matérias-primas, passando pela produção e fabrico de matérias e energia, pela sua utilização e até ao destino final. Esta ferramenta de estudo deve ser encarada como um instrumento de decisão da gestão ambiental, que permite às empresas/organizações compreender todo o ciclo de vida de um produto. Isto deverá permitir que os impactes ambientais sejam abordados de uma forma integrada ao longo de todo o ciclo de vida e não sejam simplesmente deslocados de uma parte do ciclo para outra.

Genericamente o objetivo da ACV é determinar as cargas ambientais associadas a um dado bem ou serviço, identificando e quantificando o uso de matérias-primas, consumos energéticos e emissões para o ambiente, com o intuito de determinar o seu impacto (incidência, carga) e avaliar e implementar medidas de melhoria ambiental. A Figura 9 ilustra os possíveis estágios de ciclo de vida que podem ser considerados numa ACV e as entradas/saídas tipicamente consideradas (Ferreira, 2004)



**Figura 8 - Estágios do ciclo de vida de um produto (Ferreira, 2004)**

A metodologia ACV tem numerosas aplicações, desde o desenvolvimento de produtos, passando pela rotulagem ecológica e regulação, até à definição de cenários de prioridade e de política ambiental.

Segundo a ISO 14040: 2006 (ISO, 2006a) e a ISO 14044: 2006 (ISO, 2006b), a operacionalização da metodologia de ACV consiste em quatro fases (descritas na Figura 10):

- Definição do objetivo e âmbito – deve ser feita de forma clara e consistente com a aplicação do estudo, sendo o âmbito estabelecido de modo a assegurar que a amplitude, a profundidade e o detalhe são compatíveis com o objetivo estabelecido;
- Análise de inventário do ciclo de vida – envolve procedimentos de recolha de dados e de cálculo para a quantificação das entradas e saídas relevantes do sistema em análise (fluxos de materiais, emissões de poluentes, etc.);

- Avaliação de impacto do ciclo de vida – envolve a transformação dos dados de inventário em efeitos ambientais potenciais (categorias de impacto);
- Interpretação – Consiste na fase final da ACV, onde são avaliados os resultados da análise de inventário e da avaliação de impacto, com uma compreensão clara das incertezas e suposições utilizadas para gerar os resultados.

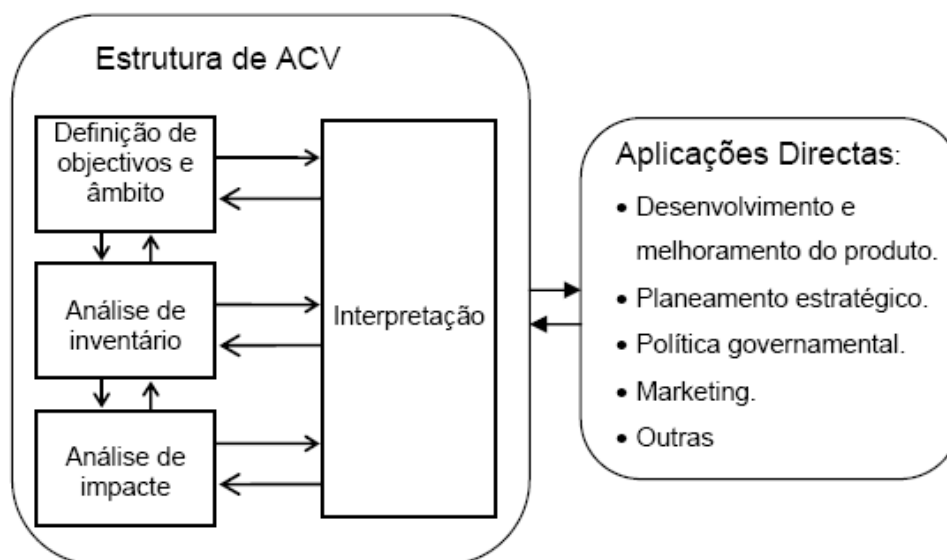


Figura 9 - Fases do desenvolvimento da metodologia de ACV (ISO, 2006a)

### 3.3.3. Limitações da análise do ciclo de vida (ACV)

A execução de um estudo de ACV envolve normalmente diversos recursos e revela-se uma tarefa demorada implicando a utilização de muito tempo para a sua realização (Ferreira, 2004). Deste modo, é fundamental um bom planeamento das operações e os recursos financeiros deverão ser balanceados com os benefícios previsíveis do estudo.

O estudo ACV não determina que os produtos ou processos têm melhor funcionamento ou envolvem mais custos, apenas permitem ter a noção dos impactos que estes têm no meio ambiente. Por isso, a informação desenvolvida num estudo ACV deve ser utilizada como uma componente de um processo de decisão que conta com outras componentes, como sejam, o custo e o desempenho (USEPA, 2001).

### 3.4. Processo ACV do Diesel e do Biodiesel

Os combustíveis líquidos, devido ao seu alto poder calorífico e suas características favoráveis no manuseamento, armazenamento e transporte, constituem formas nobres de energia de difícil substituição a curto prazo. Apesar dessa relativa supremacia dos combustíveis líquidos face a outras formas de energia, alguns problemas comprometem o seu desempenho, destacando-se os diversos problemas ambientais associados ao ciclo de vida dos combustíveis fósseis; a limitação das reservas mundiais de petróleo e a distribuição desigual da localização e propriedade das reservas existentes no globo.

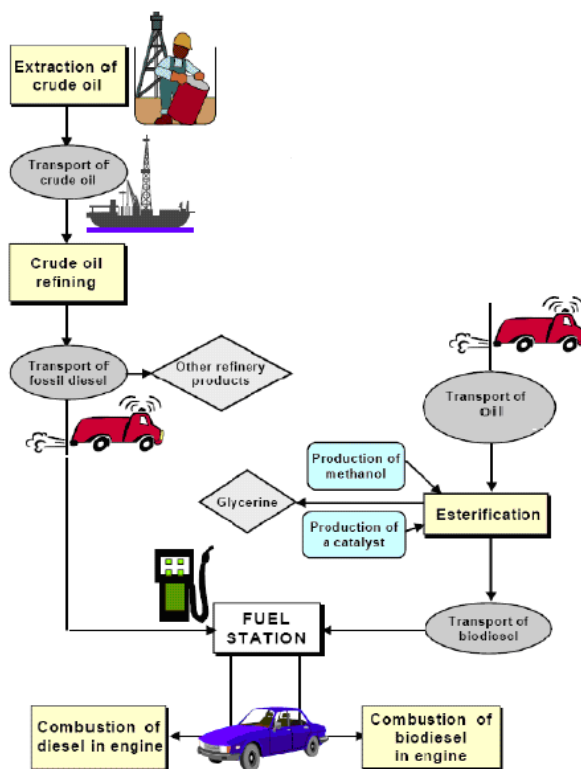
De entre as alternativas, numa transição de paradigma energético, destacam-se os biocombustíveis líquidos, nomeadamente o biodiesel.

Estudos ambientais recentes questionam esta associação direta dos biocombustíveis ao “ecologicamente correto” ou “ambientalmente amigável”. A discussão sobre sustentabilidade ecológica na produção e uso de um biocombustível deve considerar aspetos específicos, destacando-se entre eles: a análise de toda a cadeia de produção do biocombustível (cultivo, processamento, uso/conversão e destino dos resíduos), limites da capacidade de regeneração dos recursos naturais (solo, água, etc.), de tal modo que a taxa de utilização não supere a de renovação do recurso energético em análise e possíveis conflitos e competição no uso das matérias-primas e recursos naturais utilizados na produção do biocombustível, como por exemplo o conflito entre produção de alimentos *versus* produção de energia, questão esta, bastante debatida a nível mundial. De facto, atualmente verifica-se uma grande subida dos preços dos alimentos, não só no preço dos cereais, como também nos bens alimentares que de alguma forma, direta ou indiretamente, estão a eles associados, tais como rações para animais (e consequentemente a carne), pão, óleo, massas, cereais, farinhas e ovos. Esta questão repercute-se a nível social, uma vez que os bens de primeira necessidade tal como o pão apresentaram, em 2007, subidas de 8 a 10 % (Diário de Notícias, 2007).

Para analisar comparativamente os efeitos ambientais decorrentes da produção do diesel com a do biodiesel, vários estudos recorreram ao método de análise de ciclo de vida (ACV), facto pelo qual foi necessário uma breve explicação e descrição do método referido. Neste método, considera-se que o início de ciclo de vida de um produto ocorre quando os recursos para sua produção são extraídos da sua origem, e finaliza com a estimativa das emissões resultantes da sua utilização, bem como os resíduos decorrentes do final de vida do produto.

Tanto o gasóleo como o biodiesel provocam, ao longo de seus ciclos de vida (extração das matérias-primas, transporte, processamento, distribuição e uso final dos combustíveis), impactos ambientais em menor ou maior grau. Dentre os impactos podem-se destacar os de alcance local, como a emissão de partículas e outros poluentes prejudiciais à saúde humana, os de alcance regional, como a chuva ácida ou ainda os de alcance global, como o efeito de estufa (Lima *et al.*, 2007).

Na Figura 11 apresenta-se o fluxograma da ACV do gasóleo e do biodiesel produzido a partir de óleos alimentares usados (OAU, resíduos). É de salientar que, no fluxograma correspondente ao biodiesel de OAU, a primeira etapa corresponde ao transporte da matéria-prima (OAU). Não são consideradas as etapas associadas à produção da matéria-prima.



**Figura 10 - Fluxograma do Ciclo de vida do Diesel vs Biodiesel de OAU (Torres *et al.*, 2007)**

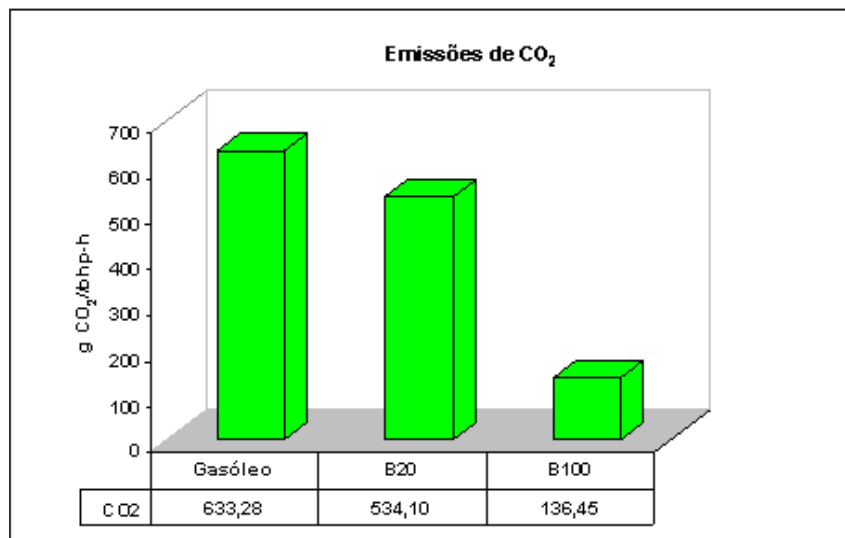
Num estudo desenvolvido pelo Departamento da Agricultura conjuntamente com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, foi elaborado o ciclo de vida do gasóleo e do biodiesel, bem como de uma mistura de 20 % de biodiesel no gasóleo, tecnicamente designado de biodiesel B20, tendo sido avaliados os níveis de emissões de CO<sub>2</sub>, ao longo do ciclo de vida para estas 3 formas de combustível.

O biodiesel considerado foi produzido a partir de óleo de soja já utilizado, pelo que apenas foi tido em conta o transporte do OAU para a unidade de produção do biodiesel; a conversão do OAU em biodiesel e o respetivo transporte até ao local de consumo para sua utilização num autocarro.

Relativamente ao ciclo de vida do gasóleo, foi considerado o processo de extração do petróleo e o respetivo transporte até à refinaria; a refinação do petróleo para produção do gasóleo; o transporte do gasóleo até ao local de consumo e sua utilização num motor de autocarro, com as mesmas características do utilizado no cenário anteriormente descrito.

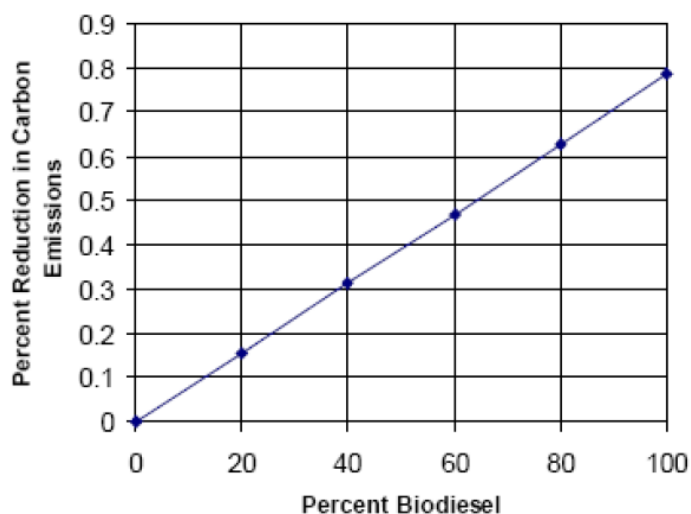
A unidade básica de energia considerada neste estudo é o *brake-horsepower-hour* (bhp-h). *Brake-horsepower* (bhp) é a medida da potência de um motor sem considerar as perdas de potência provocadas pelo gerador, diferencial, bomba de água e outros componentes auxiliares, tais como alternador, compressor AC, etc. O prefixo “brake” refere-se ao ponto onde a potência é medida: no eixo de saída do motor e através de um banco de ensaios (*test brake*).

Verifica-se uma redução de 15,66 % e de 78,45 % das emissões de CO<sub>2</sub> nos ciclos de vida do B20 e do B100, respetivamente, em comparação com o ciclo de vida do gasóleo de origem fóssil, conforme se pode observar na Figura 12



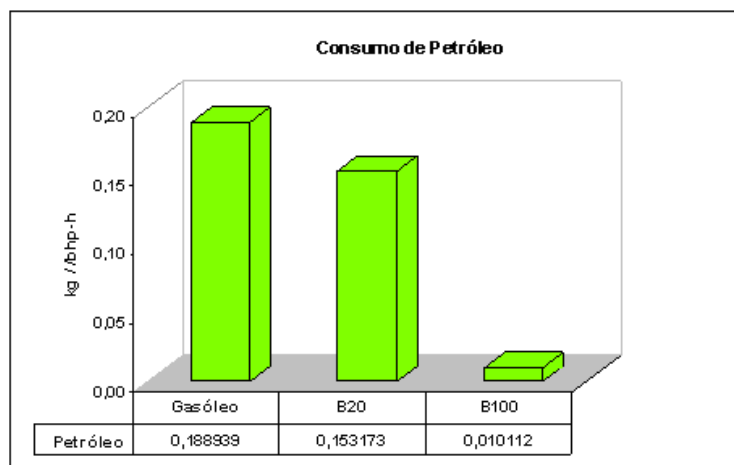
**Figura 11 - Nível de emissões de CO<sub>2</sub> no ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (Sheehan *et al.*, 1998)**

A percentagem de redução nas emissões de CO<sub>2</sub> associada ao aumento da percentagem de incorporação de biodiesel encontra-se representada na Figura 13.



**Figura 12 – Efeito da percentagem de incorporação de biodiesel na redução das emissões de CO<sub>2</sub> (Sheehan *et al.*, 1998)**

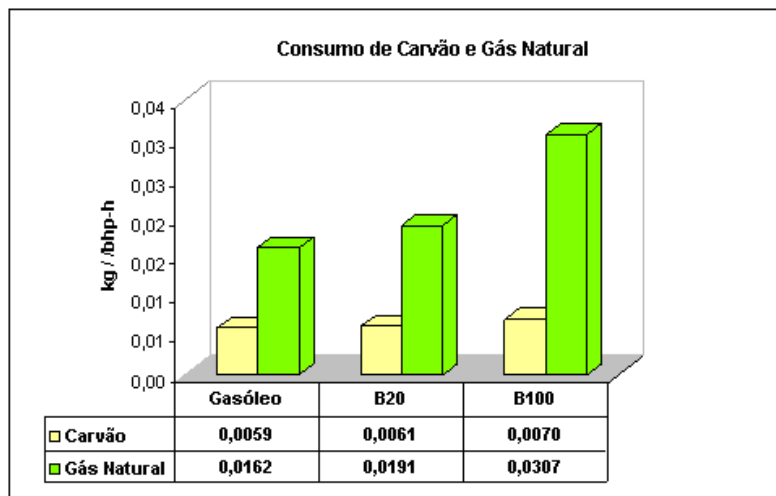
A fração de petróleo consumido na realização do processo de produção é dada pelo gráfico da Figura 14 sendo evidente uma redução significativa do consumo de petróleo associado ao biodiesel puro.



**Figura 13 - Consumo de petróleo no ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (Sheehan *et al.*, 1998)**

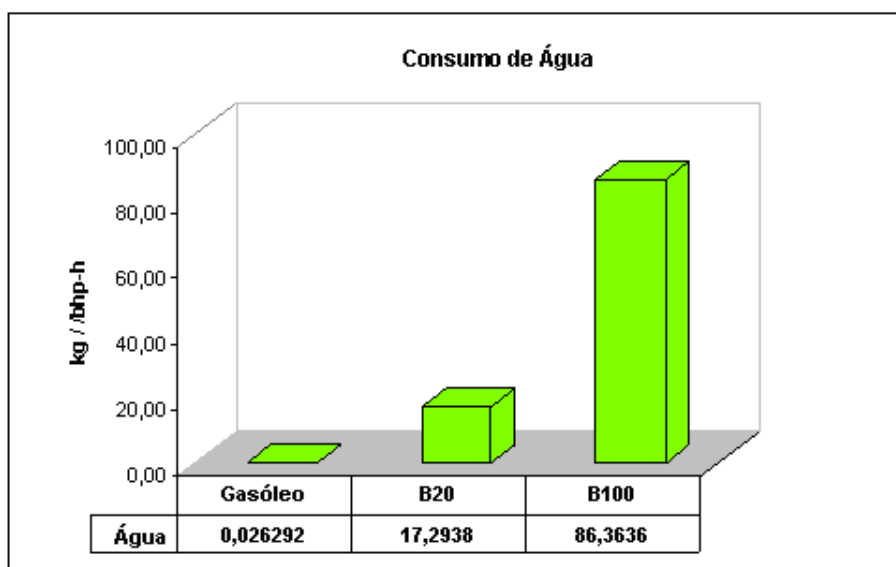
Relativamente ao consumo de carvão e gás natural, os valores obtidos na análise do ciclo de vida do diesel e do biodiesel nas formas B20 e B100 estão representados no gráfico da Figura 15. No caso destas fontes de energia a situação já é oposta à observada para o petróleo, sendo o consumo de carvão e gás natural associado à produção do biodiesel substancialmente

superior no caso do biodiesel mais puro. No entanto, os valores globais são muito inferiores aos verificados no caso do petróleo.



**Figura 14 - Consumo de carvão e gás natural no ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (Sheehan *et al.*, 1998)**

No que diz respeito ao consumo de água os valores apresentados neste estudo e representados na Figura 16 demonstram que existe um elevado consumo na produção de biodiesel em detrimento do diesel, o que é devido ao processo produtivo das matérias-primas e ao processo de purificação do biodiesel. De salientar ainda que quanto maior a incorporação de biodiesel no diesel maior será o consumo de água no processo.



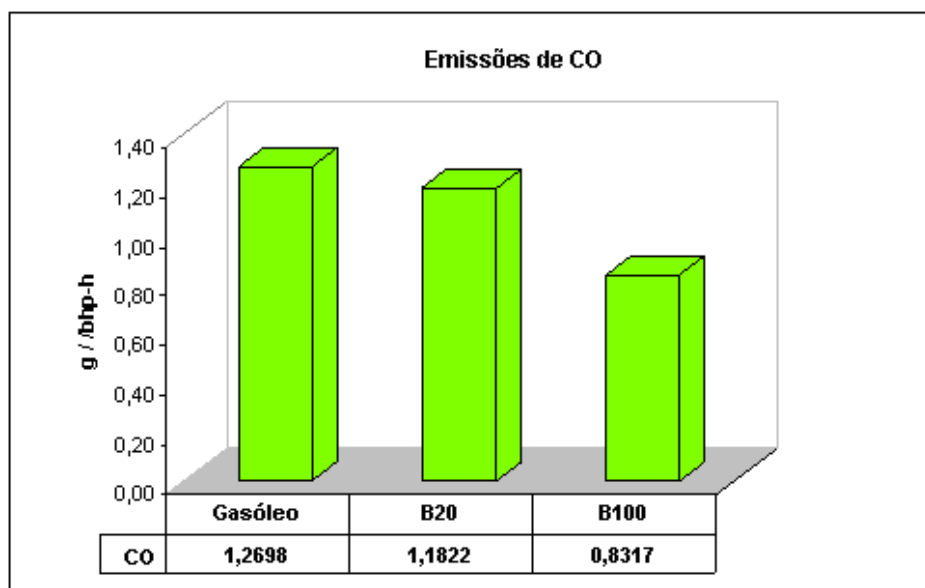
**Figura 15 - Consumo de água no ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (Sheehan *et al.*, 1998)**

A Tabela 5 quantifica as emissões gasosas durante o Ciclo de Vida do gasóleo, do biodiesel B20 e B100:

**Tabela 5 - Emissões gasosas durante o ciclo de vida do gasóleo, do biodiesel B20 e B100**  
(Sheehan *et al.*, 1998)

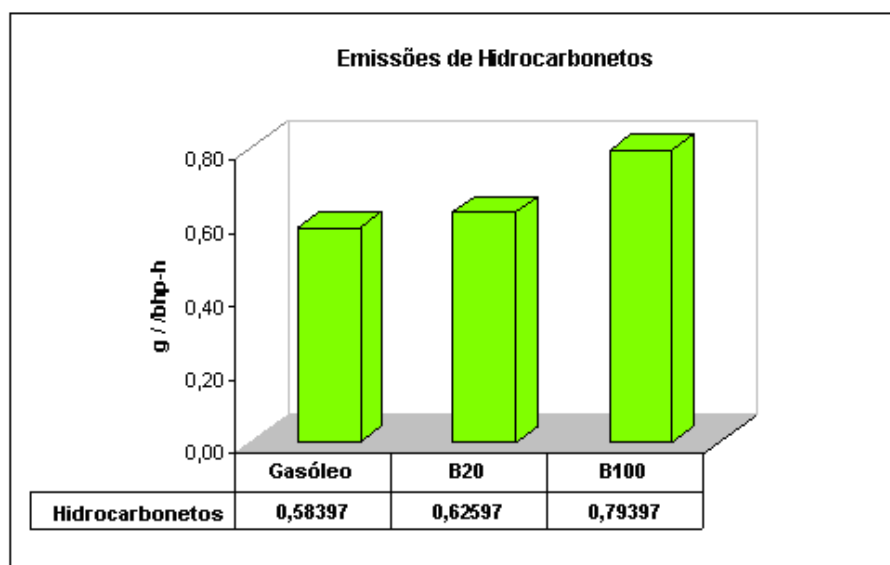
<b>Poluente</b>	<b>Gasóleo</b>	<b>B20</b>	<b>B100</b>
<b>CH4</b>	0,202839	0,201795	0,197616
<b>NOx</b>	5,00856	5,1423	5,67728
<b>CO</b>	1,26981	1,18219	0,831723
<b>NMHC</b>	0,131467	0,194075	0,44451
<b>Hidrocarbonetos</b>	0,249053	0,229605	0,151814
<b>Benzeno</b>	4,24E-05	3,43E-05	1,84E-06
<b>Formaldeído</b>	0,000568	0,000459	2,48E-05
<b>PM10</b>	0,084094	0,076589	0,046572
<b>Partículas</b>	0,130281	0,123891	0,098329
<b>SOx</b>	0,926335	0,911458	0,851949
<b>HCl</b>	0,003164	0,00325	0,003593
<b>HF</b>	0,000396	0,000383	0,000334
<b>NH3</b>	3,15E-08	0,014694	0,073471

No que concerne às emissões de monóxido de carbono (CO), denota-se uma diminuição significativa favorável ao biodiesel, conforme demonstrado na Figura 16.



**Figura 16 - Emissões de CO, para o ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (John sheehan *et al.*, Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus, 1998)**

Quanto à formação de hidrocarbonetos nota-se um ligeiro aumento no caso do biodiesel, como atesta a Figura 17.



**Figura 17 - Emissões de hidrocarbonetos nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100 (Sheehan *et al.*, 1998)**

Relativamente às emissões de SO<sub>x</sub> no ciclo de vida do diesel e do biodiesel B20 e B100, nota-se que existe um ligeiro decréscimo dessas emissões do diesel para o biodiesel e

verificamos que quanto maior a incorporação de biodiesel no diesel menor é o valor dessas emissões, o que é atestado pela Figura 18.

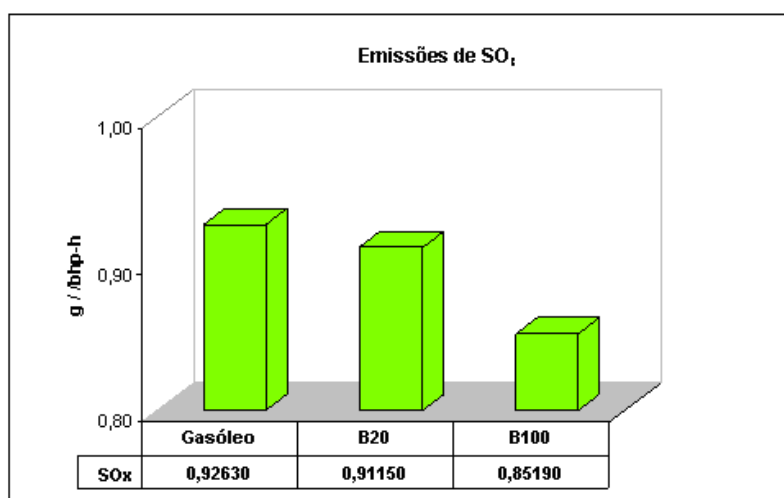


Figura 18 - Emissões de SOx nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100 (Sheehan *et al.*, 1998)

Relativamente às emissões de NOx, estas claramente são superiores às emissões provocadas pela utilização do diesel, como verificamos na Figura 19.

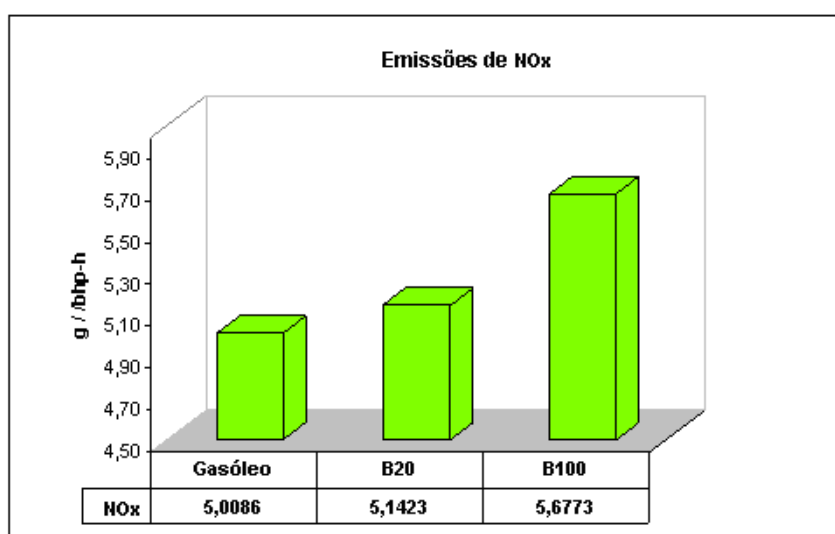
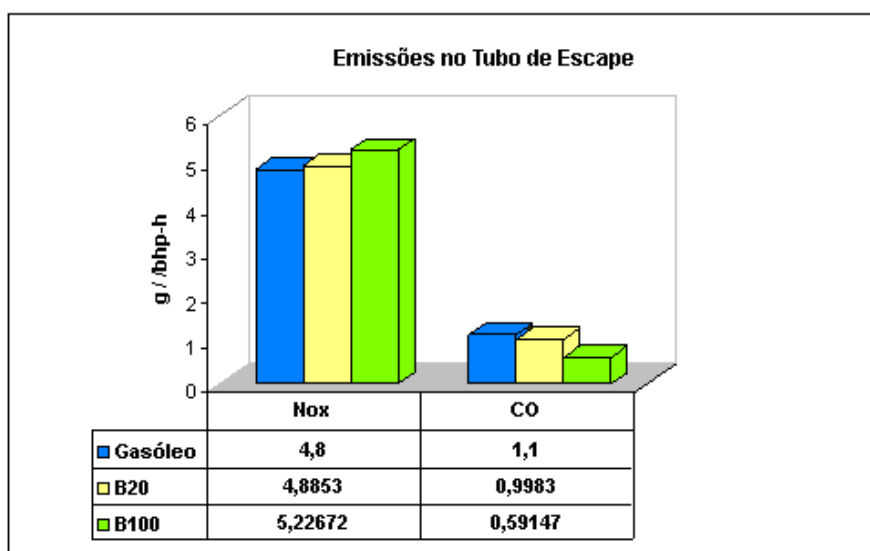


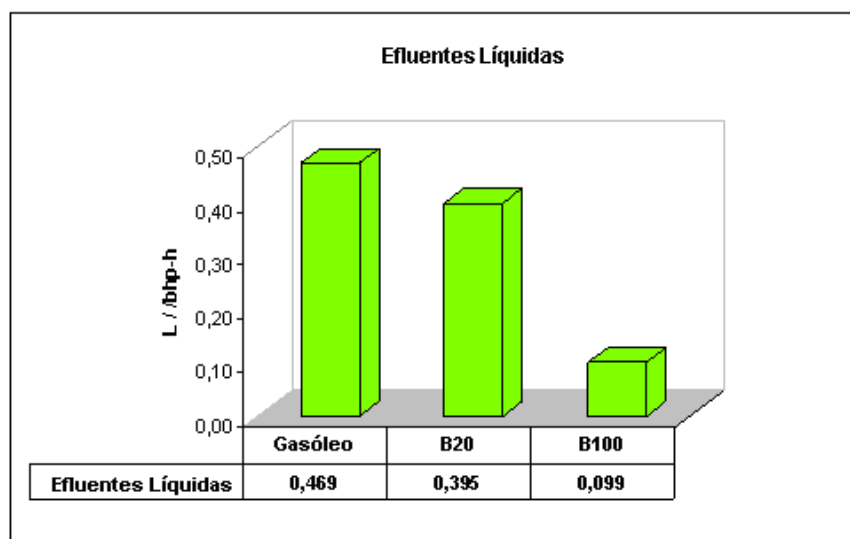
Figura 19 - Emissões de NOx nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100 (Sheehan *et al.*, 1998)

No que diz respeito às emissões libertadas pelos escapes, mais concretamente o NO<sub>x</sub> e CO, observamos através da Figura 20 que as emissões de NO<sub>x</sub> são significativamente superiores, já as emissões de CO são muito inferiores para o biodiesel.



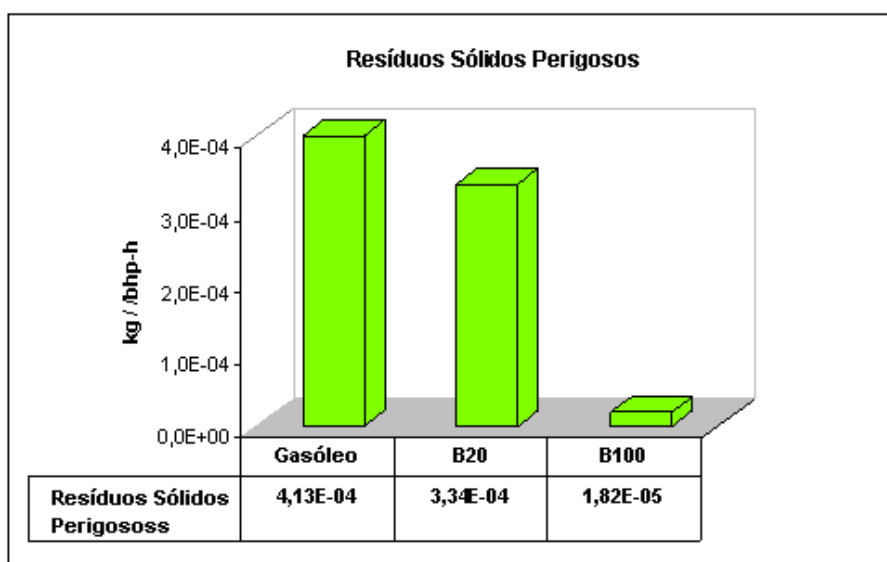
**Figura 20 - Emissões produzidas no tubo de escape, pelo gasóleo, B20 e B100 (Sheehan *et al.*, 1998)**

No que diz respeito aos efluentes líquidos, verificamos que no caso do biodiesel são quase residuais, como revela a análise da Figura 21.



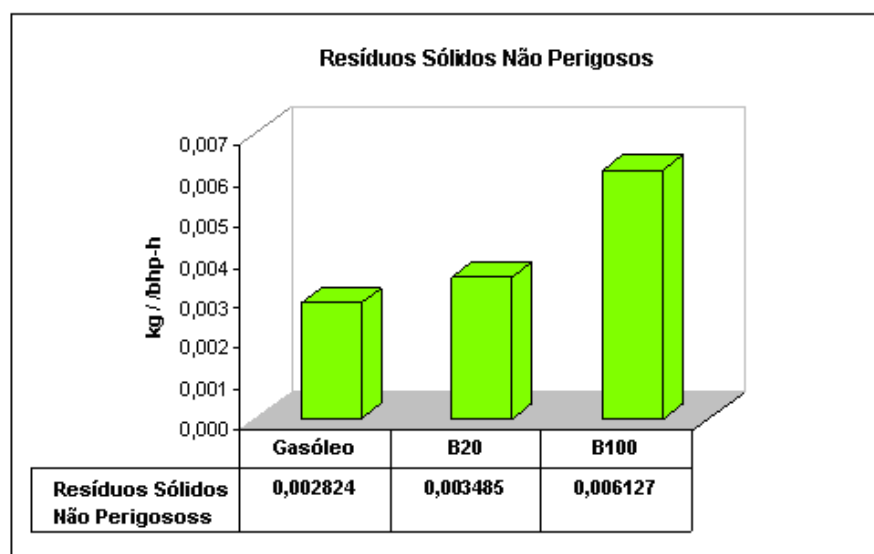
**Figura 21 - Efluentes líquidos produzidos durante o ciclo de vida do gasóleo, B20 e B100 (Sheehan *et al.*, 1998)**

Os resíduos sólidos perigosos gerados ao longo do ciclo de vida destes combustíveis, tal como os efluentes, também apresentam valores residuais para o caso do biodiesel como demonstra a Figura 22:



**Figura 22 - Resíduos sólidos perigosos produzidos nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100**  
(Sheehan *et al.*, 1998)

No que concerne à emissão de resíduos sólidos não perigosos, a Figura 23 mostra que no caso do biodiesel são mais expressivos do que no caso do diesel.



**Figura 23 - Resíduos sólidos não perigosos produzidos nos ciclos de vida do gasóleo, B20 e B100**  
(Sheehan *et al.*, 1998)

Nocker *et al.* (1998) verificaram que o biodiesel é ambientalmente mais favorável, nomeadamente em termos de emissões de CO<sub>2</sub> e de outras emissões gasosas nocivas para a saúde e meio ambiente (excepto NO<sub>x</sub>, que apresenta um valor de emissões mais elevado em relação ao gasóleo).

Relativamente ao consumo de água, esta apresenta maiores valores na ACV do biodiesel do que na ACV do gasóleo. No entanto, quando o biodiesel é produzido a partir de OAU, a etapa responsável pelo consumo de água, não é considerada, visto que o óleo usado constitui um resíduo. Desta forma, o impacto ambiental torna-se à partida bastante favorável, visto que se produz energia a partir de um resíduo cujo destino, neste momento, não está definido, acabando por ser descartado nas águas, contaminando-as. Lima e Neto, (2007), referem que os resultados da comparação da emissão de gases de efeito estufa indicam que o biodiesel produzido a partir de OAU`s apresenta um nível de emissões menor que o diesel (cerca de 3,5 vezes).

Neste cenário, o biodiesel produzido a partir de OAU apresentou um nível de emissão menor (cerca de 19,4 vezes comparativamente ao diesel). A maior contribuição na emissão dos gases está na cadeia de produção do metanol, devido à sua origem fóssil (Lima e Neto, 2007; Almeida Neto, 2006; no entanto, o CO<sub>2</sub> libertado na cadeia de vida do etanol é de origem fotossintética. O CO<sub>2</sub> emitido pelas matérias-primas óleo de soja e óleos residuais de fritura também é de origem fotossintética enquanto que o diesel, que é de origem fóssil, emite CO<sub>2</sub> que contribui para o aquecimento global (Lima e Neto, 2007).

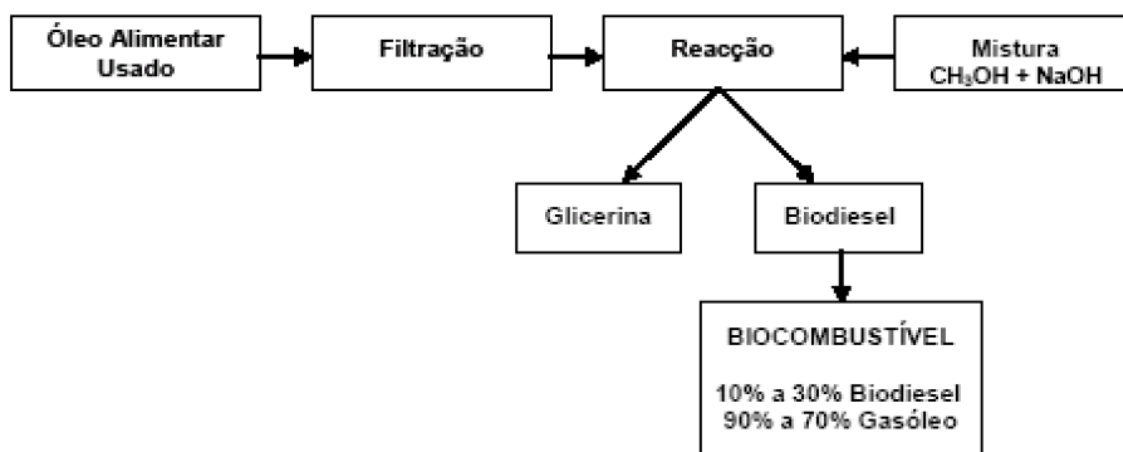
No caso dos gases precursores das chuvas ácidas, a emissão média do diesel foi maior e está relacionada com os teores médios de enxofre superiores do diesel. No estudo do ciclo de vida completo, o biodiesel apresenta um nível médio de emissões (kg/MJ) de gases de efeito de estufa, menor do que o diesel de petróleo. No caso dos gases da chuva ácida os valores apresentam-se favoráveis ao biodiesel (Almeida Neto, 2006).

### **3.5. Caracterização do potencial e avaliação da sustentabilidade de produção de biodiesel a partir de OAU em Portugal**

O Plano de Valorização de OAU em Portugal foi desenvolvido para a recolha e valorização energética deste fluxo de resíduos na produção de biodiesel para autoconsumo nos transportes municipais. Trata-se de uma vertente relevante da valorização energética destes resíduos que poderá, se bem gerida, ter importantes benefícios económicos, sendo também uma promissora articulação entre a política ambiental e energética.

Até há poucos anos os Óleos Alimentares Usados (OAU), em Portugal eram lançados no esgoto ou colocados no lixo, provocando a poluição das águas e dos solos.

O óleo alimentar usado é recolhido em escolas, lares, grandes superfícies comerciais e industriais, nos oleões de rua, entre outros locais. Na via pública os oleões instalados têm 220 litros de capacidade. A recolha do OAU é concessionada, por concurso, a uma empresa da especialidade. Após a recolha, o OAU é enviado para processamento numa unidade licenciada para o efeito, de onde é produzido o biodiesel que é depois misturado com gasóleo ou vendido no seu estado puro (B100). Em termos genéricos, a solução técnica adotada baseia-se na transformação dos óleos alimentares usados em biodiesel, através do processo químico de transesterificação (Figura 25), e utilização para consumo por algumas frotas nacionais e municipais (APA; 2010).



**Figura 24 - Esquema simplificado do processo FAME, utilizado para produzir o biodiesel a partir de OAU (APA; 2010).**

No consumo energético do sector dos transportes, os biocombustíveis são a principal alternativa tecnológica para evitar que os veículos motorizados utilizem hidrocarbonetos fósseis como combustível para os motores de combustão interna, sem provocar um alto custo pela migração para o novo paradigma.

Os veículos elétricos podem, no futuro, vir a captar uma parcela significativa da frota urbana, mas para a mobilidade interurbana os veículos elétricos não parecem ser ainda uma alternativa viável, mesmo no médio prazo.

O custo da matéria-prima é um fator importante na viabilidade económica da produção de biodiesel. O preço do óleo de cozinha usado é 2,5 a 3,5 vezes mais barato do que os óleos vegetais virgens, portanto, pode reduzir-se significativamente o custo total de fabrico de biodiesel (Demirbas, 2010).

O biodiesel obtido a partir do processo de transesterificação apresenta propriedades semelhantes às propriedades do gasóleo, tal como se verifica na Tabela 6.

**Tabela 6 - Características do gasóleo e do biodiesel de óleo alimentar usado (Almeida Neto *et al.*, 2003)**

CARACTERÍSTICAS	GASÓLEO	BIODIESEL
Densidade a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	0,849	0,888
Ponto inicial de destilação (°C)	189	307
10%	220	319
20%	234	328
50%	263	333
70%	286	335
80%	299	337
90%	317	340
Ponto final de destilação (°C)	349	342
Aromáticos (% v/v)	31,5	ND
Carbono (%)	86,0	77,4
Hidrogénio (%)	13,4	12,0
Oxigénio (%)	0,0	11,2
Enxofre (%)	0,3	0,03
Índice de cetano	46,2	50,8
Valor calórico (MJ/kg)	42,30	37,50

Tendo em conta a evolução que se tem vindo a verificar no sector dos resíduos e sobretudo no que diz respeito à implementação de políticas no sentido de estimular a prossecução de energias alternativas, nomeadamente de biodiesel, foi promovido um estudo técnico-económico do ciclo de vida dos óleos alimentares tendo como principal objetivo a sustentação da viabilidade de um Sistema de Gestão de carácter vinculativo.

Com base nas conclusões deste estudo foi preparada a legislação específica com vista à regulação do fluxo de óleos alimentares usados e responsabilização dos intervenientes no respetivo ciclo de vida.

### **3.5.1. Legislação aplicável à recolha de OAU**

O Decreto-Lei n.º 267/2009, de 29 de Setembro, que entrou em vigor a 1 de Novembro de 2009, estabelece o regime jurídico da gestão de OAU, produzidos pelos sectores industrial, HORECA e doméstico, excluindo-se do âmbito da sua aplicação os resíduos da utilização das gorduras alimentares animais e vegetais, das margarinas e dos cremes para barrar e do azeite definidos nos termos do Decreto-Lei n.º 32/94, de 5 de Fevereiro, e do Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho (Agência Portuguesa do ambiente - APA; 2010).

O Decreto-Lei 267/2009 cria um conjunto de normas que visam quer a implementação de circuitos de recolha seletiva, o seu correto transporte, tratamento e valorização, por operadores devidamente licenciados para o efeito, quer a rastreabilidade e quantificação de OAU. É conferido especial enfoque à recolha de OAU no sector doméstico, atribuindo um papel de relevo aos municípios e estabelecendo objetivos concretos para a constituição de redes municipais de recolha seletiva.

Esta orientação permite potenciar sinergias entre a recolha de OAU e a de outros fluxos de resíduos provenientes dos sectores domésticos e HORECA.

Pese embora a importante intervenção dos municípios, o regime jurídico em causa assenta na co-responsabilização e no envolvimento de todos os intervenientes no ciclo de vida dos óleos alimentares, como é o caso dos consumidores, dos produtores de óleos alimentares, dos operadores da distribuição, dos produtores de OAU e dos operadores de gestão.

Segundo a agência portuguesa do ambiente, Os municípios são os responsáveis pela recolha dos OAU no caso de se tratar de resíduos urbanos cuja produção diária não exceda 1100 L por produtor, ou as entidades às quais estes tenham transmitido a responsabilidade pela gestão dos OAU devem promover e gerir redes de recolha seletiva municipal de oleões.

Os produtores de OAU do sector HORECA são responsáveis pelo encaminhamento para um dos seguintes destinos:

- Operador de gestão de resíduos devidamente licenciado, sem custos para o produtor ou detentor;
- Município respetivo, através dos pontos de recolha previamente indicados pelo mesmo.

Segundo a agência portuguesa do ambiente, o município ou o operador de gestão de resíduos que assegura o encaminhamento dos respetivos OAU emite um certificado de OAU aos estabelecimentos do sector HORECA ou do sector industrial, com validade máxima de um ano. O modelo do certificado consta no anexo ao Decreto-Lei e deve conter os seguintes dados: a entidade que emite o certificado de recolha de OAU, o tipo de estabelecimento, a data de emissão do certificado, a validade e a assinatura do operador de recolha ou do responsável pelo município.

Ainda segundo este organismo, em Portugal, os operadores envolvidos no ciclo de vida dos óleos alimentares são co-responsáveis, na medida da respetiva intervenção, pela promoção de ações de sensibilização e de informação do público sobre boas práticas de gestão dos OAU e sobre os potenciais impactes negativos para a saúde e para o ambiente decorrentes da sua gestão inadequada.

Como já foi referido anteriormente, os OAU vieram contribuir para a política de gestão e valorização dos resíduos, tendo como mais-valia a melhoria da qualidade do ar dos centros urbanos e a redução da fatura energética do município. Esta gestão está também abrangida por legislação própria que define limites e obrigações por parte dos municípios envolvidos.

A nível nacional, à exceção de iniciativas isoladas e pontuais, os dados conhecidos ao nível das captações de OAU são normalmente apresentados de uma forma global, abrangendo os vários sectores de produção, designadamente o Doméstico e o HORECA, visto que o Industrial é muito pouco representativo no universo de produção de OAU (em média, menos de 1% do total).

### **3.5.2. Divisão por setores na recolha de OAU**

#### **Sector doméstico**

Apesar de os primeiros estudos integrados sobre a temática dos OAU a nível nacional, serem ainda relativamente recentes para podermos apontar valores com um grau de fidedignidade rigoroso, existem no entanto, algumas estimativas de estudos pontuais publicados ou valores parciais aferidos pelas entidades e associações envolvidas na gestão deste fluxo de resíduo.

Segundo estimativas avançadas pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e reportadas ao ano de 2010 a produção estimada de óleos alimentares usados em Portugal é da ordem de 43000 a 65000 toneladas por ano, das quais cerca de 62 % são geradas no sector doméstico, 37 % no sector da hotelaria e restauração (HORECA) e uma fração residual na indústria alimentar.

#### **Sector HORECA**

Relativamente ao potencial de produção de OAU para além do sector Doméstico, destaca-se o já referenciado canal HORECA a par com algumas entidades (escolas e outras com confeção alimentar) e sectores empresariais (fábricas de batatas fritas, etc.) que, pela sua natureza ou área de atuação acabam também por produzir OAU, em quantidades muitas vezes nada desprezáveis, mas residuais comparadas com o setor doméstico e setor HORECA.

### **3.5.3. Rede de recolha atual de OAU's para o caso de estudo**

A operação da recolha do óleo alimentar usado (OAU) manifesta-se de extrema importância por se tratar de um resíduo causador de inúmeros problemas ambientais e pelo facto de ser a matéria-prima de base para a produção de biodiesel na EGI. Decorrente de uma aposta na atribuição de uma qualidade de vida aos munícipes, através da gestão de recolha seletiva de OAU, a EGI e as autarquias empenharam-se no desenvolvimento de uma rede de recolha de OAU que abrangesse o sector doméstico e o sector empresarial, no sentido de proporcionar um correto destino e reaproveitamento, na:

**Zona 1:** Região do Grande Porto - Arouca, Espinho, Gondomar, Trofa, Matosinhos, Maia, Oliveira de Azeméis, Porto, Póvoa de Varzim, Santa Maria da Feira, Santo Tirso, São João da Madeira, Vale de Cambra, Valongo e Vila do Conde e Vila Nova de Gaia;

**Zona 2:** Região de Aveiro e Baixo Vouga - Aveiro, Albergaria-a-Velha, Vagos, Ílhavo, Murtosa, Estarreja, Ovar, Sever do Vouga, Oliveira do Bairro, Anadia e Águeda;

**Zona 3:** Instituições de âmbito nacional (Sonae MC e Sonae Sierra).

Das várias opções de gestão de OAU, salienta-se a sua valorização energética, através da conversão em biocombustível, um combustível similar e alternativo ao gasóleo.

Assim seguidamente apresenta-se na Tabela 7 o resumo onde serão evidenciados a média mensal de quilómetros realizados englobando as três zonas, assim como o consumo médio das viaturas de recolha em litros, utilizando B100 ou seja, 100% biodiesel. Faremos distinção entre percurso de vistoria e percurso de recolha, uma vez que se trata de viaturas diferentes. As viagens realizadas serão sempre desde a unidade de transformação do biodiesel (EGI) – itinerário de zona - unidade de transformação do biodiesel (EGI).

Para efeitos de amostra consideramos o primeiro trimestre referente ao ano de 2013.

**Tabela 7 - Quilómetros e consumos mensais das viaturas associadas à recolha de OAU**

<b>SOMAS DAS DISTÂNCIAS MENSAIS E RESPECTIVOS CONSUMOS</b>					
<b>VEÍCULOS</b>		<b>TOTAIS PERCORRIDOS (km)</b>	<b>MÉDIA MENSAL PERCORRIDO COM BIOCMBUSTÍVEL B100 (l)</b>		<b>TOTAIS GASTO EM BIOCMBUSTÍVEL (l)</b>
<b>RECOLHA (km)</b>	<b>VISTORIA (km)</b>		<b>Consumo Veículo Recolha (l/Km)</b>	<b>Consumo Veículo de Vistoria (l/Km)</b>	
<b>1839</b>	<b>1671</b>	<b>≈ 3510</b>	<b>0,14</b>	<b>0,08</b>	<b>≈ 391</b>
			<b>257</b>	<b>134</b>	

A Tabela 8 representa as distâncias anuais percorridas e respetivos consumos pela frota da EGI no exercício das suas funções de recolha e verificação dos oleões:

Tabela 8 - Quilómetros e consumos anuais das viaturas associadas à recolha de OAU

SOMAS DAS DISTÂNCIAS ANUAIS E RESPECTIVOS CONSUMOS					
VEÍCULOS		TOTAIS PERCORRIDOS (km)	MÉDIA ANUAL PERCORRIDO COM BIODIESEL B100 (l)		TOTAIS GASTO EM BIODIESEL (l)
RECOLHA (km)	VISTORIA (km)		Consumo Veículo Recolha (l/Km)	Consumo Veículo de Vistoria (l/Km)	
22069	20050	≈ 42120	0,14	0,08	≈ 4694
			3090	1604	

Através da análise da Tabela 8 verifica-se que o veículo de vistoria embora percorra quase os mesmos quilómetros anuais, gasta quase menos metade do que o veículo de recolha. Estes dados serão fundamentais para fazer o estudo energético e ambiental da substituição do biodiesel B100 por diesel com diferentes incorporações de biodiesel, retratado no próximo capítulo.



# 4. ANÁLISE ENERGÉTICA E AMBIENTAL DA UTILIZAÇÃO DE BIODIESEL VS. GASÓLEO NA FROTA DA EGI

## **4.1. Caracterização da frota em estudo e determinação do consumo estimado de Biodiesel a partir do dispêndio atual de Gasóleo**

Atualmente a frota da EGI é constituída por dois veículos, sendo um ligeiro, destinado às operações de vistoria, e outro pesado de mercadorias, destinado às operações de recolha, ambos movidos a biodiesel B100.

Tomando como referência o ano de 2013 para análise do consumo da frota da EGI, verificou-se que o consumo anual, em litros de biodiesel B100, do veículo de recolha foi de 3090 litros e o consumo do veículo de vistoria foi de 1604 litros, também de biodiesel B100, podendo-

se aferir que o consumo anual da frota da EGI rondará cerca de 4700 litros de biodiesel B100.

No entanto, tendo em conta que existem significativas diferenças de Poder Calorífico quer no gasóleo, quer entre as próprias misturas resultantes da incorporação de diferentes percentagens de biodiesel no diesel, a determinação das hipotéticas variações de consumo devem ser analisadas através do seu balanço energético.

Desta forma, partindo-se dos atuais consumos anuais de biodiesel conhecidos da frota da em estudo (4700 litros), onde cerca de 3090 litros são consumidos pela viatura de recolha e 1604 são consumidos pela viatura de vistoria e considerando também a correspondente distância anual percorrida (42120 km), sendo 22069 km efetuados pela viatura de recolha e 20050 pela viatura de vistoria, obteve-se o valor de consumo de combustível da viatura de recolha de 14,0 l/100km e obteve-se também o valor de consumo de combustível da viatura de vistoria de 8,0 l/100km, respetivamente.

Assim podemos aferir o consumo energético relativamente ao biodiesel B100 (combustível utilizado nas viaturas), usando a fórmula da Eq. 4.1 e sabendo o poder calorífico dos respetivos combustíveis:

$$\text{Consumo } \left[ \frac{l}{100} \right] \text{ km frota} \times \text{densidade combustível } \left[ \frac{kg}{l} \right] \times \text{Poder Calorífico combustível} =$$
$$\text{Consumo } \left[ \frac{MJ}{100} \text{ km} \right] \text{ combustível} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

No caso da viatura de vistoria usando o combustível biodiesel B100 teremos um consumo energético de 8,0 l/100 km x 0,876 kg/l (20 °C) x 37,2 MJ/kg ≈ 260 MJ/100 km

Para a viatura de recolha usando o combustível biodiesel B100 teremos um consumo energético de 14,0 l/100 km x 0,876 kg/l (20 °C) x 37,2 MJ/kg ≈ 456 MJ/100 km

Em relação às misturas de biodiesel analisadas, assumindo-se que as eficiências do processo de combustão são semelhantes, o método utilizado para determinar o novo consumo foi aplicado partindo do princípio que a energia consumida para percorrer os mesmos 100 km tinha de ser idêntica à utilizada com outro tipo de combustível, ou seja, combustível diesel (o veículo tem de percorrer a mesma distância com outro tipo de combustível).

Assim, partindo do consumo em MJ/100 km, é possível, tendo em conta a fórmula anterior, determinar o novo consumo médio (l/100 km), com base nos respetivos valores de Poder Calorífico (PC) e densidades de cada tipo de mistura (Diesel, Biodiesel B20 e B50) previamente obtidos (Milán *et al.*, 2010) e transcritos na tabela seguinte:

**Tabela 9 - Densidade e poder calorífico do biocombustível e suas misturas**

<b>COMBUSTÍVEL</b>	<b>DENSIDADE (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>PCI - PODER CALORIFICO INFERIOR (MJ/kg)</b>
<b>Diesel</b>	850	43,30
<b>Biodiesel B20</b>	855	42,06
<b>Biodiesel B50</b>	863	40,25
<b>Biodiesel B100</b>	876	37,20

Sabendo que as viaturas em análise percorrem os itinerários com o combustível biodiesel B100 e tendo em conta que é necessário fornecer à viatura de vistoria a energia de 261 MJ/100 km e à viatura de recolha 456 MJ/100 km, determinaremos em seguida os consumos das respetivas viaturas quando estas percorrem os mesmos quilómetros com diferentes incorporações de biodiesel (B20 e B50) e também com o combustível diesel.

Assim para o combustível diesel na viatura de vistoria teremos um consumo de combustível de: Consumo de combustível =  $260 \text{ MJ}/100 \text{ km} / (0,850 \text{ (20 }^\circ\text{C)} \times 43,3 \text{ MJ/kg})$ .

Aferimos então um consumo de combustível diesel para a viatura de vistoria de 7,06 l/100 km, ou seja, verifica-se uma diminuição de sensivelmente 1 litro por cada 100 km quando este veículo consome combustível diesel.

Para o combustível diesel na viatura de recolha teremos um consumo de combustível de: Consumo de combustível =  $456 \text{ MJ}/100 \text{ km} / (0,850 \text{ l}/100 \text{ km (20 }^\circ\text{C)} \times 43,3 \text{ MJ/kg})$ .

Estimamos então um consumo de combustível diesel para a viatura de recolha de 12,39 l/100 km, ou seja verifica-se uma diminuição do consumo de diesel de sensivelmente 1,60 litros por cada 100 km.

Para o biocombustível biodiesel B20 na viatura de vistoria teremos um consumo de combustível de: Consumo de combustível =  $260 \text{ MJ}/100 \text{ km} / (0,855 \text{ kg/l (20 }^\circ\text{C)} \times 42,06 \text{ MJ/kg})$ .

Teremos então um consumo de combustível B20 para a viatura de vistoria de 7,23 litros, ou seja verifica-se uma diminuição de sensivelmente 0,77 litros por cada 100km, relativamente ao combustível usado atualmente.

Para o biocombustível biodiesel B20 na viatura de recolha teremos um consumo de combustível de: Consumo de combustível =  $456 \text{ MJ}/100 \text{ km} / (0,855 \text{ kg/l } (20 \text{ }^\circ\text{C}) \times 42,06 \text{ MJ/kg})$ .

Teremos então um consumo de biocombustível B20 para a viatura de vistoria de 12,680 litros, ou seja verifica-se uma diminuição de sensivelmente 1,32 litros por cada 100 km, relativamente ao combustível usado atualmente.

Para o biocombustível biodiesel B50 na viatura de vistoria teremos um consumo de combustível de: Consumo de biocombustível =  $260 \text{ MJ}/100 \text{ km} / (0,863 (20 \text{ }^\circ\text{C}) \times 40,25 \text{ MJ/kg})$ .

Desta equação prevemos um consumo de biocombustível biodiesel B50 para a viatura de vistoria de 7,49 litros, ou seja verifica-se uma diminuição de sensivelmente 0,50 litros por cada 100 km, relativamente ao combustível usado atualmente.

Para o combustível biodiesel B50 na viatura de recolha teremos um consumo de combustível de: Consumo de biocombustível =  $456 \text{ MJ}/100 \text{ km} / (0,863 (20 \text{ }^\circ\text{C}) \times 40,25 \text{ MJ/kg})$ .

Teremos então um consumo de biocombustível B50 para a viatura de recolha de 13,13 litros, ou seja verifica-se uma diminuição de sensivelmente 0,87 litros por cada 100 km, relativamente ao combustível usado atualmente.

Seguidamente será apresentado na Tabela 13 os dados relativos à poupança em litros se o combustível utilizado não fosse o Biodiesel B100:

**Tabela 10 - Poupança em litros de combustível para diferentes incorporações de diesel**

COMBUSTÍVEL	CONSUMOS EM LITROS POR CADA 100 km			
	Viatura de Vistoria	Poupança em litros	Viatura de Recolha	Poupança em litros
Diesel	7,06	- 0,94	12,39	- 1,61
Biodiesel B20	7,23	- 0,77	12,68	- 1,32
Biodiesel B50	7,49	- 0,52	13,13	- 0,87
Biodiesel B100	8,00	0,00	14,00	0,00

Subsequentemente, multiplicando cada um dos anteriores fatores de consumo médios determinados (l/100 km) para cada mistura de biodiesel, calculou-se a partir do número de km efetuados pela frota municipal no ano anterior os respectivos consumos totais de biocombustíveis que seria necessário utilizar em cada caso (Tabela 11).

**Tabela 11 - Variação de consumos de Diesel versus Biodiesel**

	TIPO DE COMBUSTÍVEL UTILIZADO	CONSUMO MÉDIO (l/100 km)		COMBUSTÍVEL NECESSÁRIO EM LITROS (l) PARA PERCORRER 42120 km		DIMINUIÇÃO DA % DE CONSUMO DE COMBUSTÍVEL PARA DIFERENTES INCORPORAÇÕES DE BIODIESEL
		Viatura de recolha	Viatura de vistoria	22069 km viatura de recolha	20050 km viatura de vistoria	
<b>Real</b>	<b>Biodiesel B100</b>	14,00	8,00	3090	1604	
<b>Calculado</b>	<b>Biodiesel B50</b>	13,13	7,49	2898	1502	-6,22
	<b>Biodiesel B20</b>	12,68	7,23	2799	1450	-9,43
	<b>Diesel</b>	12,39	7,06	2734	1416	-11,5

Da Tabela 11 podemos concluir que a substituição do combustível atualmente utilizado na frota da EGI (biodiesel B100), pelo diesel implicaria uma diminuição do consumo de 356 litros na viatura de recolha e 188 litros na viatura de vistoria, ou seja um total de 544 litros por ano, mas a substituição pelo biodiesel B20 representaria um decréscimo de 291 litros para a viatura de recolha e 154 litros para a viatura de vistoria, o que implicaria uma poupança de 445 litros de combustível por ano. No caso do biodiesel B50 podemos concluir que a sua substituição do combustível atualmente utilizado na frota EGI, representa uma diminuição de 192 litros para a viatura de recolha e 102 litros para a viatura de vistoria, o que tornaria possível poupar 294 litros por ano.

No entanto, e por se tratar da empresa EGI um produtor de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, faz todo o sentido a utilização do biodiesel B100 como forma de promover o seu produto entre outros fatores.

#### **4.2. Avaliação ambiental das emissões de poluentes decorrentes da utilização de Biodiesel em detrimento do Gasóleo**

Partindo dos dados determinados através da análise energética descrita no ponto anterior e cruzando a dinâmica particular dos veículos da EGI com as características específicas quer dos diferentes combustíveis em consideração, quer dos principais poluentes atmosféricos resultantes da combustão promovida nos veículos, com maior impacte sobretudo ao nível

local (já referenciados anteriormente na secção 3.4 – Análise do ciclo de vida do diesel versus biodiesel), sobre o qual se debruça a presente análise, é possível estimar, caracterizar e comparar a magnitude das emissões atmosféricas decorrentes quer da utilização das diferentes misturas de biodiesel em análise, e também da atual fonte de combustível em utilização, o biodiesel B100.

#### 4.2.1. Método bottom-up

Para o cálculo das emissões dos poluentes, foi utilizado o método de *bottom-up* (Álvares Jr. e Linke, 2001), geralmente usado no cálculo de emissões associadas ao tráfego diário, designadamente à combustão dos diferentes combustíveis nos veículos, permitindo calcular as emissões resultantes a partir dos fatores de emissão de cada poluente, distância média percorrida e/ou combustível consumido.

A aplicação deste método prevê em primeira instância, a determinação do consumo energético associado à atividade móvel em estudo, neste caso a frota constituída por duas viaturas, e numa segunda fase considera a quantidade, em massa, de cada poluente emitido com base na distância média percorrida num determinado intervalo de tempo (Pian *et al.*, 2009).

Para o cálculo das massas de cada poluente emitido foi utilizada assim a equação Eq. 4.2:

$$\mathbf{Emissões}_i = \mathbf{FE}_{i\ ab} \times \mathbf{Atividade}_{abc} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde:

Emissões – emissão de um gás/poluente i;

FE<sub>i ab</sub> – Fator de emissão do gás/poluente i;

Atividade - quantidade de energia consumida ou distância percorrida por uma determinada atividade (abc) de uma fonte móvel;

i – Gás/poluente (CO, NO<sub>x</sub>, MP e HC);

a – tipo de combustível (diesel e biodiesel em diferentes %, D, B100, B20 e B5);

b – tipo de veículo;

c – controles de emissão.

Com base nos Fatores de Emissão (Siqueira *et al.*, 2007) específicos para cada poluente (CO, NOx, MP e HC) relativamente ao combustível em análise (diesel e biodiesel em diferentes %, ou seja, D, B20, B50 e B100), procedeu-se ao respetivo cálculo das correspondentes emissões mássicas de cada poluente expressos em Mg/ano (quilogramas por ano).

Para o efeito, a partir dos dados dos veículos relativos a um ano, foi determinado para cada caso, o consumo mássico de combustível (kg/ano), obtido a partir do produto dos consumos reais e estimados (m<sup>3</sup>/ano), respetivamente para o gasóleo e para os diferentes cenários de utilização de biodiesel anteriormente calculados (Tabela 12).

**Tabela 12 - Consumos de Biodiesel versus Gasóleo**

Tipo de Combustível Utilizado	COMBUSTÍVEL NECESSÁRIO EM METROS CUBICOS (m <sup>3</sup> ) PARA PERCORRER 42120 km POR ANO		DENSIDADE DO COMBUSTIVEL (kg/m <sup>3</sup> )	COMBUSTÍVEL NECESSÁRIO EM QUILOGRAMAS (kg) PARA PERCORRER 42120 km POR ANO	
	22069 km viatura de recolha (l/ano)	20050 km viatura de vistoria (l/ano)		22069 km viatura de recolha (kg/ano)	20050 km viatura de vistoria (kg/ano)
<b>Biodiesel B100</b>	3,090	1,604	876	2706,840	1405,104
<b>Biodiesel B50</b>	2,898	1,502	863	2500,974	1296,226
<b>Biodiesel B20</b>	2,799	1,450	855	2393,145	1239,750
<b>Diesel</b>	2,734	1,416	850	2323,900	1203,600

A partir do produto do Poder Calorífico Inferior (PCI) de cada combustível (kcal/kg), pelos referidos consumos mássicos calculados, procedeu-se à determinação da energia consumida (kcal/ano), que posteriormente se sujeitou a uma conversão de unidades (kWh/ano) tendo em conta a subsequente correlação direta com os respetivos Fatores de Emissão (FE) de cada poluente expressos em g/kWh.

**Tabela 13 - Energia consumida determinada através dos consumos mássicos e dos correspondentes poderes caloríficos dos diferentes biocombustíveis e do gasóleo**

Tipo de Combustível Utilizado	COMBUSTÍVEL NECESSÁRIO EM QUILOGRAMAS (kg) PARA PERCORRER 42120 km POR ANO		PODER CALORIFICO INFERIOR PCI (kcal/kg)	ENERGIA CONSUMIDA (kcal/ano)		ENERGIA CONSUMIDA (kwh/ano)	
	22069 km viatura de recolha (kg/ano)	20050 km viatura de vistoria (kg/ano)		22069 km viatura de recolha (kcal/ano)	20050 km viatura de vistoria (kcal/ano)	22069 km viatura de recolha (kwh/ano)	20050 km viatura de vistoria (kwh/ano)
<b>Biodiesel B100</b>	2706,840	1405,104	8885,067	24050455,706	12484443,674	27970,680	14519,408
<b>Biodiesel B50</b>	2500,974	1296,226	9613,547	24043231,943	12461330,013	27962,279	14492,527
<b>Biodiesel B20</b>	2393,145	1239,750	10045,858	24041195,830	12454352,966	27959,911	14484,413
<b>Diesel</b>	2323,900	1203,600	10342,027	24033837,298	12447664,087	27951,353	14476,633

No que respeita à seleção dos fatores de emissão, além da escassa informação de dados disponível, existe por vezes uma discrepância muito grande de valores apresentados de autor para autor. Tendo essa consideração para o caso de estudo, os dados adotados foram os publicados pela união europeia (*European Union, Emission Standards. Directive 1999/96/EC*). Ainda para a presente determinação dos fatores de emissão dos veículos da EGI, foi estabelecido a classe Euro III, classe aplicável para veículos com primeiro registo entre o ano 2000 e 2005.

**Tabela 14 – Valores de emissão padrão na EU para veículos ligeiros a diesel (European Union, Emission Standards. Directive 1999/96/EC)**

Stage	Date	Test	CO	HC	NOx	PM	PN	Smoke
			g/kWh				1/kWh	1/m
Euro I	1992, ≤ 85 kW	ECE R-49	4.5	1.1	8.0	0.612		
	1992, > 85 kW		4.5	1.1	8.0	0.36		
Euro II	1996.10		4.0	1.1	7.0	0.25		
	1998.10		4.0	1.1	7.0	0.15		
Euro III	1999.10 <i>EEV only</i>	ESC & ELR	1.5	0.25	2.0	0.02		0.15
	2000.10		2.1	0.66	5.0	0.10 <sup>a</sup>		0.8
Euro IV	2005.10		1.5	0.46	3.5	0.02		0.5
Euro V	2008.10		1.5	0.46	2.0	0.02		0.5
Euro VI	2013.01	WHSC	1.5	0.13	0.40	0.01	8.0×10 <sup>11</sup>	

a - PM = 0.13 g/kWh for engines < 0.75 dm<sup>3</sup> swept volume per cylinder and a rated power speed > 3000 min<sup>-1</sup>

No que concerne aos fatores de emissão dos biocombustíveis, nomeadamente do biodiesel, foi extremamente difícil encontrar esses fatores de emissão na bibliografia disponível, tanto mais por se tratar de um biocombustível obtido através da utilização de matéria-prima de óleos alimentares usados. Apenas alguns autores, entre os quais Siqueira *et al.* (2007), fazem menção a esses fatores de emissão para apenas o biodiesel B100, como demonstrado na Tabela 15

**Tabela 15 - Fatores de emissão para o biodiesel B100**

<b>Combustível</b>	<b>CO (g.KWh<sup>-1</sup>)</b>	<b>HC (g.KWh<sup>-1</sup>)</b>	<b>NOx (g.KWh<sup>-1</sup>)</b>	<b>MP (g.KWh<sup>-1</sup>)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (g.Km<sup>-1</sup>)</b>
Biodiesel 100%	0,86 <sup>(3)</sup>	0,09 <sup>(3)</sup>	7,0 <sup>(3)</sup>	0,03 <sup>(3)</sup>	N.d.

Notas: N.d. - Não determinado. (3) Siqueira *et al.* (2007).

Para a obtenção dos fatores de emissão para diferentes incorporações de biodiesel, foi realizada uma média ponderada obtida através do produto das respectivas quantidades de incorporação do biodiesel, da massa específica do biodiesel B100 e do diesel e o poder calorífico dos referidos combustíveis. Depois de obtidos esses valores foi então realizada a média ponderada dos fatores de emissão (FE) através da Eq. 4.3:

(Eq. 4.3)

$$Méd\ Pond. = \frac{FE_{biodiesel} \times Qt.\ biodiesel \times Densidade_{biodiesel} \times PCI_{biodiesel} + FE_{diesel} \times Qt.\ diesel \times Densidade_{diesel} \times PCI_{diesel}}{Qt.\ biodiesel \times Densidade_{biodiesel} \times PCI_{biodiesel} + Qt.\ diesel \times Densidade_{diesel} \times PCI_{diesel}}$$

Assim, com base no produto dos respetivos FE de cada poluente, pela energia consumida associada a cada um dos diferentes cenários consoante o combustível em consideração, determinou-se para cada poluente a correspondente emissão em massa ao longo do ano expressa em kg/ano (Tabela 16).

Tabela 16 – Calculo dos fatores de emissões para biodiesel B20 e B50

	Tipo de Combustível Utilizado	Energia consumida (kwh/ano)		FE - Fatores de emissão				CO (kg/ano)		HC (kg/ano)		NOx (kg/ano)		MP (kg/ano)	
		22069 Km efetuados pela viatura de recolha (kwh/ano)	20050 Km efetuados pela viatura de vistoria (kwh/ano)	CO	HC	NOx	PM	Viatura de recolha	Viatura de vistoria	Viatura de recolha	Viatura de vistoria	Viatura de recolha	Viatura de vistoria	Viatura de recolha	Viatura de vistoria
<b>REAL</b>	<b>Biodiesel B100</b>	27970,680	14519,408	0,86	0,09	7,00	0,03	24,1	12,5	2,5	1,3	195,8	101,6	0,8	0,4
<b>ESTIMADO</b>	<b>Biodiesel B50</b>	27962,279	14492,527	1,52	0,39	5,94	0,07	42,5	22,0	10,9	5,7	166,1	86,1	2,0	1,0
	<b>Biodiesel B20</b>	27959,911	14484,413	1,88	0,56	5,36	0,09	52,6	27,2	15,7	8,1	149,9	77,6	2,5	1,3
	<b>Diesel</b>	27951,353	14476,633	2,10	0,66	5,00	0,10	58,7	30,4	18,4	9,6	139,8	72,4	2,8	1,4

Pela análise da Tabela 16, verifica-se assim que à exceção do  $\text{NO}_x$ , as emissões de todos os restantes poluentes diminuem à medida que aumentamos a % de biodiesel no gasóleo, o que pode também ser observado no gráfico da Figura 26.

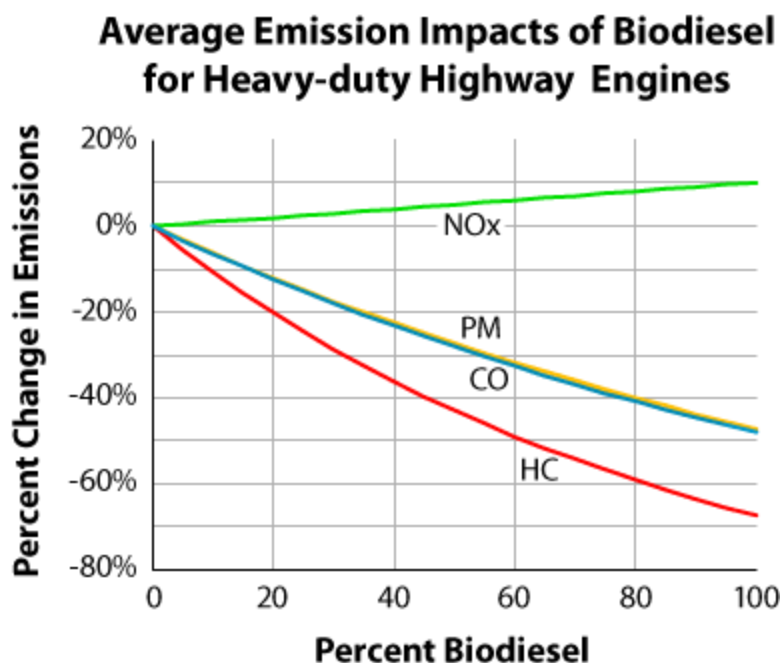


Figura 25 - Comportamento dos fatores de emissão em função da percentagem de incorporação de biodiesel (USEPA, 2002)

#### 4.3. Conclusões sobre as principais emissões decorrentes da incorporação do Biodiesel

No respeito aos óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), a substituição do gasóleo pelo biodiesel está associada ao aumento de impactes nada desprezáveis (inclusivamente ao nível local), na medida em que os  $\text{NO}_x$  reagem na atmosfera para formar o dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ), podendo ter efeitos adversos sobre a saúde, especialmente entre as pessoas com problemas respiratórios, enquanto a exposição de longo prazo pode afetar a função pulmonar e aumentar a resposta aos alergénicos nas pessoas sensíveis, contribuindo ainda para a formação de fumos e chuvas ácidas que potenciam a degradação da vegetação e contribuem para a formação de ozono ao nível do solo. No entanto essa realidade altera-se quando se entra em linha de conta com os restantes poluentes analisados (CO, HC e MP).

Desta forma, no que concerne ao monóxido de carbono (CO), que pode reduzir a capacidade de transporte de oxigénio do sangue, podendo mesmo ser fatal quando atinge níveis extremos

(BioDieNet, 2010), verifica-se uma redução gradual da sua emissão à medida que se aumenta a percentagem de biodiesel, redução essa que pode alcançar cerca de 41% no caso do biocombustível utilizado pela frota, ou seja, biodiesel B100.

A redução de emissões verifica-se também e de forma ainda mais acentuada na matéria particulada (MP), destacando-se como principais impactes o facto de contribuírem decisivamente para diminuir a visibilidade e aumentar a sujidade, representando um risco agravado na medida em que as partículas finas (MP10), são extremamente pequenas podendo ser inaladas pelos pulmões, contribuindo para as doenças respiratórias agudas e crónicas e para a mortalidade prematura (BioDieNet, 2010). Situação idêntica se verifica com os hidrocarbonetos (HC), que contribuem para a formação de ozono troposférico, conduzindo ao risco de danos no sistema respiratório humano (sendo alguns deles até cancerígenos) e contribuindo de forma indireta para o aumento do efeito de estufa (BioDieNet, 2010) e que registaram uma redução contínua, em função da percentagem de biodiesel considerada.

# 5. COMPORTAMENTO E CUSTOS DE ADAPTAÇÃO DOS VEÍCULOS E DOS SEUS COMPONENTES QUANDO MOVIDOS A BIODIESEL

## 5.1. Conjuntura impulsionadora para o uso do biodiesel

Em 1859 foi descoberto petróleo na Pensilvânia tendo sido utilizado principalmente na produção de querosene para iluminação. Em 1895, Rudolf Diesel iniciou as pesquisas para utilização de subprodutos do petróleo como combustível para sua nova invenção – motor com ignição por compressão. Porém, durante a Exposição Mundial de Paris, em 1900, utilizou óleo de amendoim para demonstração de seu novo motor. Dizia ele: “o motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e ajudará consideravelmente o desenvolvimento da agricultura dos países que o usarão”.

Mas o desenvolvimento da tecnologia para obtenção de derivados de petróleo (gasolina, diesel, etc.) fez com que o preço dos combustíveis fósseis ficasse muito mais baixo que o dos óleos vegetais, e a tecnologia na indústria automóvel foi-se desenvolvendo para utilização desses combustíveis.

O primeiro choque do petróleo, em 1973, marcou o fim da era do combustível abundante e barato. Os embargos impostos pelos países árabes aos Estados Unidos e as reduções da produção e da exportação fizeram com que o preço do barril de petróleo passasse de US\$ 3 para US\$ 12, entre outubro de 1973 e dezembro de 1974. Com isso os países exportadores definiram uma nova era para o resto do mundo: A era do petróleo caro e escasso.

A partir daí, novas alternativas de combustíveis foram testadas em todo o mundo. Entre 1981 e o começo de 1983 houve nova alta nos preços do petróleo, que atingiu US\$ 36 por barril. Foi o segundo choque do petróleo. Porém os preços voltariam a cair, chegando em 1986 a surpreendentes US\$ 10 por barril. Mas o caráter finito das reservas e a ameaça de novas altas nos preços exigiam que fossem desenvolvidas tecnologias mais económicas.

Outro fator que incentiva a procura por novos combustíveis é o facto de que a queima de petróleo e seus derivados é responsável pela maior parte dos poluentes dos centros urbanos, e uma recente crescente preocupação com o meio ambiente exige que sejam utilizadas novas opções menos poluentes e de preferência renováveis (biocombustíveis).

## **5.2. Comportamento dos veículos com o uso do biodiesel**

As misturas de biodiesel podem ser usadas em qualquer tipo de motor diesel, ligeiros ou pesados. No entanto, é importante verificar com o fabricante do automóvel se este está apto a usá-lo e em que condições, antes de o usar. Como com qualquer combustível, um componente do motor danificado pelo combustível não é repostado pela garantia.

As misturas de biodiesel no diesel são utilizadas em inúmeros veículos ligeiros e pesados principalmente nos Estados Unidos, mas nos últimos anos a Europa tem seguido os mesmos passos. A mistura mais comum é o B20, mas o B100 e misturas com menos de 20% de biodiesel podem também ser usadas.

Os veículos que aprovaram o uso de biodiesel da mesma forma que aprovam o gasóleo são os autocarros, veículos de suporte militar, equipamentos agrícolas e veículos para manutenção e realização de grandes obras, como o caso de camiões, máquinas de terraplanagens, geradores, etc.

O ponto de ignição do biodiesel é significativamente maior que o do diesel convencional, o que torna o combustível mais seguro. O Biodiesel B100 não é tóxico, é biodegradável e emite menos gases carcinogénicos do que na emissão do diesel convencional.

Em veículos anteriores a 1996, as misturas com altas percentagens de biodiesel (mais que 20%) podem afetar as mangueiras do combustível e vedantes da bomba de combustível feito com certos elastômeros. O efeito é minimizado com misturas de menor percentagem de mistura de biodiesel no diesel.

Todo o combustível diesel requer medidas especiais para o uso a baixas temperaturas.

O biodiesel tem um ponto de congelamento mais alto que o do diesel convencional. No entanto, a mesma estratégia usada para garantir o funcionamento do diesel convencional no inverno também funcionará para misturas de biodiesel, ou seja será necessário um pré-aquecimento das velas e do combustível, antes do motor entrar em combustão.

Para proteger os equipamento e assegurar um correto funcionamento dos motores de combustão, o B100 usado para fazer a mistura com o diesel convencional deve seguir a especificação da norma ASTM D6751.

### **5.2.1. Utilização de biodiesel em motores de ignição por compressão**

A utilização de biodiesel em motores de combustão interna com ignição por compressão é uma ideia que surgiu quase ao mesmo tempo que o próprio motor, com mais de um século de existência. A primeira declaração pública sobre a utilização de óleos vegetais em motores foi feita pelo próprio criador do motor Diesel, Rudolf Diesel. Vários estudos foram publicados avaliando a interação dos motores de ignição por compressão e a utilização de biodiesel, sendo assinalável que este assunto tenha apresentado um aumento muito significativo na última década.

A análise da bibliografia existente sobre a utilização de biodiesel em veículos, em que são consideradas diversas configurações de motores e diferentes tipos de combustível proveniente de diferentes origens, permite identificar algumas situações pontuais de discrepâncias nos resultados publicados. Numa análise puramente energética será de esperar que o consumo de combustível aumente com a introdução de biodiesel, dado o menor teor energético deste combustível. Contudo, esta associação não é inteiramente correta, verificando-se uma interação de variados fatores que determinam a eficiência térmica do processo de combustão e conseqüentemente afetam o consumo de combustível, como será possível comprovar mais à frente neste capítulo.

De entre as várias propriedades que distinguem o biodiesel e o combustível de origem fóssil, destacam-se o poder calorífico, já mencionado, mas também a viscosidade, a densidade e o conteúdo em oxigénio, entre outras.

O sistema mais influenciado por estas propriedades é o sistema de injeção de combustível. Na realidade, a otimização do sistema de injeção é fundamental para que o funcionamento de um motor seja mais eficiente. A introdução de um combustível como o biodiesel, com características diversas daquelas que foram as que determinaram a otimização do sistema, levam a que a pulverização de biodiesel seja mais estreita e mais longa que a de diesel petrolífero, implicando uma menor atomização e melhor penetração dessa pulverização no ar aquecido que se encontra no interior do cilindro, devido à maior viscosidade e tensão superficial do biodiesel, implicando um maior tamanho médio da gota de combustível (Kegl, 2011).

Por outro lado, o tipo de operação requerido num motor também afeta o modo como este se relaciona com diferentes combustíveis, pois diferentes modos de funcionamento traduzem-se em variações nos rácios de pressão de injeção, na formação da pulverização, nas relações ar/combustível e no processo de combustão. A utilização de diferentes proporções de biodiesel acarreta um impacto no funcionamento dos motores que depende fortemente das condições em que este opera e dos tipos de condução a que é sujeito (Fontaras *et al.*, 2009)

## **5.2.2. Especificações relativas ao ensaio dos motores de ignição por compressão**

Existem variadas formas para efetuar testes nos motores: utilizando um banco de ensaios de motores, um dinamómetro de rolos, ou através da realização de testes em estrada em condições reais. Cada uma destas metodologias compreende algumas vantagens e apresenta alguns problemas.

A utilização de um banco de ensaios de motores permite um estudo dos parâmetros de funcionamento do motor em condições bastante controladas, garantindo uma grande precisão e boa repetibilidade de resultados. Contudo, existem algumas restrições na extrapolação direta desses resultados para as condições reais de utilização dos veículos, devido aos condicionalismos associados ao tipo de chassis utilizado, bem como às interferências de utilização por um condutor numa estrada sujeita a determinado tráfego.

A realização de ensaios recorrendo a um dinamómetro de rolos permite incorporar as interferências relativas ao veículo, não sendo possível definir a representatividade de cada ciclo de ensaio imposto relativamente às condições reais de circulação, tendo em conta as perturbações de carácter mais aleatório como são as diferentes situações de tráfego, condições meteorológicas entre outras.

Na realidade, os ensaios em estrada são aqueles que permitem sem sombra de dúvida uma maior capacidade para simular as circunstâncias reais de circulação em estrada, quando o veículo está sujeito a determinadas condições ambientais e de tráfego. Todavia as dificuldades de não estar em condições controladas de laboratório são evidentes, razão pela qual este tipo de metodologia tem de ser muito bem avaliada de modo a garantir alguma fiabilidade nos resultados obtidos.

Nos últimos anos, a utilização de ensaios em estrada tem vindo a ser cada vez mais utilizada por vários grupos de investigação, nomeadamente para medição de emissões de gases de escape, análise de desempenho e consumo de combustível, definição de estilos de condução, desenvolvimento de ciclos de ensaios e comparação de diferentes modos de propulsão, porém os sistemas utilizados são normalmente complexos e caros.

Este tipo de metodologia, que ainda se encontra em fase de desenvolvimento, persegue o objetivo de recorrer a sistemas preferencialmente de baixo custo, com a maior fiabilidade e precisão possíveis, permitindo o conhecimento do comportamento do veículo em estrada, obtendo uma resposta bastante mais realista do que a obtida em bancos de ensaios de motores ou em dinamómetros de chassis. É uma questão dominante que os ciclos realizados em dinamómetros, como o ciclo americano FTP (*Federal Test Procedure*, USA) ou europeu NEDC (*New European Drive Cycle*, UE), não possibilitam uma precisa representação do real comportamento do veículo, até porque, sendo importante em termos comerciais a existência de valores baixos de consumo, os construtores de veículos podem parametrizar os motores para que o desempenho nos pontos normativos sejam otimizados. Acresce ainda o facto de estes ciclos terem sido desenvolvidos para a homologação de motores e não para comparação do seu comportamento quando sujeitos a combustíveis com diferentes características.

Por exemplo, relativamente ao ciclo NEDC é reportada a crítica feita por Kageson em 1998, onde se refere que o ciclo europeu de condução (NEDC) tem um perfil de aceleração muito suave, exigindo o funcionamento do motor numa gama de operação muito estreita e, para cumprir os requisitos de emissões, os construtores de veículos apenas têm de se focar nestas zonas (Pelkmans e Debal, 2006).

Com base neste pressuposto a realização de ensaios em banco cumprindo o ciclo normativo NEDC e a realização de medições em estrada em circunstâncias reais de tráfego permitiram confirmar as diferenças nos resultados obtidos pelas diferentes metodologias. No que concerne ao consumo e às emissões de CO<sub>2</sub>, foram reportadas diferenças entre 10 a 20%.

A importância da realização de ensaios em condições reais de estrada é salientada pela crescente evolução dos veículos, pela introdução de sistemas de controlo eletrónico e pela utilização de sistemas de tratamento das emissões de escape, sendo importante aumentar a variabilidade das condições exigidas aos motores (Holmén e Niemeier, 1998). É demonstrada a tendência para os veículos mais recentes apresentarem diferenças mais significativas entre ensaios em laboratório e em estrada, sendo os veículos atuais mais sensíveis às condições dos ensaios (André, *et al.*, 2006).

Também foi identificada a necessidade de desenvolver testes normalizados em bancos de ensaios de motores de veículos pesados de modo a melhor descrever as emissões características de um determinado comportamento destes veículos. Esta é uma lacuna reconhecida nomeadamente para a comparação da utilização de gasóleo e de combustíveis alternativos (Clark, *et al.*, 1999).

A utilização de ensaios em estrada para a comparação da utilização de gasóleo ou de uma mistura de gasóleo com 5% de biodiesel foi já realizada por algumas equipas de investigação (Karavalakis, *et al.*, 2009), sendo novamente identificadas diferenças significativas nos resultados obtidos em função das condições de circulação e do ciclo de condução utilizado.

### **5.2.3. Diferença na utilização do diesel e do biodiesel em motores de ignição por compressão**

A revisão bibliográfica abaixo descrita apresenta uma breve discussão sobre o entendimento de diversos investigadores relativamente às diferenças existentes entre o gasóleo e o biodiesel obtido de diversas fontes de matéria-prima e com diferentes proporções de incorporação.

Em meados dos anos 80 ressurgiu o interesse na utilização de biodiesel, principalmente nos Estados Unidos da América, podendo citar-se como exemplo o trabalho de Wagner *et al.* (1984). Um dos primeiros estudos europeus sobre o impacto das diferentes propriedades dos combustíveis, quando fornecidos a motores de ignição por compressão foi realizado por Claus Breuer (Breuer, 1995), considerando a utilização de óleo vegetal de colza e o respetivo éster metílico em comparação com o gasóleo. No estudo europeu realizado foi analisada a divisão das duas fases de combustão, pré-mistura e difusão e quais os impactos que as diferentes propriedades físicas e químicas oferecem nesse processo. Foi concluído que essas fases são divididas fundamentalmente pelas características de evaporação do combustível e pela sua viscosidade. A primeira fase de pré-mistura, que ocorre nas zonas onde foi injetado o combustível e onde este teve já tempo para se misturar com o ar, é bastante dominada pelo número de cetano. A segunda fase, que corresponde à combustão por difusão, é bastante influenciada pela quantidade de combustível disponível e pelas condições em que ocorreu a fase de pré-mistura, estando bastante dependente da curva de destilação característica desse combustível.

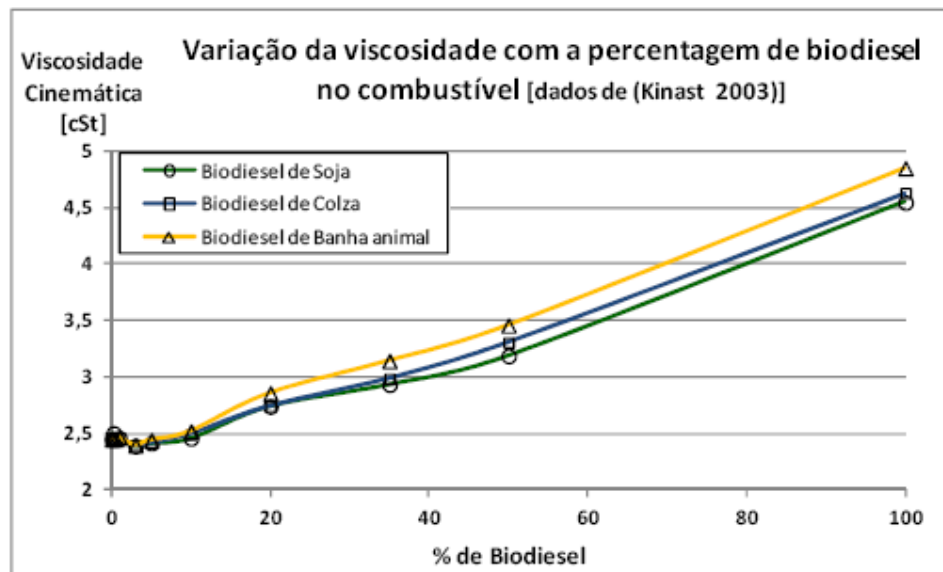
Em 1996 foi realizado um estudo bastante completo (Schimdt e Gerpen, 1996), onde foram utilizados vários tipos de biodiesel, tendo em consideração diversas matérias-primas e diversas proporções de biodiesel misturado em gasóleo, tendo sido possível concluir sobre a influência do número de cetano nas emissões produzidas por um motor de ignição por compressão, estando esta propriedade associada ao tamanho da cadeia da molécula de combustível e ao correspondente grau de saturação.

Também o conteúdo em oxigénio do combustível foi avaliado, tendo sido identificado como responsável pela diminuição das emissões de partículas, verificada quando se utiliza biodiesel.

A qualidade do biodiesel, um dos aspetos essenciais para que este combustível possa efetivamente ser utilizado com fiabilidade nos motores foi tratada por Mittelbach (Mittelbach, 1996), tendo sido analisados fundamentalmente dois aspetos que são introduzidos pelos biocombustíveis relativamente ao gasóleo, como a elevada capacidade higroscópica do biodiesel que aumenta a probabilidade de introduzir água no sistema de injeção de combustível, e o grau de saturação das moléculas de biodiesel que é representado pelo número de iodo. É referido neste estudo (Mittelbach, 1996) que a quantidade de água incorporada no biodiesel pode ir até 1000 ppm, estando este valor associado ao processo de produção e às condições e tempo de armazenamento, enquanto o número de iodo depende essencialmente do tipo de matéria-prima utilizado para produzir o biodiesel e representa a maior ou menor tendência de oxidação do biodiesel. Quanto mais insaturado for o biodiesel, maior será o número de iodo e maior será a propensão para ser oxidado. É ainda de salientar, relativamente às conclusões do estudo, a correlação do ponto de inflamação com o teor em metanol utilizado no processo de fabrico e ainda a correlação entre a viscosidade e o teor em triglicéridos remanescentes no interior do biodiesel, reforçando a importância do processo de produção para as características do biodiesel.

Também Monyem e colaboradores (Monyem *et al.*, 1999) estudaram a degradação da qualidade do biodiesel com o tempo, nomeadamente o grau de acidificação do biodiesel por efeito da sua oxidação e descobriram uma relação interessante entre o aumento da viscosidade à medida que aumenta essa acidificação. Foi também possível estabelecer uma relação inversa entre a quantidade de biodiesel incorporado em gasóleo e esse grau de oxidação que indiretamente dá uma medida do grau de degradação do combustível,

especificamente porque quanto maior for a acidez do combustível, maior será o ataque às superfícies metálicas dos componentes dos sistemas de injeção.



**Figura 26 – Variação da viscosidade em função da quantidade de biodiesel presente no combustível (Kinast, 2003).**

Um relatório apresentado por Kinast (2003) revela que algumas propriedades variam de modo não intuitivo, apresentando um comportamento não linear no que diz respeito à quantidade de biodiesel incorporado no gásóleo. Relativamente à viscosidade, conforme se observa na Figura 27, é visível o comportamento não linear para pequenas concentrações de biodiesel. Os problemas associados à operação a baixas temperaturas são também objeto de análise, sendo constatado que a evolução das propriedades que afetam o escoamento do combustível representam um aspeto fundamental, principalmente em utilizações em climas mais frios. É referido que o escorregamento do biodiesel deixa de ocorrer em condições de temperaturas mais elevadas do que acontece com o gásóleo, pelo que a utilização da mistura correta ou a utilização de aditivos é fundamental para evitar esses problemas. É ainda assinalada a importante contribuição da viscosidade para o desempenho do injetor e da nébula de combustível formado.

Através de um estudo utilizando 4 diferentes tipos de combustível (Lin e Lin, 2006), foram comparadas as propriedades destes e os efeitos sobre o desempenho e as emissões resultantes da combustão num motor de ignição por compressão, considerando especificamente o efeito da produção de biodiesel, recorrendo a um processo adicional de peroxidação, que altera as propriedades do biodiesel obtido. O processo de peroxidação é utilizado para reduzir os

compostos com maior peso molecular o que provoca uma diminuição da viscosidade e um aumento do teor em oxigénio e o grau de saturação do combustível, diminuindo o índice de iodo.

Uma das propriedades em que mais se destaca a diferença entre o gasóleo e o biodiesel é o conteúdo de oxigénio (não existe no gasóleo e representa cerca de 10-12% no biodiesel). Com este intuito foi feito um estudo (Zannis, *et al.*, 2004), onde foram identificadas as diferenças entre a introdução de 3% de oxigénio por meio de aditivos e a existência de oxigénio devido à utilização de 30% de biodiesel misturado em gasóleo. Também se identificam alguns trabalhos posteriores (Bhale *et al.*, 2009) (Hamdan e Khalil, 2010) (Hansen *et al.*, 2005) (Rakopoulos *et al.*, 2008) (Sayin *et al.*, 2009) onde foi analisada precisamente a oxigenação do combustível recorrendo a etanol, metanol e outros compostos, com efeitos ao nível da viscosidade, ponto de turvação e ponto de escorregamento. São ainda de destacar as diferenças encontradas quer no que diz respeito às emissões, quer no que diz respeito ao desempenho do motor.

Balat (2006) efetuou um trabalho de revisão interessante, onde destacou as diferenças entre a utilização de óleos vegetais ou animais e a utilização do biodiesel partindo dos óleos sujeitos a um processo de transesterificação. Destacou-se a demasiado elevada viscosidade dos óleos vegetais que impossibilita a sua utilização em motores em contraponto com o muito menos viscoso biodiesel, mesmo assim com valores de viscosidade superiores ao dobro da viscosidade normal do gasóleo. É ainda referido que os valores de poder calorífico do biodiesel em base mássica são 9 a 13% inferiores aos do gasóleo e os pontos de turvação e de escorregamento do biodiesel são também consideravelmente superiores aos do gasóleo. Importa ainda realçar as diferenças entre os esteres metílicos e os esteres etílicos. Segundo o estudo de Balat, os esteres etílicos, quando utilizados em motores, produzem menor opacidade, temperaturas de escape mais baixas e pontos de escorregamento inferiores do que os esteres metílicos, apresentando a adversidade de aumentarem a tendência dos injetores para entupirem.

As propriedades básicas das misturas de biodiesel em gasóleo foram avaliadas através do estudo realizado com biodiesel de óleo de palma (Benjumea, *et al.*, 2008). É enunciada a importância do conhecimento das propriedades da mistura utilizada de modo a potenciar essa utilização e prever o comportamento do motor. Conclui-se que, apesar da maior

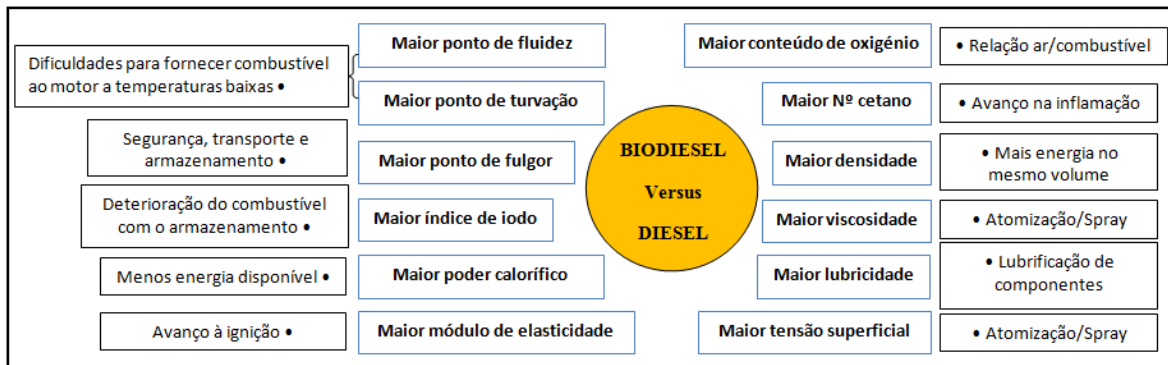
densidade do biodiesel, a temperatura final de evaporação do biodiesel de palma é mais baixa que a do gásóleo.

Foi também possível definir que as misturas de biodiesel com gásóleo correspondem a uma mistura de duas substâncias com semelhante estrutura molecular, não sendo prevista qualquer interação entre elas e assumindo que ambos os líquidos são não polarizados, completamente miscíveis e quando misturados os seus volumes podem ser praticamente aditivos.

Assumindo o importante papel que a viscosidade desempenha no comportamento de um combustível e o conseqüente funcionamento do motor ao qual é fornecido esse combustível, foi elaborado um estudo (Candeia, *et al.*, 2007) onde é analisado o comportamento de várias misturas de biodiesel de óleo de soja em gásóleo. Foi evidenciado que as misturas testadas, B5, B15 e B25, bem como o combustível constituído apenas por gásóleo exibiram um carácter virtualmente newtoniano.

A mais elevada viscosidade das misturas com maior teor em biodiesel é causada pela maior massa molecular dos triglicerídeos contendo cadeias longas de ácidos gordos. Na obtenção do biodiesel através da transesterificação a massa molecular dos compostos é diminuída, o que justifica a menor viscosidade do biodiesel face ao óleo original.

As propriedades pretendidas num motor são um dos principais objetos de estudo para os construtores de automóveis. Sabe-se por exemplo, que quanto maior for o ponto de turvação e o ponto de fluidez, maior será a dificuldade de fornecer combustível ao motor em baixas temperaturas. Outro dos fatores é a viscosidade, superior para o biodiesel e que afeta a formação do spray que se revelou menos penetrante no biodiesel do que no gásóleo, o que produz implicações ao nível da mistura de combustível com o ar e conseqüentemente afeta os níveis de emissões. A Figura 28 estabelece uma relação entre essas propriedades do combustível com os efeitos provocados no funcionamento do motor.



**Figura 27 – Esquema que relaciona as propriedades do combustível com os possíveis efeitos no motor.**

### **5.3. Aspectos e adaptações necessárias a ter em conta na utilização de biodiesel em motores de ignição por compressão**

#### **5.3.1. Armazenamento e durabilidade do biodiesel**

Uma das questões mais críticas na utilização de biodiesel como combustível é a maior tendência revelada para oxidar quando armazenado. Este efeito promove algumas alterações nas propriedades do combustível, nomeadamente ao nível da viscosidade e da acidez, tendo este assunto vindo a ser tratado por diferentes equipas de investigação.

A utilização de biodiesel oxidado e não oxidado foi avaliada num motor John Deere 4276T e produziu efeitos muito semelhantes, havendo apenas ligeiras alterações ao nível das emissões de CO e HC (Monyem e Gerpen, 2001).

A análise das propriedades de várias amostras de biodiesel obtido a partir de diferentes fontes de matéria-prima, revela que o biodiesel, quando sujeito a um armazenamento por um período de um ano, não demonstra variações significativas das suas propriedades, exceto ao nível da viscosidade que patenteava uma ligeira redução ao longo do tempo, não sendo ainda assim uma alteração expressiva (Bondioli *et al.*, 2003).

A influência dos componentes insaturados dos ácidos gordos afeta bastante a estabilidade oxidativa do biodiesel. (Yamane *et al.*, 2007). As considerações sendo coerentes ao nível das propriedades afetadas pelo processo de oxidação, não são contudo completamente consensuais ao nível da magnitude dessas alterações. É referido que o processo de auto-

oxidação do biodiesel durante o armazenamento é facilmente provocado pelo ar e reduz a qualidade do biodiesel, afetando a viscosidade e o índice de acidez. Existem todavia alguns aditivos que podem anular ou minorar esta oxidação e que não introduzem diferenças no processo de combustão (Ryu, 2009).

Alguns testes com biodiesel sujeitando-o a um processo severo de oxidação, revelaram a existência de significativas alterações nas propriedades físicas e químicas, não tendo contudo provocado problemas para o funcionamento do motor na utilização em testes de longa duração, exceto o entupimento de filtros (Terry *et al.*, 2006).

Na realidade, o problema da oxidação do biodiesel, que está associado ao transporte e armazenamento, preocupa os construtores de automóveis e de sistemas de injeção de combustível, dado que este parâmetro não era crítico no gasóleo, mas apresenta alguns problemas novos com a utilização de biodiesel, devido à acidificação do combustível, que pode afetar a fiabilidade e durabilidade dos componentes dos sistemas de abastecimento e injeção dos veículos (Fuel Injection Equipment Manufacturers, 2009).

### **5.3.2. Lubrificação e arranque a frio**

A utilização de um combustível com origem e propriedades distintas das do gasóleo introduz várias questões inovadoras relativamente ao comportamento e durabilidade do sistema de injeção de combustível e à correspondente lubrificação desses componentes. Também existem interações do biodiesel e dos correspondentes produtos de combustão com o óleo lubrificante, pelo que também ao nível da lubrificação dos componentes do motor podem ser verificadas alterações.

Relativamente à lubrificação dos componentes dos sistemas de injeção, considerando a maior viscosidade do biodiesel e maior poder dispersante, será natural que os componentes fiquem melhor lubrificados e mais limpos quando utilizam biodiesel. Pode mesmo afirmar-se que quando se misturam pequenas quantidades no gasóleo, pode ser entendido como um aditivo que melhora as características lubrificantes do combustível convencional (Knothe e Steidley, 2005). A análise da utilização de biodiesel puro (B100) permite concluir mesmo que os componentes mais críticos, como as agulhas dos injetores, são melhor lubrificados, não sendo visíveis aumentos de depósitos de carbono na câmara de combustão, relativamente à utilização de gasóleo (Pehan *et al.*, 2009).

A possibilidade de formação de depósitos no bordo do pistão foi contudo notoriamente comprovada pela realização de testes num motor utilizando apenas biodiesel (B100), lubrificado por óleos minerais, não existindo registos destes depósitos quando se utilizavam óleos lubrificantes sintéticos aditivados (Sem, 2004).

Relativamente ao desgaste dos componentes do motor e aos efeitos no óleo lubrificante do uso de biodiesel, que poderá afetar esse desgaste, pode referir-se que a quantidade de metais presentes no óleo de vários veículos na altura definida para a muda de óleo não foi estatisticamente diferente da que seria expectável se tivesse sido utilizado gasóleo. Na realidade nota-se uma ligeira redução nos teores de alumínio, aço, cromo e chumbo. Pode, deste modo, ser concluído que a utilização de biodiesel não implica um aumento do desgaste dos componentes do motor (Shumacher *et al.*, 2001). Verifica-se que a presença de biodiesel poderá ser ligeiramente mais corrosiva para alguns componentes do motor, contudo as evidências até ao momento não permitem afirmar se esse grau de aumento da corrosão provocará limitações para lá do que será razoável ao funcionamento e durabilidade desses componentes (Haseeb *et al.*, 2011). A origem dessa maior propensão corrosiva está associada à auto-oxidação, à natureza higroscópica, à elevada condutividade elétrica, à polaridade e solvência patenteadas pelo biodiesel, que promovem maior corrosão de metais e ataque aos elastómeros (Fazal *et al.*, 2011).

Devido à maior viscosidade do biodiesel, devem ser tomados especiais cuidados quando este é utilizado em climas frios e principalmente no arranque. Situações de temperaturas muito baixas podem inviabilizar a circulação correta do combustível e implicar entupimentos no filtro de combustível ou problemas na injeção (Kegl, 2008a).

### **5.3.3. Spray e injeção**

A ignição representa todo o processo de transição que ocorre desde a evaporação do combustível até à sua combustão (Agarwal, 1998). Este processo é algo complexo e depende bastante das propriedades dos combustíveis. O atraso da ignição é o tempo que decorre desde que se cria uma mistura de combustível com ar até ao aparecimento de uma chama (Agarwal, 1998), existindo vários investigadores que ainda definem dois tipos de atraso: o físico, relacionado com a atomização, evaporação, e a mistura do combustível com o ar; e o químico relacionado com a atividade química de alterações moleculares e libertação de calor que promove o aparecimento de uma chama.

Para que melhor se entenda o modo como as propriedades do biodiesel podem afetar o processo de ignição, foi estruturada a síntese bibliográfica apresentada seguidamente. Nesta análise pretende-se apresentar o modo como diferentes investigadores estudaram a influência que pode ser introduzida no processo de injeção de combustível e início da combustão, pelo facto de se estar a utilizar um combustível com características diversas daquelas para as quais o motor foi desenvolvido e testado.

É demonstrado que as diferenças entre as propriedades do biodiesel e do gasóleo afetam fortemente a pressão de injeção, a razão de injeção e as características do spray (Yamane *et al.*, 2001). Neste estudo é realçada a diferença muito relevante verificada no comportamento da pressão de injeção cujo pico é maior quando se utiliza biodiesel a pressões baixas e a temperaturas também baixas. Contudo, quando a pressão de injeção atinge valores mais elevados e a temperatura se torna também mais alta, o pico de pressão atingido com biodiesel e gasóleo é muito similar. Este comportamento é extremamente importante na análise do comportamento do motor quando utiliza biodiesel, em regimes de carga diferentes. Neste estudo (Yamane, *et al.*, 2001) foi ainda verificada a diferença ao nível da formação do spray que se revelou menos penetrante no biodiesel do que no gasóleo, o que produz implicações ao nível da mistura de combustível com o ar e conseqüentemente afeta os níveis de emissões.

O trabalho de Hyun e Oguma (Hyun e Oguma, 2002) apresenta uma análise visual sobre o modo como diferentes combustíveis produzem diferentes tipos de jatos no processo de injeção. Num interessante trabalho realizado em 2006 (Rakopoulos *et al.*, 2006) foi avaliado, experimental e numericamente, o desenvolvimento do spray de diferentes combustíveis. É concluído que de facto as diferentes propriedades dos combustíveis afetam muito a formação do spray e eventualmente o mecanismo de combustão e a formação de emissões. Alguns dos factos estudados revelam que a existência de áreas com riqueza elevada é limitada pela utilização de biodiesel devido à existência de oxigénio na estrutura molecular que se vai libertando com a vaporização do combustível. Também é revelado que o diâmetro médio das gotas de combustível será maior para o biodiesel do que para o gasóleo, essencialmente devido às diferenças ao nível da viscosidade e da tensão superficial.

A análise dos efeitos de várias propriedades de diferentes combustíveis no processo de injeção (Boehman *et al.*, 2003) revela claramente que o elevado módulo de elasticidade do biodiesel promove um avanço à injeção o que por sua vez contribui para um aumento ligeiro das emissões de NOx. Na análise visual do processo de combustão utilizando gasóleo e

biodiesel são perceptíveis pequenas alterações na luminosidade, no spray e na estrutura da chama, provando também a existência de diferenças ao nível do tempo de injeção e do atraso na ignição que são confirmados pela avaliação de comportamento da agulha do injetor e da pressão no interior do cilindro.

Um estudo numérico, onde foi analisado o efeito das diferentes proporções de biodiesel de colza em gasóleo (Kegl, 2006a), revelou diferentes expressões que permitem prever o comportamento dos combustíveis em diferentes condições de pressão e temperatura. Foi notório o aumento da pressão de injeção com o aumento do teor em biodiesel no combustível. Este aumento foi associado ao aumento da densidade, viscosidade e módulo de elasticidade. Também o aumento da quantidade de biodiesel incorporada no combustível traduz-se num avanço da ignição quando se utiliza biodiesel.

A avaliação do comportamento do sistema de injeção com biodiesel (Szybist e Boehman, 2003) confirma o efeito do avanço da injeção com o aumento do teor em biodiesel no combustível. Revela também que a duração da injeção é encurtada com a introdução de biodiesel, efeito que se vai evidenciando à medida que a quantidade de biodiesel presente na mistura de combustível fornecida é também aumentada. O avanço na injeção e na ignição provoca um aumento da temperatura máxima no processo de combustão que poderá estar na origem das maiores emissões de NOx.

As características consideradas mais importantes no processo de injeção são a pressão a que é feita, a duração, o instante em que é realizada relativamente à rotação da cambota, o caudal de combustível fornecido e o processo histórico da relação de pressões (Kegl e Hribernik, 2006). De acordo com este estudo, o incremento na quantidade de biodiesel misturada em gasóleo aumenta a quantidade de combustível injetado, o tempo de duração da injeção, e a pressão de injeção em quase todos os regimes. Contudo, é possível verificar que este efeito não é constante e varia de acordo com os regimes e a quantidade de biodiesel incorporada. De facto, para incorporações de 25% de biodiesel é possível verificar uma diminuição de cerca de 1% no caudal de combustível, quase independente do regime de funcionamento. O que em todos os regimes e para todas as misturas contendo biodiesel se verifica é um aumento da pressão máxima e do avanço da injeção. Esta é a causa provável indicada para o aumento de emissões de NOx verificada com a utilização de biodiesel.

O efeito da carga sobre o comportamento do motor quando utiliza biodiesel ou gasóleo é também focado (Zannis *et al.*, 2007), sendo possível discernir que, a 60 e 80% da carga, o aumento da viscosidade resulta num aumento abrupto da pressão de injeção aumentando consecutivamente o pico de pressão de injeção. Para cargas baixas o efeito das propriedades dos diferentes combustíveis na pressão de injeção é praticamente imperceptível. Este facto é atribuído ao efeito da viscosidade ser potenciado com o aumento da carga do motor. É também referido que o efeito das propriedades dos combustíveis não provocam variações significativas para diferentes rotações do motor. O aumento da viscosidade e densidade provocado pela incorporação de biodiesel no gasóleo é apontado como razão para uma ligeira redução do melhor consumo específico de combustível.

A avaliação comparativa das características do spray de combustível num processo de injeção utilizando biodiesel e gasóleo foi efetuada para verificar o papel desempenhado pelas diferentes propriedades dos combustíveis na injeção, atomização e rendimento de combustão (He *et al.*, 2008).

O facto de o biodiesel apresentar maior viscosidade, densidade e módulo de elasticidade justifica uma maior penetração do jacto. Embora inicialmente a velocidade de penetração seja menor devido à maior viscosidade, vai contudo acelerando devido à maior densidade, acabando por apresentar um jacto mais longo. Este efeito é justificado pelo facto das gotas de combustível sendo mais pesadas, apresentarem uma maior inércia e por isso fazerem um percurso maior. O efeito da maior viscosidade impede uma maior liberdade ao movimento, promovendo algum atraso no fluxo de combustível, contribuindo também para a formação de gotas de maior dimensão. Também o cone do spray é aumentado comparativamente ao do gasóleo.

O efeito provocado no spray foi também avaliado por outros investigadores (Li *et al.*, 2006, Kegl e Pehan, 2008) que obtiveram resultados semelhantes aos já indicados, embora seja possível encontrar algumas divergências. É confirmada a maior penetração do jacto quando se utiliza biodiesel mas o ângulo desse jacto fica mais estreito para quase todos os regimes de operação testados. Também é revelado que o diâmetro médio das gotas de combustível que compõem o spray são maiores no caso do biodiesel do que no gasóleo, mas não tão grandes quanto esperado devido ao efeito da maior pressão de injeção que tende a favorecer a atomização. Confirma-se neste estudo que a utilização de biodiesel aumenta a duração, o avanço e a pressão da injeção.

A tentativa de otimização do motor para utilizar biodiesel permitiu evidenciar que essa otimização é muito dependente das propriedades do combustível e um motor desenvolvido e parametrizado para consumir gasóleo não consegue ser tão eficiente quando é abastecido com biodiesel (Kegl e Pehan, 2008). Em condições otimizadas, considerando a utilização de um único tipo de combustível, revela-se que o consumo de biodiesel pode ser ligeiramente menor que o de gasóleo para as mesmas condições de operação do motor. Na análise do spray é patenteado que a solução ideal passa por ter um jacto longo e estreito com uma boa atomização, ou seja onde as gotas tenham um tamanho o mais próximo possível da escala molecular. O desenvolvimento de um spray com estas características contribui decisivamente para melhorar o desempenho de um motor, reduzindo o consumo de combustível e as emissões. De facto confirma-se a existência de um spray mais longo e estreito com biodiesel mas cujas gotas apresentam um tamanho demasiado elevado, essencialmente devido à viscosidade e à tensão superficial mais elevada características deste combustível alternativo.

Um trabalho realizado numa instalação experimental, onde através de um fluxo de ar em contracorrente se injetava o combustível, sendo feita a avaliação do comportamento do jacto, revelou que a injeção de biodiesel de óleo de canola permitia maiores taxas de evaporação do que as obtidas com gasóleo (Erazo Jr., Parthasarathy e Gollahalli, 2010). A justificação para este facto dever-se-ia, segundo os investigadores, ao menor tamanho das gotas de combustível formadas quando se utiliza biodiesel. Também é referido neste estudo que estas gotas apresentam maiores velocidades axiais e menores velocidades radiais nas zonas afastadas do ponto de injeção, quando se utiliza biodiesel, o que provoca um jacto mais longo e menos largo, conforme já referenciado em outros casos.

Um estudo baseado numa simulação numérica recorrendo a uma ferramenta comercial de Dinâmica de Fluidos Computacional permitiu obter dados interessantes relativamente ao comportamento de um spray e das propriedades que o afetam (Som *et al.*, 2010). São revelados mecanismos que ocorrem no interior do injetor que indiciam o importante papel dos níveis de turbulência e cavitação que são menores quando se utiliza biodiesel correspondentes a uma menor pressão de vapor deste combustível. Também a velocidade de injeção, o coeficiente de descarga e o caudal mássico de combustível são menores no caso do biodiesel devido à sua maior viscosidade. De acordo com os resultados encontrados, o biodiesel exhibe pior atomização, correspondendo a um jacto com maior penetração, com

tamanho médio de gotas também mais elevado, sendo a dispersão dessas gotas mais contida e realizada num ângulo mais apertado. Estes dados são de facto consistentes com a bibliografia experimental já referida. Também é revelada a importância das propriedades de vaporização, como o ponto superior de vaporização mais elevado no biodiesel, que pode ser mais significativo que a viscosidade, densidade e tensão superficial no comportamento do spray. São ainda sugeridas alterações nos injetores de modo a potenciar a utilização de biodiesel.

Num estudo experimental onde foi analisado o ponto ótimo de injeção quando se substituiu gasóleo por biodiesel de óleo de colza (Kegl 2006, b), foi possível avaliar como diferentes instantes de ignição, obtidos pela utilização de biodiesel, introduzem diferenças ao nível das emissões e do comportamento do motor. De facto, o ajuste otimizado do ponto de injeção para o consumo de biodiesel num motor MAN de 6 cilindros com sistema de injeção direta tipo M, permitiu diminuir na generalidade as emissões de CO, HC, NO<sub>x</sub> e fumo. Efetivamente, o atraso na injeção em 4° de cambota (23° APMS (antes do ponto morto superior) com gasóleo para 19° APMS para Biodiesel), permitiu manter aceitáveis os níveis de performance do motor quando abastecido por biodiesel, diminuindo as emissões.

À semelhança do que foi referido anteriormente, torna-se imperioso concluir que a utilização de biodiesel em motores de combustão interna implica várias alterações no comportamento do sistema de injeção, na formação do spray de combustível, na mistura do combustível com o ar, no processo de vaporização do combustível, no instante de ignição, no processo de combustão, na libertação de energia e na geração de emissões. Todos estes processos implicam a interação e combinação de vários mecanismos cujos efeitos são algumas vezes cumulativos, outras vezes contraditórios, dependendo das condições de operação do motor e das propriedades dos combustíveis, não podendo ser atribuídos exclusivamente a uma única propriedade (Park, Yoon e Lee, 2011). A acrescentar alguma complexidade a estes processos, terá de ser associada a forma como o controlo eletrónico, os sistemas *common-rail* e os processos de injeção múltipla interpretam estas alterações, introduzidas pela utilização de combustíveis com diferentes características. Existem já dados que permitem avaliar que a utilização das potencialidades dos sistemas atuais podem de facto permitir melhorar o desempenho de motores quando alimentados por biodiesel (Park, Yoon e Lee, 2011).

Também existe ainda a possibilidade de alterar as propriedades dos combustíveis, ajustando as condições de temperatura e pressão com que estes são fornecidos ao motor, como já referido por Som e restante equipa de investigação (Barata, 2008; Som *et al.*, 2010) e já testado com bons resultados utilizando um pré-aquecimento do biodiesel de *jatropha* (Rao, 2011).

#### **5.3.4. Combustão**

O processo de combustão no interior de um motor de ignição por compressão é extremamente complexo. Trata-se de um processo tridimensional, transiente, sendo caracterizado por um meio bastante heterogéneo constituído por uma mistura de ar e combustível dominado por elevada turbulência (Heywood, 1988). Dada a extrema complexidade do fenómeno da combustão, é muito difícil efetuar essa análise experimentalmente, pelo que uma das melhores ferramentas para fazer essa avaliação é recorrendo a métodos numéricos (Rakopoulos *et al.*, 1995; Lapuerta, Armas e Hernández, 1999; Lapuerta, Armas e Bermúdez, 2000). É possível identificar estudos do fenómeno da combustão envolvendo a utilização de combustíveis de origem vegetal (Wibulswas, 1999). É importante destacar que o processo de combustão depende das características do combustível, do desenho da câmara de combustão e do sistema de injeção e das condições de funcionamento do motor (Heywood, 1988).

A combustão num motor de ignição por compressão pode normalmente dividir-se em 3 fases. A primeira fase corresponde ao instante em que ainda não existe de facto combustão, decorre entre o momento em que se injetam as primeiras gotas de combustível que se evaporam e misturam com o ar até que ocorra a ignição, correspondendo este período ao designado atraso na ignição, dependendo do número de cetano e das temperaturas do ar e do combustível. A segunda fase decorre de seguida e está associada a um período em que o restante combustível que entretanto foi injetado está misturado no ar e permite a combustão rápida e mais violenta, e que apresenta um maior incremento da pressão e uma maior taxa de libertação de energia. Esta fase corresponde a um período designado por combustão de pré-mistura. A terceira e última fase, denominada por fase difusiva, compreende uma fase de combustão mais controlada, que depende essencialmente do caudal de combustível injetado que vai reagindo com o ar mais facilmente dada a presença de uma chama e de condições de elevada pressão e temperatura (Knothe, Gerpen e Krahl, 2004; Ferguson e

Kirkpatrick, 2001; Rao, 2011). É reportada em alguma bibliografia a distinção de uma 4ª fase que ocorre na parte final do processo de combustão sendo mais fraca e tardia, que corresponde à reação do combustível restante e à libertação de energia dos fumos e das zonas de mistura rica, ocorrendo já durante o processo de expansão (Heywood, 1988; Stone, 1992).

As emissões e o desempenho num motor de combustão interna estão dependentes da forma como decorre o processo de combustão e da quantidade de combustível que é queimada em cada uma das fases. Essa definição depende não só do desenho do motor e do sistema de injeção, mas também é fortemente influenciada pelas características do combustível e da carga imposta ao motor. Ao *ralenti*, a maior parte do combustível é queimado na fase da pré-mistura, o aumento da carga implica sucessivos incrementos na quantidade de combustível, dilatando o tempo de injeção, o que irá aumentar o tempo da fase de difusão relativamente à fase de pré-mistura (Ferguson e Kirkpatrick, 2001).

Num motor de ignição por compressão, o maior desafio é a obtenção rápida de uma mistura de combustível e ar de modo a que ocorra uma combustão completa no intervalo de tempo apropriado, num ponto de rotação próximo do ponto morto superior (Heywood, 1988). A variação da carga do motor corresponde a um caudal de ar sempre constante, variando apenas a quantidade de combustível injetado. Deste modo o aumento da carga de um motor implica uma mistura cada vez menos pobre, devendo ser assinalado que, por motivos de controlo da emissão de fumos, a quantidade de ar deverá ser sempre superior pelo menos a 20% da quantidade de ar estequiométrica.

Face ao exposto anteriormente e atendendo à complexidade da análise da combustão nos motores diesel, não é fácil encontrar formas de analisar esse processo. Um modo utilizado para tentar obter respostas relativamente ao comportamento comparativo de biodiesel e gasóleo ao nível da combustão é a utilização de métodos numéricos apoiados em dados experimentais (Canakci, 2001). É deste modo possível constatar que é na alteração da fase de atraso da ignição que se centram as principais diferenças ao nível da combustão, essencialmente devido ao maior índice de cetano do biodiesel, o que depois tem implicações no restante processo de combustão.

De modo a verificar como é que a utilização de biodiesel afeta a combustão, existem estudos que avaliam a combustão em ambiente aberto comparando, nas mesmas condições, a temperatura máxima de chama obtida com gasóleo e com biodiesel (Jha, Fernando e To,

2008). Embora as condições deste estudo sejam distintas das que ocorrem no interior da câmara de combustão do motor, os resultados indiciam que, apesar do menor poder calorífico do biodiesel, é o teor em oxigénio e o grau de saturação do combustível que promovem um aumento da temperatura de chama. Esta poderá ser a explicação para o aumento de emissões de NO<sub>x</sub> associado à utilização de biodiesel, que mesmo com menor energia disponível consegue promover uma maior libertação de energia devido ao conteúdo em oxigénio. A presença de moléculas saturadas e com maiores cadeias conduzem a temperaturas de chama mais baixas, o que é importante na avaliação de diferentes fontes para produção de biodiesel.

Experimentalmente, podem ser medidos alguns parâmetros que dão algumas indicações sobre o modo como se processa a combustão no interior do motor. O caso mais utilizado é o da medição da pressão, que permite determinar o pico máximo de pressão e a taxa de libertação de calor (*heat release rate*) e ainda o instante onde ocorre a ignição, o que consequentemente possibilita a determinação do atraso na inflamação. Este processo, embora seja muito limitado em termos das variáveis controladas, permite ainda assim efetuar uma análise comparativa interessante para avaliar dois ou mais combustíveis com propriedades distintas. Partindo deste método e utilizando 3 tipos diferentes de biodiesel (*Jatropha*, *Karanja* e *Polanga*) em misturas com gasóleo em diferentes proporções (20, 50 e 100% de biodiesel) (Sahoo e Das, 2009), foi possível identificar a tendência consistente para a ocorrência de picos de pressão superiores quando se utiliza biodiesel (4 a 6%) e que esta tendência decrescia com o teor em biodiesel e com a diminuição da carga do motor.

Também os atrasos na ignição são menores para os 3 tipos de biodiesel e também estes diminuem com o aumento da quantidade de biodiesel incorporada no gasóleo. Uma explicação encontrada para o menor atraso na ignição prende-se com a estrutura molecular do biodiesel que no processo de injeção num ambiente com uma temperatura elevada conduzirá à quebra dessas moléculas potenciando a formação de gases com menor peso molecular. A rápida gasificação destes compostos mais leves permite uma ignição mais rápida reduzindo o atraso na ignição.

A utilização de uma técnica numérica para simular o perfil de temperaturas no pistão de um motor Diesel, considerando operações a diversas cargas e várias misturas de biodiesel em gasóleo, conduziu à evidência de que, para o mesmo regime de funcionamento do motor, não se verificam quaisquer alterações na temperatura e pressão da câmara de combustão, nem no perfil transiente ou estacionário da temperatura do pistão (Colaço, Teixeira e Dutra,

2010). Este facto implica que o menor poder calorífico do biodiesel será compensado pelo maior consumo de combustível, o que nem sempre ocorre experimentalmente.

Através da análise experimental de biodiesel de algodão, óleo vegetal da mesma fonte e gasóleo, todos utilizados na forma pura, foi possível avaliar o modo como a combustão dos três diferentes combustíveis ocorria quando fornecidos a um motor de ignição por compressão, monocilíndrico de injeção direta Ricardo-Hydra (Rakopoulos, Rakopoulos, et al., 2010). Os resultados obtidos permitem concluir que o atraso na ignição é pouco afetado pela utilização dos vários combustíveis considerando um regime de funcionamento a uma rotação fixa (2000 rpm) e a dois tipos de carga (média e alta). A utilização de biodiesel implica um ligeiro aumento da pressão máxima na câmara de combustão e a relação de pressões é também ligeiramente mais alta para este combustível. A temperatura do cilindro é de facto inicialmente mais elevada mas diminui na parte final do processo. A utilização de biodiesel provoca uma combustão um pouco mais pobre.

#### **5.4. Custo das adaptações**

Os veículos movidos por motores de ignição por compressão, são otimizados de fábrica para apresentarem os melhores desempenhos de acordo as especificações técnicas elaboradas pelos seus fabricantes, independentemente das condições de funcionamento, sejam elas atmosféricas, de utilização e até mesmo da qualidade dos combustíveis, variável de país para país. Contudo, com a introdução dos biocombustíveis no mercado desde 1996, foi acordado pelos principais fabricantes mundiais de veículos automóveis a possibilidade de se moverem a biocombustíveis, isso obrigou os construtores ao uso de materiais compatíveis com os biocombustíveis, fazendo o biodiesel parte desses biocombustíveis.

De facto para os motores de combustão interna movidos a biodiesel até B20 (20% de incorporação de biodiesel no gasóleo), estudos já citados no ponto anterior revelaram que não existem diferenças significativas na vida previsível dos motores, não sendo portanto necessário qualquer alteração aos veículos de fábrica movidos por motores de combustão interna.

Quando se trata de biocombustível com misturas de biodiesel superiores a 20% de biodiesel, estudos relatados no ponto anterior, não permitem afirmar que existem necessidades específicas de modificação de componentes do motor para tornar fiável a sua utilização aquando da utilização do biocombustível biodiesel B100. No entanto existem algumas especificações que devemos ter em atenção com a utilização do biocombustível com incorporações de biodiesel superiores a 20%, nomeadamente no que concerne a afinações do ponto de injeção, admissões de ar e utilização do veículo a frio e a baixas temperaturas ambientes. Ainda no campo das especificações deve-se evitar componentes, tais como juntas, vedantes, tubagens e colas que contenham na sua origem compostos de borracha natural ou borracha nitrílica, polipropileno, polivinil e materiais de *Tygon*. Já no que diz respeito aos elastómeros usados, estes a partir de 1993 como o viton e o teflon são perfeitamente compatíveis. Antes de utilizar o biodiesel B100 deve contactar o fabricante ou o representante de venda do veículo e aferir da compatibilidade deste com os com ésteres metílicos de ácidos gordos. Ainda no que diz respeito aos componentes deve-se ter em atenção aos depósitos de armazenamento do combustível, devendo-se verificar que esses depósitos sejam constituídos por materiais como alumínio, aço, polietileno fluorado, polipropileno, Teflon, e a maioria das fibras de vidro. Já pelo contrário deve-se certificar sempre que o depósito de combustível que vem junto com o veículo não é fabricado em Latão, bronze, cobre, chumbo, estanho e zinco porque pode acelerar o processo de oxidação do biodiesel criando insolúveis no combustível ou géis e sais. Se o depósito contiver algum destes materiais, mesmos que sejam nas soldas, o depósito deve ser substituído por outro que seja feito com materiais compatíveis com o biodiesel B100 aço inoxidável, aço carbono, ou o alumínio.

Estes custos, devido à forte concorrência que já se faz sentir, e em comparação com o preço de uma viatura nova são residuais.

## 5.5. Custo de operação na frota da EGI

A frota EGI é composta por duas viaturas, denominadas de viatura de recolha (veículo de ligeiro de mercadorias) e uma outra denominada de viatura de vistoria (veículo comercial ligeiro), ambas movidas com o biocombustível biodiesel B100 produzido pela própria empresa através da recolha de óleos alimentares usados.

Sabendo que no ano de 2013 o consumo da frota em litros foi de próximo dos 4700 litros com biodiesel B100, seguidamente faremos um estudo económico simples sobre os custos associados entre as opções de biocombustíveis biodiesel B50, biodiesel B20 e combustível diesel.

Para a determinação dos preços do diesel foi consultada a direção geral de energia e geologia (DGEG), sendo o preço médio do diesel em novembro de 2014 é de 1,126 €/litro. No caso dos biocombustíveis, apenas dispomos do preço do biodiesel B100 praticado pela empresa EGI que é de 0,850 €/litro.

Para a determinação do preço do biocombustível biodiesel B20 e B50 e uma vez que não dispomos de informação na DGEG, foi aplicada a equação 5.1:

$$\% \text{ de incorporação de B100} \times \text{Preço B100} + \% \text{ de incorporação do diesel} \times \text{Preço do diesel}$$

E.q (5.1)

A tabela seguinte representa os cálculos do preço do biodiesel B20 e B50, os custos anuais do consumo com a utilização desses biocombustíveis, bem como os custos anuais dos consumos do biodiesel B100 e do combustível diesel:

**Tabela 17 – Custos anuais associados ao consumo de combustível e biocombustíveis para diferentes alternativas na frota da EGI**

TIPO DE COMBUSTÍVEL UTILIZADO	CONSUMO MÉDIO (L/km)		COMBUSTÍVEL NECESSÁRIO EM LITROS (l) PARA PERCORRER 42120 km		CUSTO EM EURO (€) DO COMBUSTÍVEL POR LITRO (l)	CUSTO TOTAL DE COMBUSTÍVEL EM € (EUROS)		
	Viatura de recolha	Viatura de vistoria	22069 km viatura de recolha	20050 km viatura de vistoria		22069 km viatura de recolha	20050 km viatura de vistoria	Total
<b>Biodiesel B100</b>	0,1400	0,0800	3090	1604	<b>0,850 €</b>	2.626,50 €	1.363,40 €	<b>3.989,90 €</b>
<b>Biodiesel B50</b>	0,1313	0,0749	2898	1502	<b>1,055 €</b>	3.057,39 €	1.584,61 €	<b>4.642,00 €</b>
<b>Biodiesel B20</b>	0,1268	0,0723	2799	1450	<b>1,178 €</b>	3.297,22 €	1.708,10 €	<b>5.005,32 €</b>
<b>Diesel</b>	0,1239	0,0706	2734	1416	<b>1,260 €</b>	3.444,84 €	1.784,16 €	<b>5.229,00 €</b>

Atreves da Tabela 17 pode concluir-se que a substituição anual do combustível atualmente utilizado na frota da EGI (biodiesel B100), pelo diesel implicaria uma diminuição de consumo de 544 litros por ano, mas acarretaria um aumento de acordo o preço atual do diesel de sensivelmente 1240,00€/ano. Para uma opção feita pelo biodiesel B20 representaria um decréscimo 445 litros por ano, equivalente a um custo acrescido de cerca de 1015,00€/ano em relação à utilização do biodiesel B100. No caso de a substituição ser feita pelo biodiesel B50 podemos concluir que a sua substituição do combustível atualmente utilizado na frota, representaria uma diminuição de 294 litros por ano, o que representaria um aumento de 652,00€/ano, face ao atual combustível utilizado.

A tabela 18 apresenta numericamente um resumo de todas as considerações abordadas:

**Tabela 18 – Diferenciais de consumos, litros e custos em relação ao biocombustível biodiesel B100 para diferentes alternativas na frota da EGI**

TIPO DE COMBUSTÍVEL UTILIZADO	CUSTO EM EURO (€) DO COMBUSTÍVEL POR LITRO (l)	CONSUMO MÉDIO (L/km)		DIFERENCIAL DO CONSUMO EM RELAÇÃO AO BIODIESEL B100 (l/km)	COMBUSTÍVEL NECESSÁRIO EM LITROS (l) PARA PERCORRER 42120 km		DIFERENCIAL DOS LITROS EM RELAÇÃO AO BIODIESEL B100 (l)	CUSTO TOTAL DE COMBUSTÍVEL EM € (EUROS)			DIFERENCIAL DE CUSTOS EM RELAÇÃO A ATUAL OPÇÃO
		Viatura de recolha	Viatura de vistoria		22069 km viatura de recolha	20050 km viatura de vistoria		22069 km viatura de recolha	20050 km viatura de vistoria	Total	
<b>Biodiesel B100</b>	<b>0,850 €</b>	0,1400	0,0800	<b>0,0000</b>	3090	1604	0	2.626,50 €	1.363,40 €	3.989,90€	<b>0,000 €</b>
<b>Biodiesel B50</b>	<b>1,055 €</b>	0,1313	0,0749	<b>-0,0051</b>	2898	1502	-294	3.057,39 €	1.584,61 €	<b>4.642,00 €</b>	<b>652,10 €</b>
<b>Biodiesel B20</b>	<b>1,178 €</b>	0,1268	0,0723	<b>-0,0077</b>	2799	1450	-445	3.297,22 €	1.708,10 €	<b>5.005,32 €</b>	<b>1.015,42 €</b>
<b>Diesel</b>	<b>1,260 €</b>	0,1239	0,0706	<b>-0,0094</b>	2734	1416	-544	3.444,84 €	1.784,16 €	<b>5.229,00 €</b>	<b>1.239,10 €</b>

Face a estes dados é notória que a opção da EGI em fazer a sua frota mover-se através do biodiesel B100 é a melhor opção, tanto mais que esta empresa é produtora do seu próprio combustível. De salientar que a quantidade em litros de biodiesel incorporado no diesel faz com que aumente o número absoluto em litros de combustível para uma mesma distância. Tal facto como explicado no [ponto 5.3 - Aspetos e adaptações necessárias a ter em conta na utilização de biodiesel em motores de combustão interna] deve-se ao facto de os veículos movidos através de motores de combustão interna serem parametrizados para terem o maior rendimento e uma maior fiabilidade através do uso do diesel.



## 6. Conclusões

A presente dissertação teve como principais objetivos a avaliação ambiental decorrente da utilização de biodiesel B100, aos custos associados à sua utilização nas diferentes incorporações (B20, B50 e B100) e também teve especial enfoque ao comportamento dos motores de ignição por compressão quando movidos por este tipo de biocombustível.

A revisão bibliográfica foi suportada por fontes científicas, a partir das quais se recolheu informação relativa aos impactes ambientais derivados da utilização do biodiesel B100 e ao comportamento dos motores de ignição por compressão. Os custos associados à exploração dos veículos foram calculados segundo dados fornecidos pela empresa EGI.

O perfil de consumo de energia primária em Portugal tem evoluído ao longo da última década, traduzindo-se numa redução da quota de energia proveniente de fontes fósseis, acompanhada de um aumento significativo da quota de energia proveniente de fontes renováveis. Apesar de todos os esforços e políticas implementadas, Portugal ainda continua a ser muito dependente dos combustíveis fósseis, nomeadamente no setor dos transportes.

Existe ainda um forte paradigma respeitante às matérias-primas usadas na produção dos biocombustíveis, uma vez que muitas delas fazem parte da cadeia alimentar, mas com a exploração e desmistificação dos biocombustíveis de segunda geração a transformação dos

OAU em biodiesel permite valorizar um resíduo, transformando-o num combustível com a vantagem de reduzir as emissões de gases com efeito de estufa (GEE), produzindo localmente biocombustíveis, criando emprego e resolvendo os problemas ambientais associados a este resíduo.

Relativamente á análise do ciclo de vida do diesel e do biodiesel, através da revisão bibliográfica foi possível verificar que biodiesel é ambientalmente mais favorável nas emissões gasosas nocivas para a saúde e meio ambiente, nomeadamente em termos de emissões de CO<sub>2</sub>. Alguns estudos permitem verificar que os resultados da comparação da emissão de gases de efeito estufa entre o diesel e o biodiesel indicam que o biodiesel produzido a partir de OAU's apresenta um nível de emissões menor que o diesel em cerca de 3,5 vezes. No cenário estudado o biodiesel produzido a partir de OAU apresentou um nível de emissão menor (cerca de 19,4 vezes comparativamente ao diesel). A maior contribuição na emissão dos gases está na cadeia de produção do metanol, devido à sua origem fóssil.

Através de uma análise mássica dos consumos com diferentes incorporações de biodiesel realizados pela frota da EGI, permitiu-se aferir que à medida que aumenta a incorporação de biodiesel no diesel maior será o consumo dos veículos, podendo atingir os 11,5% no caso da substituição integral do biodiesel B100 pelo diesel. Contudo devido ao seu preço atrativo do biodiesel verificamos no capítulo 5 que obtemos poupanças monetárias em consumos na ordem dos 20%. Outros dos fatores que permitem concluir que a empresa EGI não deve mudar o combustível atual da frota, prende-se com o facto de esta empresa ser produtora do seu próprio combustível o que reclama para o exterior uma boa imagem de publicidade ao produto comercializado, atingindo com isso novos consumidores.

No que diz respeito aos fatores de emissão na utilização de biodiesel constata-se que à exceção dos Nox, todos os outros fatores diminuíram (CO, HC, MP), chegando a reduções de grandeza na ordem dos 85%.

O presente estudo conclui ainda que os veículos posteriores ao ano de 1996, movidos por motores de ignição por compressão, não necessitam de alterações significativas para poderem circular sem perder fiabilidade com diesel até 20% de biodiesel (B20) uma vez que foi implementado um pacto pelos construtores em utilizarem materiais compatíveis com as propriedades do diesel com até 20 % de incorporação de biodiesel. Para incorporações de

Biodiesel superiores a 20 %, apesar dos construtores não oferecerem garantias, os estudos analisados anteriormente, não permitem afirmar que existam necessidades específicas de modificação dos componentes do motor para manter a sua fiabilidade na utilização quando movidos pelo biocombustível biodiesel B100. No entanto existem algumas especificações que devemos ter em atenção nomeadamente no que concerne a afinações do ponto de injeção, admissões de ar e utilização do veículo a frio e a baixas temperaturas ambientes. Ainda no campo das especificações deve-se evitar componentes, tais como juntas, vedantes, tubagens e colas que contenham na sua origem compostos de borracha natural ou borracha nitrílica, polipropileno, polivinil e materiais de *Tygon*. Já no que diz respeito aos elastómeros usados, estes a partir de 1993 como o viton e o teflon são perfeitamente compatíveis.

Outro aspeto importante é as condições de armazenamento, devendo-se ter em atenção os depósitos de armazenamento do combustível, devendo-se verificar que esses sejam constituídos por materiais como alumínio, aço, polietileno fluorado, polipropileno, Teflon, e a maioria das fibras de vidro.

Embora raras, quando necessárias alguma alteração nos veículos, os custos associados são maioritariamente residuais face ao preço de uma viatura nova ou ao preço por litro do biodiesel.



## Referências Documentais

- Agarwal, A.K.** (1998). *Vegetable oil versus Diesel fuel: development and use of biodiesel in a compression ignition engine*. TIDE. 8(3),191-204.
- Ahmad A. L., Mat Yasin N. H., Derek C. J.C., Lim J.K.** (2011) *Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 584-593.
- Almeida Neto, J.A., Nascimento, J.C., Sampaio, L.A.G., Chiapetti, J., Gramacho, R.S., Souza, C.N., Rocha, V.A.** (2003). *Projecto Bio-Combustível: Processamento de óleos e gorduras vegetais in natura e residuais em combustíveis tipo diesel*. In: Encontro de Energia no Meio Rural, 2000, Campinas. Acesso online a 10 Nov. 2014 em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC0000000022000000200046&lng=en&nrm=abn](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200046&lng=en&nrm=abn)>.
- Almeida Neto** (2006) “*Produção de biodiesel em escala piloto: Parte 3 - Aspectos ambientais*”, I Congresso da Rede Brasileira de tecnologia de biodiesel, Brasília, Brasil
- Álvares Jr., O.M., Lacava, C.I.V., Fernandes, P.S.** (2002). *Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas*. Brasília, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), 373 p.
- Álvares Jr, O.M., Linke, R.R.A.** (2001). *Metodologia simplificada de cálculo das emissões de gases do efeito estufa de frotas de veículos no Brasil*. São Paulo: CETESB, 182 p.
- André, M., Joumard, R., Vidon, R., Tassel, P., & Perret, P.** (2006) *Real-world European driving cycles, for measuring pollutant emissions from high- and low-powered cars*. Atmospheric Environment, 40 - Elsevier Ltd. , 5944–5953.
- APA - Agência Portuguesa do Ambiente.** (2010). *Óleos Alimentares Usados*. [Online] 2010. [Citação: 6 de Abril de 2010.]
- Balat, M.** (2006). *Fuel characteristics and the use of biodiesel as a transportation fuel*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 28(9), 855-864.
- Barata, J.** (2008). *Modelling of biofuel droplets dispersion and evaporation*. Renewable Energy, 33, 769-779.
- Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A.** (2008). *Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends*. Fuel, 87(10–11), 2069–2075
- Bhale, P.V., Deshpande, N.V., Thombre, S.B.** (2009). *Improving the low temperature properties of biodiesel fuel*. Renewable Energy 34, 794–800.
- BioDieNet** (2010). *Manual de iniciativas locais para a valorização de óleo alimentar usado em biodiesel*. s.l. : Comissão Europeia, 2010.
- Bioenergia** – *Manual sobre tecnologias, projecto e instalação* (2004). Projecto GREENPRO. Janeiro de 2004.

- Boehman, A., Alam, M., Song, J., Acharya, R., Szybist, J. and Zello, V.** (2003). *Fuel Formulation Effects on Diesel Fuel Injection, Combustion, Emissions and Emission Control*. In proceedings of the Diesel Engine Emissions Reduction Conference (DOE 203), Newport, RI, 24-28 Acedido em Agosto 2014: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/828945-mfkUOx/native/828945.pdf>
- Bondioli, P., Gasparoli, A., Della Bella, L., Tagliabue, S. and Toso, G.** (2003). *Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year*. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 105: 735–741.
- Breuer, C.** (1995). *The influence of fuel properties on the heat release in DI-diesel engines*. Fuel 74(12), 1767-1771.
- Canakci, M., & Gerpen, J. H.** (2001). *Comparison of Engine Performance and Emissions for Petroleum Diesel Fuel, Yellow Grease Biodiesel, and Soybean Oil Biodiesel*. ASAE Annual International Meeting, (pp. 1-26). Sacramento, California, USA.
- Candeia, R.A., Freitas, J.C.O., Souza, M.A.F., Conceição, M.M., Santos, I.M.G., Soledade, L.E.B., Souza, A.G.** (2007) *Thermal and rheological behavior of diesel and methanol biodiesel blends*. J Therm Anal Calorim, 87, pp. 653–656
- Cherumbini, F.; Stromman, A. H. Chapter 1 – Principles of Biorefining.** In: ASHOK, P.; Christian, L. el al (Ed.). *Biofuels*. Amsterdam: Academic Press, 2011. P.3-24. ISBN 978-0-12-385099-7
- Colaço, M. J., Teixeira, C. V., & Dutra, L. M.** (2010). *Thermal analysis of a diesel engine operating with diesel–biodiesel blends*. Fuel 89 - Elsevier Ltd. , 3742–3752.
- Cvengros, J., Cvengrosová, Z.,** (2004). *Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids*. Biomass and Bioenergy, 27, 173– 181.
- Davis, U.C.** (2006), *Neste Oil-Chemistry and Emissions of NEXBTL*; CARB & CEC; Dezembro de 2006.
- Decreto-Lei n.º 117/2010, Diário da República n.º 207, Série I, 25 de Outubro.** Acedido em Novembro 2014 em: [http://www.lneg.pt/download/4965/DL117\\_2010.pdf](http://www.lneg.pt/download/4965/DL117_2010.pdf)
- Decreto-Lei n.º 62/2006, Diário da República n.º 57, Série I-A, 21 de Março.** Acedido em Novembro 2014 em: [http://www.apetro.pt/index.php?option=com\\_content&task=view&id=201&Itemid=160](http://www.apetro.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=201&Itemid=160)
- Decreto-Lei n.º 267/2009, Diário da República n.º 189, Série I, 29 de Setembro.** Acedido em Novembro 2014 em: [http://www.valorcar.pt/core/components/manageLibFiles/uploads/LN/DL\\_266\\_2009.pdf](http://www.valorcar.pt/core/components/manageLibFiles/uploads/LN/DL_266_2009.pdf)
- Decreto-Lei n.º 32/94, de 5 de Fevereiro.** Acedido em Novembro 2014 em: [http://www.segurancalimentar.com/leg\\_desc1.php?id=524](http://www.segurancalimentar.com/leg_desc1.php?id=524)
- Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho.** Acedido em Novembro 2014 em: <http://www.iapmei.pt/iapmei-leg-03.php?lei=3548>
- Demirbas, A.,** (2008) *A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*; Springer; 2008.
- Demirbas, A.;** (2010). *Tea seed upgrading facilities and economic assessment of biodiesel production from tea seed oil*. Energy Conversion and Management, 51(12), 2595-2599.
- Diário De Notícias,** (2007). *O pão de cada dia*, 27/07/2007 Acedido em Junho de 2014 em [http://www.dn.pt/inicio/opiniao/interior.aspx?content\\_id=1732445&seccao=Viriato%20Soromenh o%20Marques](http://www.dn.pt/inicio/opiniao/interior.aspx?content_id=1732445&seccao=Viriato%20Soromenh o%20Marques)

**Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009** – *Jornal oficial da união europeia*. [Online] acessado em Agosto de 2014. [http://www.apren.pt/fotos/gca/lexuriserv\\_1265321625.pdf](http://www.apren.pt/fotos/gca/lexuriserv_1265321625.pdf)

**Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio de 2003** – *Jornal oficial da união europeia*. [Online] acessado em Agosto de 2014. [http://www.apren.pt/fotos/gca/lexuriserv\\_1265321625.pdf](http://www.apren.pt/fotos/gca/lexuriserv_1265321625.pdf)

**Eisentraut, A.**; (2010). *Sustainable Production of Second-Generation Biofuels: Potential and Perspectives in Major Economies and Developing Countries*. In 2010 International Energy Agency Energy Papers (IEA), 1-221.

**EPC** (2009) – *U.S. environmental Protection Agency. Federal Register, Vol. 74, No. 99. Regulation of Fuels and Fuel Additives: Change to Renewable Fuel Standard Program; Proposed Rule*. Acessado em Setembro de 2014, disponível em: [http://epa.gov/OMS/renewablefuels/rfs2\\_1-5.pdf](http://epa.gov/OMS/renewablefuels/rfs2_1-5.pdf)

**EPA** (2010) – *U.S. environmental Protection Agency. Federal Register, Vol. 75, No. 58. Regulation of Fuels and Fuel Additives: Change to Renewable Fuel Standard Program; Final Rule*. Acessado em Setembro de 2014, disponível em: <http://www-bia.gov/idc/groups/xopa/documents/text/idc008922.pdf>.

**Esteban, B., Baquero, G., Puig, R., Riba, J.-R., and Rius, A.** (2011) *Is it environmentally advantageous to use vegetable oil directly as biofuel instead of converting it to biodiesel?* Biomass and Bioenergy 35(3): 1317–1328.

**European Union**, *Emission Standards . Directive 1999/96/EC*

**Fazal, M.A., Haseeb, A.S.M.A., Masjuki, H.H.** (2011). *Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(2), 1314-1324.

**Felizardo, P.M.G.**, (2003) *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura*, in *Engenharia Química* ., Instituto Superior Técnico: Lisboa. p. 178.

**Erazo Jr., J. A., Parthasarathy, R., & Gollahalli, S.** (2010). *Atomization and combustion of canola methyl ester biofuel spray*. Fuel 89 - Elsevier Ltd. , 3735–3741.

**Ferguson, C. R., & Kirkpatrick, A. T.** (2001) *Internal Combustion Engines, Applied Thermosciences - 2nd edition*. UnitedStates America: John Wiley & Sons, Inc.

**Ferreira, J.** (2004) *Análise de ciclo de vida de produtos*. Instituto Politécnico de Viseu, 9-16.

**Ferreira, S., Afonso, N., Moreira, N., Monteiro, E.** (2009) *Bioenergy overview for Portugal*. Biomass Bioenerg, 33, 1567-1576.

**Figueiredo, Filipa Daniela Francisco de.** (2011) — *Biodiesel de Girassol Ou Microalgas Em Portugal: Uma Avaliação Comparativa de Ciclo de Vida*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

**Fontaras, G., Karavalakis, G., Kousoulidou, M., Tzamkiozis, T., Ntziachristos, L., Bakeas, E., Stournas, S., Samaras, Z.** (2009) *Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles*. Fuel 88, 1608-1617.

**Galp Energia** (2004). *Relatório de Ambiente, Saúde e Segurança*.

- Goedkoop, M., Oele, M., Schryber, A., Vieira, M., Hegger, S.** (2010) *SimaPro database manual*. Methods library. PRé Consultants
- Hamdan, M., Khalil, R.H.** (2010). *Simulation of compression engine powered by biofuels*. Energy Conversion and Management 51, 1714–1718.
- Hansen, A.C., Zhang, Q., Lyne, P.W.** (2005). *Ethanol–diesel fuel blends—a review*. Bioresource Technology, 96, 277–285.
- Hansson, P.A., Baky, A., Ahlgren, S., Bernesson, S., Nordberg, Å., Norén, O., Pettersson, O.** (2007) *Self-sufficiency of motor fuels on organic farms – Evaluation of systems based on fuels produced in industrial-scale plants*, Agricultural Systems, 94(3), 704-714.
- Haseeb, A.S.M.A., Fazal, M.A., Jahirul, M.I., Masjuki, H.H.** (2011) *Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review*, Fuel, 90(3), 922-931.
- He, C., Ge, Y., Tan, J., & Han, X.** (2008). *Spray properties of alternative fuels: A comparative analysis of biodiesel and diesel*. International Journal of Energy Research, 32 - John Wiley & Sons, Ltd. , 1329-1338.
- Heywood, J. B.** (1988) *Internal Combustion Engine Fundamentals*. Singapore: McGraw-Hill.
- Hyun, G., & Oguma, M.** (2002) *Spray and exhaust emission characteristics of a biodiesel engine operating with the blend of plant oil and DME*. SAE technical paper 2002-01-0864
- Holmén, B.A., Niemeier, D.A.** (1998). *Characterizing the effects of driving variability on real-world vehicle emissions*. Transport Research D, 3 , 117-128.
- Hossain, A. K. and Davies, P. A.** (2010). *Plant oils as fuels for compression ignition engines: a technical review and life-cycle analysis*. Renewable Energy, 35 (1), 1-13.
- Hou, J., Zhang, P., Yuan, X., Zheng, Y.** (2011) *Life cycle assessment of biodiesel from soybean, jatropha and microalgae in China conditions*. Renew Sust Energ Rev, 15, 5081-5091.
- IEA - Internacional Energy Agency** (2012) – *Biofuels* – acedido em Outubro de 2014 em: [http://www.iea.org/media/etp/etp2012\\_tech\\_overview\\_05\\_biofuels.pdf](http://www.iea.org/media/etp/etp2012_tech_overview_05_biofuels.pdf)
- ISO 14040/44** (2006). *Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework*.
- Itoiz, E., Fuentes-Grünwald, C., Gasol, C.M., Garcés, E., Alacid, E., Rossi, S., Rieradevall, J.** (2012) *Energy balance and environmental impact analysis of marine microalgal biomass production for biodiesel generation in a photobioreactor pilot plant*. Biomass Bioenerg, 39, 324-335.
- Jha, S. K., Fernando, S., & To, S. F.** (2008) *Flame temperature analysis of biodiesel blends and components*. Fuel 87 - Elsevier Ltd. , 1982-1988.
- Júnior, Xavier, C.E.R** (2006) – *Percepção do valor de uma oferta: O papel dos valores dos consumidores (dissertação)*. Programa de pos-graduação em administração/UFPE, Recife.
- Karavalakis, G., Stournas, S., Bakeas, E.** (2009). *Effects of diesel/biodiesel blends on regulated and unregulated pollutants from a passenger vehicle operated over the European and the Athens driving cycles*. Atmospheric Environment 43, 1745-1752.
- Kegl, B.** (2011). *Influence of biodiesel on engine combustion and emission characteristics*. Applied Energy, 88, 1803–1812.

- Kegl, B., & Hribernik, A. (2006).** *Experimental analysis of injection characteristics using biodiesel fuel.* Energy and Fuels 20 -ACS Publications , 2239-2248.
- Kegl, B. (2006 a).** *Numerical analysis of injection characteristics using biodiesel fuel.* Fuel 85 - Elsevier Ltd. , 2377–2387.
- Kegl, B., & Pehan, S. (2008).** *Influence of biodiesel on injection fuel spray, and engine characteristics.* Thermal Science 12, No. 2 , 171-182.
- Kegl, B. (2008 a).** *Biodiesel usage at low temperature.* Fuel, 87 - Elsevier Ltd. , 1306-1317.
- Kim e Dale, (2008) - Biofuels for Road Transport: A Seed to Wheel Perspective** pag.52
- Kinast, J.A. (2003).** *Production of biodiesels from multiple feedstoks and properties of biodiesels and biodiesel/diesel blends.* Golden, Colorado 80401-3393 - United States America: National Renewable Energy Laboratory - NREL/SR-510-31460.
- Knothe, G., Gerpen, J. V., & Krahl, J. (2004).** *The biodiesel Handbook.* Champaign, Illinois - USA: AOCS Press.
- Knothe, G.H., Steidley, K.R. (2005).** *Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components.* Fuel. 84(9):1059-1065.
- Lam, M.K., Lee, K.T., Mohamed, A.R. (2009).** *Life cycle assessment for the production of biodiesel: a case study in Malaysia for palm oil versus jatropha oil.* Biofuels Bioprod Biorefin, 3, 601–612.
- Li, L., Zhang, X., Wu, Z., Deng, J., & Huang, C. (2006).** *Experimental study of biodiesel spray and combustion characteristics.* 2006-01-3250 SAE Technical paper.
- Life Cycle Inventory, 1998.** *Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus.*
- Lima, M., Almeida Neto, J.A. (2007).** *Avaliação Comparativa da Emissão de Gases de Estufa entre o Diesel e o Biodiesel de Óleo de Soja e OGR, XIII Seminário de Iniciação Científica, UESC, 29 de Outubro -1 de Novembro*
- Lin, C.Y., Lin, H.A. (2006).** *Diesel engine performance and emission characteristics of biodiesel produced by the peroxidation process,* Fuel, 85(3), 298-305.
- Magueijo, V. F., Fernandes, M. C., Matos, H. A., Nunes, C. P., Calau, J. P., Carneiro, J., Malça, J., Freire, F. (2011)** *Life-cycle studies of biodiesel in Europe: A review addressing the variability of results and modeling issues.* Renew Sust Energ Rev, 15, 338-351.
- Martines, E. (2007) – Oleo vegetal usado. Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR)**
- Martinez et al., (2009) – Feasibility assessment of brassica carinata bioenergy systems in Southern Europe.** Renewable Energy 34: 2528-2535
- Mata, T. M., Martins, A. A. e Caetano, N. S. (2010)** *Microalgae for biodiesel production and other applications: A review,* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 217-232.
- Milán I., Camps, M., Ponce De Leon, J.L., Sanchez Giron, V. (2010).** *Performance and emissions of an agricultural diesel engine fuelled with different diesel and methyl ester blends,* Spanish Journal of Agricultural Research, 8 (2): 299-30, 2010.
- Mitteelbach, M. (1996).** *Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel.* Bioresource Technology 56, 7-11.

- Monteiro, Rui** (2009). *Análise de Ciclo de Vida do Biodiesel – Aplicação à Realidade Nacional*, Universidade de Aveiro.
- Monyem, A., Canakci, M., Gerpen, J.H.** (1999). *Investigation of biodiesel thermal stability under simulated in-use conditions*. SAE technical paper 996112, 1-14.
- Monyem, I., Van Gerpen, J.H.** (2001). *The effect of biodiesel oxidation on engine performance*. Biomass and Bioenergy 20, 317–325.
- Mulder, K., Hagens, N.J.** (2008). *Energy Return on Investment: Toward a Consistent Framework*. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*. 37(2):74-79.
- Nigam, P. S., Singh, A.** (2010). *Production of liquid biofuels from renewable resources*, Progress in Energy and Combustion Science, 37, 52-68.
- Nocker, L., Spirinckx, C., Torfs, R.** (1998). *Comparison of LCA and external cost analysis for biodiesel and diesel*, In: 2nd International Conference LCA in Agriculture, Agro-industry and Forestry, Brussels, 3-4 Dezembro.
- Oliveira, A.** (2007). *Biodiesel: Um combustível Alternativo para o Sector dos Transportes*. Águas & Resíduos, APESB, Janeiro a Abril 2007, série III, n.º 3.
- Oliveira, F.** (2010) *Medidas de Eficiência Energética Aplicáveis à Indústria: Um Enquadramento Tecnológico Sucinto* (PNAEE). ADENE – Agência para a Energia. Acedido em 10 de Novembro de 2014 em <http://efinerg2011.aeportugal.pt/Areas/Projecto/Documentos/Publica%C3%A7%C3%A3oMedidasEfici%C3%AanciaEnerg%C3%A9ticaInd%C3%BAstria-SGCIE.pdf>.
- Park, S. H., Yoon, S. H., & Lee, C. S.** (2011) *Effects of multiple-injection strategies on overall spray behavior, combustion, and emissions reduction characteristics of biodiesel fuel*. Applied Energy 88 - Elsevier Ltd. , 88–98.
- Pehan, S., Svoljšak, J.M., Kegl, M., Kegl, B.** (2009). *Biodiesel influence on tribology characteristics of a diesel engine*. Fuel, 88(6), 970–979.
- Pelkmans, L., Debal, P.** (2006). *Comparison of on-road emissions with emissions measured on chassis dynamometer test cycles*. Transportation Research Part D, 11, 233–241.
- Petrou, E.C., Pappis, C.P.** (2009). *Biofuels: a survey on pros and cons*. Energy & Fuels, 23, 1055–1066.
- Pian, L.B., Schirmer, W.N., Balbinot, R., Danczuk, M.** (2009). *Determinação da linha de base e adicionalidade de um projeto de MDL a partir da emissão de poluentes utilizando diferentes combustíveis*. Estudos Tecnológicos, São Leopoldo, 5(3), p. 270-283.
- Pordata, 2014. *População residente / Área metropolitana do Porto*. [Online] Acedido em Setembro de 2014. [www.pordata.pt](http://www.pordata.pt).
- Porfírio J.A.** (2006). *A Estratégia Nacional para os biocombustíveis e as culturas energéticas (A visão do MADRP)*. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas (Assessor do Gabinete do Ministro). Lisboa, Portugal.
- Portaria n.º 1135/95, de 15 de Setembro** – [Online] Acedido em Setembro de 2014. [http://www.segurancalimentar.com/leg\\_desc1.php?id=526](http://www.segurancalimentar.com/leg_desc1.php?id=526)

- Rakopoulos, C.D., Antonopoulos, K.A., Rakopoulos, D.C., Hountalas, D.T., Giakoumis, E.G.** (2006). *Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins*, Energy Conversion and Management, 47, 3272–3287.
- Rakopoulos, D., Rakopoulos, C., Kakaras, E., Giakoumis, E.** (2008). *Effects of ethanol-diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty DI diesel engine*. Energy Conversion and Management 49, 3155-3162.
- Rakopoulos, C., Rakopoulos, D., Giakoumis, E., & Dimaratos, A.** (2010) *Investigation of the combustion of neat cottonseed oil or its neat bio-diesel in a HSDI diesel engine by experimental heat release and statistical analyses*. Fuel 89 , 3814–3826.
- Rao, P. V.** (2011). *Experimental Investigations on the Influence of Properties of Jatropha Biodiesel on Performance, Combustion, and Emission Characteristics of a DIC Engine*. World Academy of Science, Engineering and Technology, p51.
- Rathmann, R., Szklo, A., Schaeffer, R.,** (2010). *Land use competition for production of food and liquid biofuels: an analysis of the arguments in the current debate*. Renew Energ, 35, 14–22.
- Ropkins, K., Quinn, R., Beebe, J., Li, H., Daham, B., Tate, J., Bell, M., Andrews, G.** (2007). *Real-world comparison of probe vehicle emissions and fuel consumption using diesel and 5% biodiesel (B5) blend*. Science of the Total Environment, 376 - Elsevier Ltd. , 267–284.
- Ryu, K.** (2009). *Effect of antioxidants on the oxidative stability and combustion characteristics of biodiesel fuels in an indirect-injection (IDI) diesel engine*. Journal of Mechanical Science and Technology, 23(11), 3105-3113.
- Sander, K., Murthy, G.S.,** (2010). *Life cycle analysis of algae biodiesel*. Int J Life Cycle Assess, 15, 704–714.
- Sahoo, P., & Das, L.** (2009) *Combustion analysis of Jatropha, Karanja and Polanga based biodiesel as fuel in a diesel engine*. Fuel, 88 - Elsevier Ltd. , 994-999.
- Sayin, C., Ilhan, M., Canakci, M., Gumus, M.** (2009). *Effect of injection timing on the exhaust emissions of a diesel engine using diesel-methanol blends*. Renewable Energy, 34, 1261-1269.
- Schenk, P., Thomas-Hall, S., Stephens, E., Marx, U., Mussgung, J., Posten, C., Kruse, O., Hankamer, B.** (2008) *Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production*. Bioenerg Res, 1, 20-43.
- Schmidt, K., Gerpen, J.V.** (1996). *The Effect of Biodiesel Fuel Composition on Diesel Combustion and Emissions*. SAE Technical Paper 961086.
- Sheehan, J., Camobreco, V., Duffield, J., Graboski, M., and Shapouri, H.** (1998). *Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus*. National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-580-24089.
- Sem, T. R.** (2004). *Effect of Various Lubricating Oils on Piston Deposits in Biodiesel Fueled Engines*. 2004-01-0098 SAETechnical paper.
- Schumacher, L.G., C.L. Peterson, Gerpen, J.V.** (2001). *Engine Oil Analysis of Diesel Engines Fueled with Biodiesel Blends*. Proceedings of the American Society of Agricultural Engineers International Meeting. Sacramento, CA. ASAE Paper No. 01-6053

- Silva** 2007 - *L. I. L. da. Globales Regieren: Die Herausforderung der nachhaltigen Entwicklung und die Rolle der Biotreibstoffe*. In: WÜRTELE, G. (Ed.) *Machtworte*. Wirtschaftslenker und Staatsmänner stellen sich den Fragen der Zukunft. Frankfurt am Main: s. n., 2007. p.59-70.
- Sims, R.E.H., Mabee, W., Saddler, J.N., Taylor, M.** (2010). *An overview of second generation biofuel technologies*. *Bioresource Technol*, 101, 1570–1580.
- Siqueira, M.R.D., Paes, R.P., Figueiredo, G.S., Lesmo, R.F., Sato, M.C.S.** (2007). *Estimativa dos Poluentes Emitidos pelos Ônibus e Microônibus de Cuiabá e Várzea Grande - Mt, Empregando Como Combustível Diesel, Biodiesel ou Gás Natural*. In: 24° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, 8 pp.
- Som, S., Longman, D., Ramírez, A., & Aggarwal, S.** (2010). *A comparison of injector flow and spray characteristics of biodiesel with petrodiesel*. *Fuel* 89 - Elsevier Ltd. , 4014–4024.
- Stephenson et al.**, (2008) - *Improving the sustainability of the production of biodiesel from oilseed rape in the UK*. *Process Safety and Environmental Protection* 86, 427-440.
- Stephenson, A.L., Kazamia, E., Dennis, J.S., Howe, C.J., Scott, S.A.** (2010). *Life-cycle assessment of potential algal biodiesel production in the United Kingdom: a comparison of raceways and air-lift tubular bioreactors*. *Energy & Fuels*, 24, 4062–4077.
- Stone, R.** (1992) *Introduction to Internal Combustion Engines*. London- UK: MacMillan Press Ltd.
- Som, S., Longman, D., Ramírez, A., & Aggarwal, S.** (2010). *A comparison of injector flow and spray characteristics of biodiesel with petrodiesel*. *Fuel* 89 - Elsevier Ltd. , 4014–4024.
- Szybist, J.P., Boehman, A.L.** (2003). *Behavior of a Diesel Injection System with Biodiesel Fuel*, SAE 2003-01-1039
- Talens et al.**, (2010) - *Life cycle assessment (LCA) and exergetic life cycle assessment (ELCA) of the production of biodiesel from used cooking oil (UCO)*. *Energy*, Volume 35, Issue 2, February 2010, Pages 889-893
- Terry, B., McCormick, R., and Natarajan, M.**, (2006). *Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability*, SAE Technical Paper 2006-01-3279
- Torres, B., Andrade, L., Bazito, R., Freire, R.** (2007). *I Escola de Verão em Química Verde*, Instituto de Química da USP; São Paulo, 15 a 19 de Janeiro
- USEPA** (2002). *A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions*. EPA420-P-02-001.
- Wagner, L.E., Clark, S.J., Schrock, M.D.** (1984). *Effects of soybean oil esters on performance, lubricating oil and water of diesel engines*. SAE Technical paper 841385, 1-16.
- Yamane, K., Kawasaki, K., Sone, K., Hara, T., Prakoso, T.** (2007). *Oxidation stability of biodiesel and its effects on diesel combustion and emission characteristics*. *International Journal of Engine Research*, 8, 307-319
- Yamane, K., Ueta, A., Shimamoto, Y.** (2001). *Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuels on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a direct injection compression ignition engine*. *International Journal of Engine Research* 2, 249-261.
- Yanowitz, J., & McCormick, R. L.** (2009). *Effect of biodiesel blends on North American heavy-duty diesel engine emissions*. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 111 , 763-772.

**Zannis, T., Hountalas, D., Kouremenos, D.** (2004). *Experimental investigation to specify the effect of oxygenated additive content and type on diesel engine performance and emissions*. 2004-01-0097 SAE Technical paper

**Zannis, T.C., Hountalas, D.T., Papagiannakis, R.G.** (2007). *Experimental Study of Diesel Fuel Effects on Direct Injection (DI) Diesel Engine Performance and Pollutant Emissions*. *Energy & Fuels*, 21(5), 2642-2654.

**Zhu, L., Cheung, C., Zhang, W., & Huang, Z.** (2010). *Emissions characteristics of a diesel engine operating on biodiesel and biodiesel blended with ethanol and methanol*. *Science of the Total Environment*, 408, 914–921.