

Marina de Medeiros Machado

**CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM  
BIODIESEL ATRAVÉS DA TECNOLOGIA DE PLASMA:  
Avaliação do potencial de sustentabilidade do processo**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto

Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Anelise Leal Vieira Cubas

Florianópolis/SC  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Machado, Marina de Medeiros  
CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM BIODIESEL  
ATRAVÉS DA TECNOLOGIA DE PLASMA : Avaliação do  
potencial de sustentabilidade do processo / Marina  
de Medeiros Machado ; orientadora, Profa. Dra.  
Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto,  
coorientadora, Profa. Dra. Anelise Leal Vieira  
Cubas, 2018.  
310 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,  
2018.

Inclui referências.

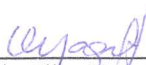
1. Engenharia Ambiental. 2. Óleo vegetal  
residual. 3. Plasma. 4. Catálise química. 5.  
Potencial de Sustentabilidade. I. Silva de Carvalho  
Pinto, Profa. Dra. Cátia Regina . II. Leal Vieira  
Cubas, Profa. Dra. Anelise . III. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Marina de Medeiros Machado


**CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM  
BIODIESEL ATRAVÉS DA TECNOLOGIA DE PLASMA:  
Avaliação do potencial de sustentabilidade do processo**


Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental.


Florianópolis, 08 de novembro de 2018.

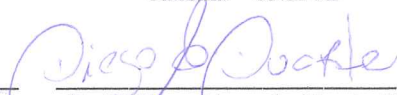
  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenador do Curso

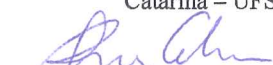
**Banca Examinadora:**


  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Cátia Regina Silva de Carvalho  
Pinto, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa  
Catarina – UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Anelise Leal Vieira Cubas, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora  
Universidade do Sul de Santa  
Catarina – UNISUL

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>o</sup> Rodrigo de Almeida  
Mohedano, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina – UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>o</sup> Diego Alexandre Duarte, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina – UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>o</sup> Rafael Camargo Catapan, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina – UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>o</sup> Luis Enrique Sánchez, Dr.  
Universidade de São Paulo – USP



Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais, Nidia e Gil e irmãos, Marília e Marcelo.

*A eles todo meu amor e gratidão.*



## AGRADECIMENTOS

Todo esforço, determinação, paciência e perseverança para chegar até aqui não seria possível sozinho, houve sustento de muitos, para os quais, expressei meu sincero agradecimento. Minha terna gratidão a todos aqueles que colaboraram para que este sonho pudesse ser concretizado.

Dedico a eles este título, meus pais, Gilvaneí Ouriques Machado e Nídia Medeiros Machado, meu irmão Marcelo de Medeiros Machado (*in memoriam*) e minha irmã, cúmplice e amiga, Marília de Medeiros Machado, agradecendo a eles todo o amor, suporte incondicional e incentivo durante todas as etapas da minha vida, principalmente nesta. Sem eles nada disso seria possível!

Agradeço a professora Dra. Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto pela orientação, compreensão e incansável ajuda durante todo o desenvolvimento do trabalho. Além disso, pela confiança irrestrita depositada a mim.

Agradeço a professora Dra. Anelise Leal Vieira Cubas pela orientação, amizade, compreensão, estímulo e auxílio em todas as etapas do trabalho. Antes mesmo de iniciar a trajetória de pós-graduação, quando, na graduação, já me incentivava a buscar a carreira acadêmica e o desenvolvimento intelectual. Enfatizo, também, ser ela a responsável pela minha paixão pela pesquisa, principalmente na área de plasma.

À CAPES, à UFSC e ao PPGEA pelo auxílio financeiro durante a pesquisa e a transferência enriquecedora de conhecimento. Agradeço também à FAPESC pelos recursos depositados nesta pesquisa, através do projeto 3896/2013.

Ao Laboratório de Análises do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (Labcal), principalmente a técnica Gisele Olivo, pela incansável ajuda nas análises dos experimentos, e pelas conversas de apoio e incentivo.

Ao Centro Tecnológico da Universidade do Sul de Santa Catarina – CENTEC/UNISUL pelas análises dos experimentos, e ao colega e amigo Jonathan Bork pela ajuda, apoio e por acreditar que o resultado viria e seria brilhante!

Aos colegas da UNISUL, especialmente professora Dra. Elisa Helena Siegel Moecke, pela orientação conjunta na pesquisa e pelas palavras de força e otimismo, que me confortaram na trajetória, e professora Silene Rebelo pela amizade e compreensão quanto às minhas cargas horárias reduzidas na atividade de docência, suportadas pela necessidade de foco e disposição para a pesquisa. E, finalmente, aos

alunos-amigos, que auxiliaram diretamente na execução de todo o trabalho - João Marco Kretzer, Bruno Matheus Pacheco, Paulo Andrade, Carlos Oliveira, Kauan Barcelos e Rodrigo Wheller – sem a ajuda de vocês, com certeza, o caminho teria sido mais árduo. Vocês preencheram meus dias de alegrias e de apoio!

Aos grupo de pesquisa mais unido, a vocês, meus amigos – Roberth Andrés Villazon, Tadeu Maia e Renata Pacheco – minha carinhosa gratidão por todo o incentivo, apoio, e pelos intermináveis cafés recheados de boas risadas e conselhos, que, com certeza, me fizeram mais confiante e tranquila para prosseguir. Tenham certeza que em cada parte do trabalho há um pouquinho de vocês também! Amigo, Andrés, muito obrigada pela incansável e solícita ajuda, tanto nas revisões e traduções, como no compartilhamento das experiências que o doutorado nos proporcionou.

A todos os amigos e professores do PPGEA pelo companheirismo e conhecimentos compartilhados durante a etapa de doutoramento. Em especial à Damariz Nuñez, amiga que me ajudou a atravessar e enfrentar os desafios desta etapa, sempre com conselhos afetuosos e apoio incondicional.

Às amigas Camilla Billo, Mariana Dutra e Tatiana Oliveira por me fazer enxergar que o obstáculo seria superado e que, juntas, iríamos comemorar mais esta vitória. Amigas, vocês fazem parte disso! Taty, sócia, muito obrigada pela compreensão e por permitir que meu foco fosse no trabalho, principalmente nas últimas etapas da pesquisa. São nos detalhes que enxergamos o valor das pessoas!

A todos meus amigos que de uma maneira ou outra, muitas vezes sem perceber, me guiaram e incentivaram na busca de meus objetivos. Compartilho esta vitória com vocês!

Obrigada!!

*“Ninguém é digno do oásis, se não aprender a atravessá-lo” (Augusto Cury)*



“O sucesso nasce do querer, da determinação e da persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo, fará coisas admiráveis”.

(José de Alencar)



## RESUMO

A atenção ao uso eficiente de recursos naturais para alcançar a sustentabilidade, bem como a busca por novas tecnologias e a responsabilidade ambiental e social têm sido uma força motriz fundamental para alcançar a competitividade nos mercados globais. Para a produção de biodiesel, a inovação em tecnologias pode estabelecer novas vantagens competitivas. O plasma é caracterizado como uma tecnologia inovadora a ser explorada como catalisador no processo de produção de biodiesel. Desta forma, o objetivo do presente trabalho é avaliar a tecnologia de plasma como um método alternativo de produção de biocombustíveis, utilizando como matéria-prima o óleo vegetal residual. Para isso, o trabalho se desenvolveu a partir das seguintes etapas: I) estudo dos processos convencionais de conversão de óleos vegetais residuais em ésteres; II) desenvolvimento de um sistema de plasma para a conversão de óleo vegetal residual em ésteres; III) avaliação dos impactos ambientais, sociais e econômicos dos processos produtivos; IV) estabelecimento do potencial de sustentabilidade da tecnologia de plasma para o processo de conversão de óleo vegetal residual em ésteres. Os processos de conversão se deram em amostras de 32 ml de óleos vegetais residuais, 6,4 ml de metanol e adição de 0,5 g de KOH, como catalisador, em tempos de 15 a 120 minutos. Foi utilizada a metodologia de determinação de Valor Global de Impacto (VGI) para mensurar os impactos ambientais, sociais e econômicos dos processos, e os custos econômicos foram levantados a partir dos custos de produção. Os dois indicadores, então, foram utilizados para determinar o Potencial de Sustentabilidade da Produção, através da metodologia do Grid de Sustentabilidade Empresarial. Os resultados do trabalho demonstraram uma taxa de conversão através da tecnologia de plasma de 88,58% com um custo de produção de 0,075 USD.L<sup>-1</sup> e um Valor Global de Impacto classificado como baixo e positivo. O processo a plasma apresentou algumas vantagens, como a menor taxa de produção de subprodutos, com ganhos ambientais significativos. Diante disso, a tecnologia de plasma se mostrou efetiva e favorável na conversão de óleo vegetal residual em ésteres com vantagens ambientais superiores ao processo convencional, maiores taxas de conversão, custos de produção reduzidos e baixa quantidade de subprodutos formados.

**Palavras-chaves:** Óleo vegetal residual. Biodiesel. Plasma. Catálise química. Impacto Ambiental. Potencial de Sustentabilidade.



## ABSTRACT

The efficient use of natural resources to achieve sustainability, as well as the search for new technologies and environmental and social responsibility have been a key driving force for achieving competitiveness in global markets. For biodiesel production, innovation in technologies can establish new competitive advantages. Plasma is characterized as an innovative technology to be exploited as a catalyst in the biodiesel production process. Thus, the objective of the present work is to evaluate plasma technology as an alternative method of producing biofuels, using as raw material residual vegetable oil. For this, the research developed from the following stages: I) study of the conventional processes of conversion of residual vegetable oils into esters; II) conversion of esters by the chemical catalysis process; III) development of a plasma system for the conversion of residual vegetable oil into esters; IV) evaluation of the environmental, social and economic impacts of the productive processes; V) establishment of the sustainability potential of plasma technology for the process of converting residual vegetable oil into esters. The conversion procedures were done in 32 ml samples of residual vegetable oils, 6.4 ml of methanol and 0.5 g of KOH as catalyst in times of 15 to 120 minutes. The methodology used to determine the Global Environmental Impact Value (GEIV) was used to measure the environmental, social and economic impacts of the processes, and the economic costs were calculated based on production costs. The two indicators were then used to determine the Production Sustainability Potential, through the Business Sustainability Grid methodology. The research results demonstrated a conversion rate through 88.58% plasma technology with a production costs of USD 0.075.L<sup>-1</sup> and a Global Impact Value classified as low and positive. The plasma process presented some advantages, such as the lower by-product production rate, with significant environmental gains. Therefore, plasma technology proved to be effective and favorable in the conversion of residual vegetable oil into esters, with greater environmental advantages than the conventional process, with higher conversion rates, reduced production costs and low amount of by-products formed.

**Keywords:** Residual vegetable oil. Biodiesel. Plasma. Chemical catalysis. Environmental Impact. Sustainability Potential.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Correlação entre os Capítulos, objetivos e os artigos submetidos e publicados.....	53
<b>Figura 2.</b> Estrutura de um Triglicerídeo; os radicais R1, R2 e R3 representam os ácidos graxos que originaram o Triglicerídeo.....	61
<b>Figura 3.</b> Oxidação do SO <sub>2</sub> na presença de água.....	64
<b>Figura 4.</b> Estrutura Molecular do Glicerol.....	68
<b>Figura 5.</b> Impacto do elétron na colisão ionizante.....	85
<b>Figura 6.</b> Recombinação de íons.....	85
<b>Figura 7.</b> Recombinação em forma de radiação.....	85
<b>Figura 8.</b> Fluxograma dos objetivos do trabalho relacionados às etapas da metodologia a ser realizada.....	102
<b>Figura 9.</b> Esboço do Reator de plasma ‘piloto 1’.....	104
<b>Figura 10.</b> Sistema do reator de plasma ‘piloto 1’.....	105
<b>Figura 11.</b> Reator de plasma ‘piloto 2’ em funcionamento.....	105
<b>Figura 12.</b> Sistema de operação do reator de plasma ‘piloto 2’.....	106
<b>Figura 13.</b> Sistema do Reator de plasma ‘piloto 2’.....	107
<b>Figura 14.</b> Óleo vegetal residual in natura.....	109





## FIGURES LIST

<b>Fig. 1</b> Transesterification reaction.....	117
<b>Fig. 2.</b> Alkaline transesterification mechanism to vegetable oils.....	118
<b>Fig. 3</b> Acid mechanism transesterification to vegetable oils.....	121
<b>Fig. 4</b> Esterification mechanism of free acid.....	130
<b>Fig. 5</b> Hydroesterification steps. (A) Hydrolysis of triacylglycerols and; (B) esterification of fatty acids. R represents alkyl groups. ....	131
<b>Fig. 6</b> Forms of biodiesel production present in the articles (frequency of the term). ....	142
<b>Fig. 7.</b> The fifty most important terms of 2012.....	145
<b>Fig. 8</b> The fifty most important terms of 2013.....	146
<b>Fig. 9</b> The fifty most important terms of 2014.....	146
<b>Fig. 10</b> The fifty most important terms of 2015.....	146
<b>Fig. 11</b> The fifty most important terms of 2016.....	146
<b>Fig. 12</b> The fifty most important terms of 2017.....	147
<b>Fig. 13</b> Types of catalysts used (term frequency). ....	147
<b>Fig. 14</b> Process of biodiesel production – inputs and outputs. ....	153
<b>Fig. 15</b> Separation of biodiesel and glycerin produced.....	154
<b>Fig. 16</b> Escopo do formulário de avaliação de impacto. ....	175
<b>Fig. 17</b> Plasma reactor with annular cylindrical electrodes.....	191
<b>Fig. 18</b> Non-thermal plasma reactor used in the experiments. ....	191
<b>Fig. 19</b> Biodiesel transesterification reaction by plasma.....	192
<b>Fig. 20</b> Comparison of results for the same sample of waste frying oil methyl esters analyzed by GC-FID and GC-MS; (A) GC-FID spectrum; (B, C, D) NIST library findings for the unidentified peak of interest using GC-MS; (E) GC-MS showing unidentified peak of interest now identified as octadecadienoic acid methyl ester; (F) GC-MS showing unidentified peak of interest now identified as octadecanoic acid methyl ester; (G) GC-MS showing unidentified peak of interest now identified as octadecenoic acid methyl ester.....	195
<b>Fig. 21</b> Plasma reactor system.....	201
<b>Fig. 22</b> Biodiesel and glycerol formed.....	202
<b>Fig. 23</b> Waste cooking oil chromatogram. ....	204
<b>Fig. 24</b> Conversion rates of the samples. ....	207
<b>Fig. 25.</b> Biodiesel samples chromatogram – plasma technology – Sample 5 – 30 min 0.5g KOH.....	209
<b>Fig. 26</b> Catalytic pathway of methyl ester formation through plasma technology. ....	211
<b>Fig. 27</b> Biodiesel samples chromatograms – chemical catalysis process – Sample 1 – 30 min 0.5g KOH. ....	215

<b>Fig. 28</b> Biodiesel samples chromatogram – plasma technology. a) Sample 1 – 15 min 0.25g KOH; b) Sample 2 – 15 min 0.5g KOH; c) Sample 3 – 30 min 0.15g KOH; d) Sample 4 – 30 min 0.25g KOH; e) Sample 5 – 30 min 0.5g KOH.....	219
<b>Fig. 29</b> Biodiesel samples chromatograms – chemical catalysis process. a) Sample 1 – 30 min 0.5g KOH; b) Sample 2 – 120 min 0.5g KOH.	223
<b>Fig. 30</b> Process of biodiesel production – chemical catalysis.....	231
<b>Fig. 31</b> Process of biodiesel production – plasma technology.....	232
<b>Fig. 32</b> Relation between environments, dimensions and aspects of the productive process of waste cooking oil conversion to biodiesel. ....	234
<b>Fig. 33</b> Sustainability assessment factors to determine the Sustainable Production Potential.....	241
<b>Fig. 34</b> Representation of the Enterprise Sustainability Grid proposed by Callado (2010). ....	242
<b>Fig. 35</b> Grid spatial of Enterprise Sustainability Grid (ESB). ....	246
<b>Fig. 36</b> Process Sustainability Scores and Sustainable process identification. ....	246
<b>Fig. 37</b> Enterprise Sustainability Grid (ESG) of chemical catalysis and plasma technology. ....	259

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Limitações e Incertezas relacionadas aos objetivos do trabalho. .....	48
<b>Tabela 2.</b> Ácidos graxos em forma de triglicerídeos mais presentes nos óleos vegetais. ....	62
<b>Tabela 3.</b> Composição dos óleos vegetais mais comuns com relação os ácidos graxos na forma de triglicerídeos. ....	62
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros de qualidade do biodiesel, segundo a Resolução nº 45/2014 da ANP. ....	70
<b>Tabela 5.</b> Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel. ....	74



## TABLE LIST

<b>Table 1</b> Most important terms (elected by authors) per year. ....	140
<b>Table 2</b> The 15 most frequent terms per year. ....	145
<b>Table 3</b> Input data considered for duplicate samples. ....	154
<b>Table 4</b> Power that the devices were connected for 30 minutes. ....	154
<b>Table 5</b> List of stages and activities versus environmental aspects. ...	155
<b>Table 6</b> Environmental Impacts of the productive process of conversion of waste cooking oil to biodiesel. ....	159
<b>Table 7</b> Values assigned to ‘attribute’ variable. ....	163
<b>Table 8</b> Values attributed to magnitude of impacts. ....	163
<b>Table 9</b> Values attributed to the probability of impacts. ....	164
<b>Table 10</b> GEIV classification of the relevance of impacts. ....	164
<b>Table 11</b> Market price of inputs. ....	165
<b>Table 12</b> Environmental Aspects and Global Impact Value (GEIV), according to the physical, biotic and socioeconomic means. ....	167
<b>Table 13</b> Results obtained in relation to the amount of biodiesel formed and glycerin. ....	172
<b>Table 14</b> Cost required to produce 29.5 ml of biodiesel and cost per liter. ....	172
<b>Table 15</b> Summary costs of production of biodiesel from waste cooking oil reported in the literature. ....	174
<b>Table 16</b> Properties of the waste frying oil used in the production of biodiesel through an innovative process of non-thermal plasma - corona discharge. ....	193
<b>Table 17</b> Waste frying oil methyl ester - biodiesel properties. ....	194
<b>Table 18</b> Variations in the amounts of catalyst and time used in the samples in plasma technology process. ....	201
<b>Table 19</b> Physical properties of the waste cooking oil used in the production of biodiesel. ....	205
<b>Table 20</b> Conversion of waste cooking oil samples into methyl esters. ....	206
<b>Table 21</b> Physical properties of the methyl esters produced using plasma technology. ....	207
<b>Table 22</b> Conversion of waste cooking oil samples into methyl esters – chemical catalysis process. ....	213
<b>Table 23</b> Physical properties of the methyl esters produced using catalysis process. ....	214
<b>Table 24</b> Input data considered for samples in chemical catalysis and plasma technology production processes. ....	232

<b>Table 25</b>	Power and time that the devices were connected in both production processes – chemical catalysis and plasma technology. ...	232
<b>Table 26</b>	List of stages and activities <i>versus</i> environmental aspects..	236
<b>Table 27</b>	GEIV classification of the relevance of impacts. ....	239
<b>Table 28</b>	Market price of inputs. ....	240
<b>Table 29</b>	Results categories of Sustainable Dimension.....	243
<b>Table 30</b>	Classification and Significance of Process Sustainability Scores.....	244
<b>Table 31</b>	Grid spatial of Enterprise Sustainability Grid (ESG). ....	244
<b>Table 32</b>	International standards for neutralization value, peroxide and saponification number.....	247
<b>Table 33</b>	Environmental Aspects and Global Impact Value (GEIV), according to the physical, biotic and socioeconomic means for the biodiesel production through plasma technology.....	248
<b>Table 34</b>	Relation with SDG's and dimension and environmental impacts of biodiesel production. ....	248
<b>Table 35</b>	Biodiesel and glycerin production by biodiesel production processes. ....	255
<b>Table 36</b>	Biodiesel and Glycerin yields by technology. ....	256
<b>Table 37</b>	Cost required per liter of biodiesel produced. ....	256
<b>Table 38</b>	Partial Sustainability Scores of environmental (PSs). ....	257
<b>Table 39</b>	Process Sustainability Score (ProcSs). ....	258

## LISTA DE EQUAÇÕES

(Equação 1) .....	83
(Equação 2) .....	84
(Equação 3) .....	87
(Equação 4) .....	87
(Equação 5) .....	110





## EQUATION LIST

(Equation 1).....	163
(Equation 2).....	164
(Equation 3).....	164
(Equation 4).....	165
(Equation 5).....	204
(Equation 6).....	238
(Equation 7).....	238
(Equation 8).....	239
(Equation 9).....	240
(Equation 10).....	242
(Equation 11).....	242
(Equation 12).....	242
(Equation 13).....	243



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Acidification
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AD	Abiotic Depletion
ANP	Agência Nacional de Petróleo
AOCS	American Oil Chemist's Society
AP	Acidification Potential
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATP	Aquatic Toxicity Potential
BP	Biodiesel Production
CENTEC	Centro Tecnológico da Universidade do Sul de Santa Catarina
CC	Corrente Contínua
CCRD	Central Composite Rotable Design
CDM	Clean Development Mechanism
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CS	Crabs Shells
CSs	Corporate Sustainability Score
CZO	Copper doped zinc oxide
DBD	Dielectric-Barrier Discharge
DC	Direct Current
DMC	Dimethyl Carbonate
E	Eutrophication
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Agency
EPS	Escores Parciais de Sustentabilidade
ESG	Enterprise Sustainability Grid
ESE	Escore de Sustentabilidade Empresarial
EUA	Estados Unidos da América
FAPESC	Fundação de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica do Estado de Santa Catarina
FDEE	Função da Distribuição da Energia do Elétron
FIPE	Fundação Instituto de Pesquisas Econômicas
GHG	Greenhouse Gas
GDP	Gross Domestic Product
GP	Glycerin Production
GWP	Global Warming Potential
HT	Human Toxicity
IEA	International Energy Agency
INDC	Intended Nationally Determined Contributions

ISO	International Organization for Standardization
FAME	Fatty acid methyl esters
FAO	United Nations Food and Agriculture Organization
FFA	Free fatty acids
FGV	Fundação Getúlio Vargas
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas Chromatography
GEIV	Global Environmental Impact Value
GRI	Global Reporting Initiative
GSE	Grid de Sustentabilidade Empresarial
HC	Hydrodynamic Cavitation
HDC	Hydrodecarbonylation
HDO	Hydrodeoxygenation
HTPI	Human Toxicity Potential by Ingestion
LCA	Life Cycle Assessment
LCU	Local Current Unit
MCT	Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações
MS	Mollusks Shells
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MME	Ministério de Minas e Energia
MW	Microwave
NBB	National Biodiesel Board
NDC	Nationally Determined Contributions
NIST	National Institute of Standards and Technology
NRTEE	National Round Table on the Environment and the Economy
NUMIC	Núcleo de Microscopia de Alimentos
RHC	Rice Husk Char
RSB	Roundtable on Sustainable Biomaterials
OA	Oil Acid
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
OMAMR	Oil to Methyl Acetate Molar Ratio
ONU	Organização das Nações Unidas
PCOP	Photochemical Oxidation Potential
PEI	Potential Environmental Impact
PIB	Produto Interno Bruto
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

PO	Photochemical Oxidation
ProcSs	Process Sustainability Score
Pro-CREP	Criar, Reciclar, Educar e Preservar
PSs	Partial Sustainability Scores
RSM	Response Surface Methodology
Rf	Relevant Factor
ROS	Reactive Oxygen Species
SCM	Supercritical Methanol
SDG	Sustainable Development Goals
SPO	Sludge Palm Oil
SPp	Sustainable Production Potential
TAG	Triacylglycerols
TE	Terrestrial Ecotoxicity
TFMSA	Trifluoromethanesulfonic Acid
TLC	Thin-Layer Chromatography
TTP	Terrestrial Toxicity Potential
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNFCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
UNISUL	Universidade do Sul de Santa Catarina
scEtOH	Supercritical ethanol
UCO	Used Cooking Oil
VCO	Virgin Cooking Oil
VGI	Valor Global de Impacto
WBCSD	World Business Council of Sustainable Development
WCED	World Commission on Environment and Development
WCO	Waste Cooking Oil



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>37</b>
<b>CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....</b>	<b>39</b>
1.1 INTRODUÇÃO.....	39
1.2 JUSTIFICATIVA .....	41
1.3 OBJETIVOS.....	46
<b>1.3.1 Objetivo geral.....</b>	<b>46</b>
<b>1.3.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>46</b>
1.4 LIMITES DA PESQUISA.....	47
<b>1.4.1 Geográfico .....</b>	<b>47</b>
<b>1.4.2 Temporal .....</b>	<b>47</b>
<b>1.4.3 Limitações metodológicas e incertezas.....</b>	<b>47</b>
1.5 ESCOPO METODOLÓGICO DA PESQUISA E ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO .....	51
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>55</b>
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>55</b>
2.1 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA E OS BIOCOMBUSTÍVEIS .....	57
<b>2.1.1 Óleos Vegetais .....</b>	<b>60</b>
2.1.1.1 Classificação dos Óleos Vegetais .....	60
2.1.1.2 Composição física e química .....	60
2.1.1.3 Análises químicas dos triglicerídeos.....	63
2.1.1.4 As potencialidades para a produção de biodiesel.....	66
<b>2.1.2 Biodiesel.....</b>	<b>67</b>
2.1.2.1 Propriedades do Biodiesel .....	68
2.1.2.2 Qualidade do Biodiesel.....	69
2.1.2.3 Fontes para produção de biodiesel.....	72

2.2 A INSUSTENTABILIDADE NO USO DOS RECURSOS NATURAIS NÃO RENOVÁVEIS .....	73
<b>2.2.1 Aspectos Sociais e Ambientais da produção de biodiesel.....</b>	<b>74</b>
<b>2.2.2 Aspectos econômicos da produção de biodiesel.....</b>	<b>77</b>
2.3 PLASMA.....	80
<b>2.3.1 Processo de Funcionamento do Plasma.....</b>	<b>81</b>
<b>2.3.2 Plasma não-térmico.....</b>	<b>88</b>
2.3.2.1 Reatores de Plasma não-térmico.....	90
2.4 PRINCÍPIOS DA SUSTENTABILIDADE .....	91
<b>2.4.1 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável.....</b>	<b>92</b>
<b>2.4.2 Desempenho Ambiental .....</b>	<b>94</b>
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>99</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS .....</b>	<b>99</b>
3.1 METODOLOGIA GERAL .....	101
<b>3.1.1 Estudo dos processos convencionais de conversão de óleo vegetal residual em ésteres .....</b>	<b>103</b>
<b>3.1.2 Processo de conversão óleo vegetal residual em ésteres através da catálise química convencional.....</b>	<b>103</b>
<b>3.1.3 Desenvolvimento de um sistema de plasma para conversão de óleo vegetal residual em ésteres .....</b>	<b>103</b>
3.1.3.1 Processo de Conversão de Óleo Vegetal Residual em Ésteres.....	107
3.1.3.1.1 <i>Caracterização da amostra in natura .....</i>	<i>108</i>
3.1.3.1.2 <i>Preparação da matéria-prima .....</i>	<i>108</i>
3.1.3.2 Análises do processo de conversão de óleo vegetal em ésteres através da tecnologia de plasma.....	109
<b>3.1.4 Avaliação dos impactos ambientais, sociais e econômicos do processo convencional de conversão de óleo vegetal em ésteres e do processo através da tecnologia de plasma.....</b>	<b>111</b>
3.1.4.1 Determinação do Valor Global de Impacto .....	111



3.1.4.2	Determinação do custo do processo produtivo .....	111
<b>3.1.5</b>	<b>Estabelecimento do potencial de sustentabilidade da produção de ésteres através da utilização de óleo vegetal residual por meio da tecnologia de plasma .....</b>	<b>112</b>
	<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>113</b>
	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>113</b>
4.1	ARTIGO 01: OS PROCESSOS CONVENCIONAIS DE CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM ÉSTERES..	115
<b>4.1.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>116</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Transesterification Method .....</b>	<b>117</b>
4.1.2.1	Homogeneous-catalyzed and Heterogeneous-catalyzed transesterification .....	118
<i>4.1.2.1.1</i>	<i>Alkaline catalysis.....</i>	<i>118</i>
<i>4.1.2.1.2</i>	<i>Acid catalysis.....</i>	<i>121</i>
4.1.2.2	Enzyme-catalyzed transesterification .....	126
4.1.2.3	Non-catalyzed transesterification.....	127
<i>4.1.2.3.1</i>	<i>Supercritical Methanol.....</i>	<i>127</i>
<b>4.1.3</b>	<b>Esterification Method.....</b>	<b>128</b>
4.1.3.1	Hidroesterification .....	130
<b>4.1.4</b>	<b>Innovative processes.....</b>	<b>132</b>
4.1.4.1	Microwaves.....	132
4.1.4.2	Cavitationnal reactors .....	134
4.1.4.3	Ultrasonic cavitation .....	134
<i>4.1.4.3.1</i>	<i>Hydrodynamic cavitation .....</i>	<i>137</i>
4.1.4.4	Plasma.....	138
<b>4.1.5</b>	<b>Discussions .....</b>	<b>139</b>
<b>4.1.6</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>142</b>

4.2	ARTIGO 02: AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS, SOCIAIS E ECONÔMICOS DO PROCESSO CONVENCIONAL DE CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM ÉSTERES .	149
<b>4.2.1</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>149</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Methodology</b> .....	<b>152</b>
4.2.2.1	Process of conversion of waste cooking oil into biodiesel ....	152
4.2.2.2	Global environmental impact value assessment .....	155
4.2.2.2.1	<i>Costing of biodiesel production</i> .....	165
4.2.2.3	Biodiesel Characterization.....	166
4.2.2.4	Environmental and social impacts of the productive process	166
4.2.2.5	Costing of the production process .....	171
<b>4.2.3</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>174</b>
4.3	ARTIGO 3: O PROCESSO DE CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM ÉSTERES ATRAVÉS DA TECNOLOGIA DE PLASMA.....	187
<b>4.3.1</b>	<b>Experimentos realizados no ‘Piloto 1’ – Biodiesel production using fatty acids from food industry waste using corona discharge plasma technology</b> .....	<b>187</b>
4.3.1.1	Introduction .....	187
4.3.1.2	Methodology.....	190
4.3.1.2.1	<i>Raw material acquisition and preparation</i> .....	190
4.3.1.2.2	<i>Corona discharge reactor</i> .....	191
4.3.1.2.3	<i>Pilot optimization</i> .....	192
4.3.1.2.4	<i>Biodiesel production process</i> .....	192
4.3.1.2.5	<i>Methyl esters (biodiesel) characterization</i> .....	192
4.3.1.3	Results and discussion.....	193
4.3.1.3.1	<i>Waste frying oil properties</i> .....	193
4.3.1.3.2	<i>Methyl ester (biodiesel) production</i> .....	194
4.3.1.3.3	<i>Identification of esters by chromatography (CG–FID and CG–MS)</i> .....	194

4.3.1.4	Conclusions.....	196
<b>4.3.2</b>	<b>Experimentos realizados no ‘Piloto 2’ - Catalytic process for biodiesel production using waste oil: Plasma technology process and chemical catalysis .....</b>	<b>197</b>
4.3.2.1	Introduction.....	198
4.3.2.2	Methodology.....	200
4.3.2.2.1	<i>Raw material Preparation.....</i>	<i>200</i>
4.3.2.2.2	<i>Plasma Reactor .....</i>	<i>200</i>
4.3.2.2.3	<i>Biodiesel production process using plasma technology... ..</i>	<i>201</i>
4.3.2.2.4	<i>Biodiesel production process using chemical catalysis process.....</i>	<i>202</i>
4.3.2.2.5	<i>Methyl esters (biodiesel) characterization .....</i>	<i>203</i>
4.3.2.3	Results and Discussion .....	204
4.3.2.3.1	<i>Waste cooking oil properties.....</i>	<i>204</i>
4.3.2.3.2	<i>Biodiesel production using plasma technology.....</i>	<i>206</i>
4.3.2.3.3	<i>Biodiesel production using chemical catalysis process....</i>	<i>213</i>
4.3.2.3.4	<i>Possible uses for biodiesel.....</i>	<i>216</i>
4.3.2.4	Conclusions.....	216
4.4	ARTIGO 04: POTENCIAL DE SUSTENTABILIDADE DA TECNOLOGIA DE PLASMA PARA CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM ÉSTERES.....	225
<b>4.4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>226</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Methodology.....</b>	<b>230</b>
4.4.2.1	Process of conversion of waste cooking oil into biodiesel ....	230
4.4.2.2	Global environmental impact value assessment related to biodiesel production using plasma technology.....	233
4.4.2.3	Costing of biodiesel production.....	239
4.4.2.4	Process Sustainability Score (ProcSs) .....	240
<b>4.4.3</b>	<b>Results and discussion.....</b>	<b>246</b>

4.4.3.1 Biodiesel Characterization.....	246
4.4.3.2 Environmental and social impacts of the productive process using plasma technology.....	247
4.4.3.3 Costing of the production processes.....	256
4.4.3.4 Process Sustainability Score.....	257
<b>4.4.4 Conclusion.....</b>	<b>260</b>
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>263</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>263</b>
<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS .....</b>	<b>265</b>
5.1 CONCLUSÕES.....	265
5.2 RECOMENDAÇÕES FUTURAS .....	267
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>269</b>

**CAPÍTULO 1**  
**CONSIDERAÇÕES INICIAIS**



## CONSIDERAÇÕES INICIAIS

### 1.1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energias renováveis tem sido um dos objetivos dos governos de todo o mundo, fato comprovado na Rio + 20 realizada em junho de 2012, conferência mundial da Organização das Nações Unidas (ONU), onde foi citado o uso de energias renováveis como um dos pilares do desenvolvimento sustentável.

Aliado a isto, o contexto do mercado internacional de energia aponta para a necessidade da busca de novas formas de energia que possam vir a complementar a utilização dos combustíveis derivados de petróleo, no intuito de diminuir a dependência mundial dos combustíveis fósseis, bem como reduzir o impacto ambiental causado pela utilização dos mesmos. A origem dessa preocupação está principalmente relacionada com o impacto ambiental causado pelos gases de combustão emitidos através da queima dos combustíveis derivados do petróleo (BRITO, 2013).

O perfil da matriz energética do mundo, como também do Brasil está mudando por razões econômicas, ambientais e por esgotamento de fontes naturais. Nos últimos anos, no mundo, tem-se investido em pesquisa e inovação com o objetivo de propor novas fontes energéticas, com resultados bastante promissores, inclusive, na substituição de parte significativa da energia atômica em razão da segurança da população.

No Brasil tem se buscado investir em pesquisas e na produção de novas fontes energéticas (LIMA, 2012). Assim como o etanol já se consolidou como alternativa à gasolina, o biodiesel apresenta um grande potencial de substituição renovável ao óleo diesel, fazendo com que se reduza a dependência dos transportes frente aos derivados de petróleo.

Inicialmente, as pesquisas para a produção de biodiesel surgiram a partir da utilização de óleos e gorduras vegetais e animais, os quais eram submetidos a uma reação conhecida por transesterificação, na qual, os triglicerídeos presentes na matéria prima reagem com um álcool de cadeia curta, em geral, metanol e etanol, produzindo moléculas de éster e de glicerina (BRITO, 2013).

No entanto, tais pesquisas evoluíram com o propósito de buscar matérias-primas de menor custo, e, desta forma, as pesquisas com óleos e gorduras residuais ganharam espaço. Atualmente, tais pesquisas já apresentam ótimos resultados com relação à qualidade do biodiesel obtido, bem como do impacto ambiental positivo que essas pesquisas trouxeram para a sociedade.

A utilização de resíduos, sejam eles animais ou vegetais, para a produção de biodiesel apresenta um novo passo para alcançar a sustentabilidade, uma vez que possibilita a geração de energia a partir de resíduos que são poluentes em potencial, já que, na maioria das vezes não são dispostos de maneira adequada no ambiente.

Essas pesquisas apresentam estágios distintos de avanço tecnológico em relação ao processo de catálise química convencional. A produção de biodiesel a partir de óleo de fritura, em particular, já apresenta resultados concretos. Porém, o que se conhece sobre a produção de biocombustíveis a partir do óleo de fritura baseia-se no processo convencional, por onde a reação de transesterificação ocorre por meio de catálise química.

Desta forma, o que se pretende neste trabalho é a aplicação de uma nova tecnologia – o plasma – como propulsora da catálise das reações químicas que estimulam a produção de biodiesel. O plasma é um gás ionizado contendo espécies carregadas e neutras, incluindo elétrons livres, átomos e moléculas, que, uma vez que interagem com gases neutros propulsionam os processos de dissociação, ionização e outras reações químicas com o gás neutro (BARROS, 2013).

No processo de produção de biodiesel através dos processos tradicionais ocorre a geração de uma quantidade de glicerol equivalente a 10% do biodiesel produzido, influenciando negativamente no mercado nacional e internacional da glicerina.

A tecnologia do reator a plasma apresenta vantagens tanto na produção do biodiesel em relação ao método convencional devido ao tempo de reação ser menor, a facilidade na separação do produto, como no produto final, pois o biodiesel gerado pode liberar 10 vezes menos material particulado que o diesel produzido por processos convencionais (ISTADI, et al., 2009).

Porém, de forma a comprovar as vantagens, principalmente sociais, ambientais e econômicas, é necessário que se avalie o desempenho – ambiental, social e econômico – da nova tecnologia. A avaliação do desempenho, em termos da dimensão ambiental da sustentabilidade, deve levar em consideração todos os impactos ambientais que ocorrem durante seu ciclo de vida. Cientificamente existem várias pesquisas que tratam das melhorias ambientais com relação à substituição do diesel pelo biodiesel, principalmente com relação à redução de emissões atmosféricas de dióxido de enxofre, monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos (ORLANDIN, 2013; ZORTEA, 2015; CASTANHEIRA et al., 2014; LANZUELA, 2015). Porém, os trabalhos existentes abordam somente a



etapa de uso do produto, durante a combustão dos combustíveis, como forma de produção de energia. Sendo assim, há uma carência de dados que apresentem as vantagens das diferentes formas de produção de biodiesel, uma vez que se entende ser a etapa mais importante quanto aos aspectos ambientais, econômicos e sociais.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

As indústrias estão cada vez mais preocupadas em atingir e demonstrar um desempenho ambiental correto que seja coerente com a política adotada pela empresa e seus objetivos ambientais. Um dos meios de colocar esta preocupação em prática é proceder por meio do controle dos impactos sobre o meio ambiente de suas atividades, produtos e serviços. Para isso, as empresas têm que se adequar às legislações ambientais cada vez mais exigente, ao desenvolvimento de políticas econômicas, e outras medidas que planejem adotar a proteção ao meio ambiente, e da crescente preocupação das partes interessadas em relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável (ABNT, 2004a).

Relata-se que a constatação da finitude dos recursos naturais, despertou a consciência de que esses não têm capacidade ilimitada de absorção e atenuação de impactos, devendo, nesse caso, serem revistas às práticas poluidoras, de forma a assegurar a qualidade desses bens (SAITO, 2001).

Os óleos vegetais configuram-se em um dos resíduos que corriqueiramente tem destino final contraditório, podendo representar riscos de poluição ambiental. Estima-se que no Brasil 8.650 milhões de toneladas de óleo de fritura sejam produzidos ao ano, sendo 7.600 milhões de toneladas consumidos e 1.450 milhões de toneladas exportados. Deste montante, estima-se que somente 5% sejam reciclados (ABIOVE, 2018).

Uma variedade de matérias-primas pode ser usada para produzir biodiesel (MPCO, 2008). Estes incluem matéria-prima de óleo virgem (US ENERGY INFORMATION, 2013), óleo vegetal residual, gorduras animais (LEONARD, 2007), algas (KIONG, 2006), óleo de halófitos como *Salicornia bigelovii* (GLENN et al., 1998) e lodo de esgoto (CASEY, 2010). Muitos pesquisadores sugeriram que o óleo vegetal residual é a melhor matéria-prima para produzir biodiesel, mas como a oferta disponível é consideravelmente menor do que a quantidade de combustível a base de petróleo utilizada para transporte e aquecimento, esta solução isolada não seria suficiente para atender a demanda.

Segundo a Associação Brasileira das indústrias de óleos vegetais – ABIOVE (2018) da produção total de biodiesel no ano de 2017

equivalente a 4.291.276 m<sup>3</sup>, somente 59.408 m<sup>3</sup> de biodiesel se originaram do óleo de fritura usado, o que corresponde a 2% da produção. A maior parte da produção é proveniente do óleo de soja (71%), em seguida 17% da produção de biodiesel são oriundos das gorduras animais. Até o mês de setembro de 2018, a produção de biodiesel era de 2.914.993 m<sup>3</sup>, sendo 51.907 m<sup>3</sup> de biodiesel originários dos óleos de fritura usados. Apesar da pequena participação do óleo de fritura na produção do biodiesel, é importante estabelecer mecanismos e práticas frequentes de coleta e entrega às usinas visando o aumento dessa participação.

O óleo de fritura polui os rios por conter carga orgânica elevada que, em sua digestão, requer oxigênio dissolvido, essencial à respiração dos peixes e outras formas de vida. Também contribui para formar um filme flutuante que prejudica a oxigenação das águas, já que não são miscíveis. Além disto, a decomposição anaeróbia do óleo, assim como de todo material orgânico, emite metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água na atmosfera, gerando gases de efeito estufa que contribuem para o superaquecimento terrestre (RIBEIRO et al., 2010).

Diante deste contexto, ressalta-se a importância do tratamento dos resíduos por meio de práticas economicamente vantajosas, as quais oferecem possibilidade de controle ambiental. Neste sentido, a utilização de óleos vegetais têm a possibilidade de direcionamento para a produção de biodiesel, configurando-se como uma alternativa extremamente promissora, visto que possibilita a conversão de um resíduo em uma fonte de energia renovável, além de criar novas alternativas de renda para pequenos produtores tanto pelo surgimento de demanda por insumos (etanol) e pela utilização do biodiesel em motores rurais e sistemas de aquecimento de aves e suínos.

A partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel foi de 2%, entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3%, entre julho e dezembro de 2009 foi de 4% e entre janeiro de 2010 e junho de 2014 foi de 5%. Entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% e entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7%. A partir de março de 2017 a mistura passou a ser de 8%, em volume, conforme Lei 13.263/2016. Atualmente a produção de biocombustíveis no Brasil é de 4.291.294 m<sup>3</sup> em dezembro de 2017 sendo que a Região Sul do país possuía, em 2017, uma produção de 1.762.185 m<sup>3</sup> (41%), e o estado de Santa Catarina teve uma produção de biodiesel de 121.965 m<sup>3</sup> neste mesmo ano, correspondendo cerca de 3% da produção do país.

De acordo com o Boletim da Agência Nacional de Petróleo (ANP), entre os meses de janeiro e fevereiro de 2018, foram ofertados 879.786 m<sup>3</sup> de biodiesel, sendo que foram arrematados em leilão 713.376 m<sup>3</sup>, com um preço médio de R\$ 2.600,00/m<sup>3</sup> (ANP, 2018).

No ano de 2015, foi adotado um novo acordo – Acordo de Paris – com o objetivo central de fortalecer a resposta global à ameaça da mudança do clima e de reforçar a capacidade dos países para lidar com os impactos decorrentes dessas mudanças, onde 195 países Parte da UNFCCC - *United Nations Framework Convention on Climate Change* comprometessem a reduzir emissões de gases de efeito estufa (GEE) para limitar o aumento da temperatura a 1,5°C acima dos níveis pré-industriais (MMA, 2018).

Para o alcance do objetivo final do Acordo, os governos se envolveram na construção de seus próprios compromissos, a partir das chamadas Pretendidas Contribuições Nacionalmente Determinadas (iNDC, *Intended Nationally Determined Contributions*). A NDC do Brasil comprometeu-se a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 43% abaixo dos níveis de 2005, em 2030, aumentar a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para aproximadamente 18% até 2030 e alcançar uma participação estimada de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética em 2030 (MMA, 2018).

Desta forma, foi apresentado o RenovaBio que, de acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME, 2018), o RenovaBio é uma política de Estado que, pela primeira vez, objetiva traçar uma estratégia conjunta para reconhecer o papel estratégico de todos os tipos de biocombustíveis (etanol, biodiesel, biometano, bioquerosene, segunda geração etc) na matriz energética brasileira, tanto no que se refere à sua contribuição para a segurança energética, com previsibilidade, quanto para mitigação de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa no setor de combustíveis.

As ações propostas pelo RenovaBio deverão sempre buscar, além da competitividade com equidade, credibilidade, diálogo, eficiência, previsibilidade, por sustentabilidade através do desenvolvimento de ações com respeito e estímulo à sustentabilidade econômica, social e ambiental, e reconhecimento de que esse tripé é fundamental para o suporte aos biocombustíveis no presente e no futuro (MME, 2018).

Sendo assim, a importância do presente trabalho é justificada diante do conhecido potencial energético que o biodiesel apresenta; pelo fato de que o óleo de fritura é um dos resíduos domésticos e da indústria de alimentos mais produzidos, e mesmo assim, ainda não se tem em vista a criação de uma política de conscientização social quanto ao uso desse

resíduo como matéria-prima para a produção de biodiesel; e ainda, de modo a apresentar uma nova tecnologia para produção de biodiesel que vai ao encontro dos objetivos firmados no Acordo de Paris, em 2015, bem como aqueles estabelecidos através da política do RenovaBio.

Além disso, o trabalho se justifica ainda por/pelo(a):

→ *Geração de impactos ambientais provenientes do mau gerenciamento do óleo vegetal após sua utilização.*

Sabe-se, de acordo com a Administração de Informações de Energia (U.S. Energy Information Administration) e Radich (2006), que a média per capita de geração de óleo vegetal de fritura é de 9 quilos, sendo que os países desenvolvidos geram entre 100 mil a 200 mil toneladas de óleo de cozinha por ano (CARTER et al., 2005; KULKARNI, DALAI, 2006). Já no Brasil, Casttelanelli (2008), estimou produção média de 50.000 litros mensais de óleo já utilizado, o que corresponde a cerca de 5 litros por habitante anualmente.

Tais dados tornam-se preocupantes, devido ao mau gerenciamento deste tipo de resíduo. O descarte incorreto dos óleos vegetais representa uma série de riscos de poluição ambiental. Após consumo, sua disposição final inadequada gera diversos problemas, podendo-se citar: incrustações nas tubulações por onde passa, pois esse resíduo se emulsifica com a matéria orgânica, formando crostas e retendo resíduos sólidos, podendo atrair vetores e causar mau cheiro; acréscimo das pressões internas das tubulações, causado pelas incrustações, podendo romper os dutos e contaminar o solo e o lençol freático, além de ser necessária a utilização de produtos tóxicos nocivos ao meio ambiente para a retirada dessas crostas; prejudica as comunidades aquáticas, pois, pela diferença de densidade entre o óleo e a água, o óleo sobrenada, impedindo a entrada de luz, reduzindo a interface ar-água, dificultando as trocas gasosas e, conseqüentemente, a oxigenação do corpo hídrico; além do desperdício, pois é um excelente subproduto para a cadeia produtiva (OLIVEIRA e SOMMERLATTE, 2009).

→ *Dificuldades do uso das tecnologias convencionais para produzir biodiesel a partir da mistura de óleos vegetais de diferentes naturezas e com elevada acidez, presença de água e geração de coprodutos como a glicerina:*

A produção de biodiesel por processo convencional empregando catalisadores alcalinos ou ácidos necessita de purificação. Esta purificação normalmente é realizada por lavagens sucessivas com água para eliminar impurezas e diminuir a acidez, gerando uma quantidade

significativa de efluentes e gastos de água, aliado a isto se tem o tempo de reação para produção de biodiesel.

Com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) criado por Decreto Lei em 23 de dezembro de 2003 e complementado pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 pelo governo brasileiro (BRASIL, 2016), fica estabelecido um aumento gradual da adição de biodiesel ao diesel, conforme a programação definida em âmbito federal será colocada da ordem de 80 mil toneladas de glicerina (resíduo da fabricação do biodiesel) por ano no mercado brasileiro, sendo que a produção de cada 90 metros cúbicos de biodiesel é acompanhada por 10 m<sup>3</sup> de glicerina pura (FAIRBANKS, 2009). Dessa forma, considerando a mistura B4, em um ano serão produzidos 1,9 milhão de m<sup>3</sup> de biodiesel e 210 mil m<sup>3</sup> de glicerina. Dados da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim) registram a demanda nacional entre 35 mil e 40 mil toneladas (da bidestilada, com 99,5% de pureza mínima), atendida pela ocupação parcial de uma capacidade produtiva entre 55 mil e 60.000t.ano<sup>-1</sup> (FAIRBANKS, 2009). Levando em consideração a produção de biodiesel e glicerina anual, a previsão para o ano de 2018 é de aproximadamente 3,8 milhões de m<sup>3</sup> de biodiesel, e 420 mil m<sup>3</sup> de glicerina. A glicerina, que pode ser usada na preparação de diversos produtos, tem o seu uso condicionado ao seu grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95%; porém a glicerina bruta proveniente da fabricação do biodiesel apresenta cerca de 30% de impureza, sua purificação gera custos que, dependendo do produto final, pode inviabilizar o seu uso.

→ *Carência de estudo dos aspectos ambientais e econômicos da conversão de óleos vegetais em ésteres pelos métodos químicos convencionais e através da tecnologia de plasma:*

Pouco se sabe sobre outras formas de conversão de óleos vegetais residuais em ésteres, diferente dos processos catalíticos convencionais. Desta forma, para se possa avaliar aos aspectos ambientais e econômico dos processos produtivos será necessário um estudo que identifique os custos da matéria-prima, como os aspectos relacionados à coleta do óleo vegetal e aqueles relacionados ao armazenamento e acondicionamento da matéria-prima até o processo produtivo, bem como os custos do processo produtivo, com relação ao processo convencional, e a nova tecnologia proposta – plasma – respectivamente. Assim será possível concluir se as vantagens ambientais do processo através da tecnologia de plasma ultrapassam seus custos de operação, e ainda, quais são as contribuições sociais do processo.

Já que, mesmo estando o biodiesel inserido na matriz energética brasileira, ainda existe a necessidade de reforçar os investimentos nas pesquisas realizadas nessa área, pois, as pesquisas na área de exploração e produção de petróleo ainda são dominantes em relação aos combustíveis alternativos.

Dessa forma, é preciso apresentar novas formas de produção de energia a partir de novas matérias-primas e novas tecnologias para que as próximas gerações possam ter melhores alternativas no que diz respeito à utilização dos recursos naturais para a geração de energia.

Portanto, este trabalho apresenta um novo processo de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura como uma alternativa de recuperação energética a partir de resíduos, aliada a uma forma ambientalmente correta de disposição de resíduos sólidos. Desta forma, pretende-se com o trabalho avaliar a tecnologia de plasma como um método alternativo de produção de biocombustíveis, utilizando como matéria-prima o óleo vegetal residual, levando em consideração seu desempenho ambiental, sob os ambientes físico, biótico e antrópico, e sua viabilidade econômica, avaliando seus custos de produção.

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1 Objetivo geral

O presente trabalho visa avaliar a tecnologia de plasma como um método alternativo de produção de biodiesel, utilizando como matéria-prima o óleo vegetal residual, levando em consideração seu desempenho ambiental, sob os ambientes físico, biótico e antrópico, e sua viabilidade econômica.

#### 1.3.2 Objetivos específicos

- I. Estudar os processos convencionais de conversão de óleo vegetal residual em ésteres;
- II. Desenvolver um sistema de plasma para conversão de óleo vegetal residual em ésteres;
- III. Avaliar os impactos ambientais, sociais e econômicos do processo convencional de conversão de óleo vegetal em ésteres e do processo através da tecnologia de plasma;
- IV. Estabelecer o potencial de sustentabilidade da produção de ésteres através da utilização de óleo vegetal residual por meio da tecnologia de plasma.

## 1.4 LIMITES DA PESQUISA

### 1.4.1 Geográfico

A avaliação ambiental e econômica refere-se ao processo de produção de biodiesel, a partir do óleo de fritura saturado, em duas modalidades distintas: catálise química convencional, através da adição de um catalisador químico e procedimentos de bancada, e processo a plasma, a qual obteve o auxílio de descargas elétricas propulsoras de energia como forma de catalisador da reação. Os dois processos utilizaram as mesmas quantidades de insumos (óleo de fritura saturado, álcool, catalisador químico), bem como, foram realizadas em tempos de reação iguais.

Os óleos de fritura saturados utilizados no trabalho foram coletados de diferentes restaurantes da região da Baixada do Massiambu, no município de Palhoça, Estado de Santa Catarina.

Os procedimentos laboratoriais foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL), sob coordenação da prof. Dra. Elisa Helena Siegel Moecke, e no Laboratório de Plasma da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL), sob coordenação da Prof. Dra. Anelise Leal Vieira Cubas.

Foram procedidas análises por cromatografia gasosa Shimadzu Co (Kyoto, Japan) modelo GC-2010AF, equipado com uma coluna capilar FAMEWAX (30 m x 0,25 mm x 0,1 µm) com detector de ionização de chama no Núcleo de Microscopia de Alimentos – NUMIC do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Centro Tecnológico da Universidade do Sul de Santa Catarina (Centec – UNISUL).

### 1.4.2 Temporal

O processo de amostragem e de análises laboratoriais foi realizado de acordo com normativas e condições de trabalho pertinentes em um período de 2015-2018.

### 1.4.3 Limitações metodológicas e incertezas

A Tabela 1 apresenta as limitações e incertezas relacionadas aos objetivos da pesquisa, descrevendo-as em cada etapa do trabalho. Cabe ressaltar que muitas das limitações tiveram como limitação principal a

carência de recurso financeiro para fomentar o andamento da pesquisa, principalmente com relação às análises químicas.

**Tabela 1.** Limitações e Incertezas relacionadas aos objetivos do trabalho.

<b>Objetivos da Pesquisa</b>	<b>Limitações</b>	<b>Incertezas</b>
<b>Estudar os processos convencionais de conversão de óleo vegetal residual em ésteres</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilização de base de dados específicos: ProQuest, Scopus e Web of Science</li> <li>- Eventualmente, estudos relevantes para o trabalho que não estivessem disponíveis nessas bases de dados no momento da busca não foram incluídos na versão final da pesquisa.</li> <li>- As pesquisas, as quais foram utilizadas para discussão do trabalho foram pesquisas atuais, em geral, dos últimos cinco anos.</li> <li>- A fonte utilizada é uma fonte comercial de 17kV, sem possibilidade de ajuste de potência.</li> <li>- O ar utilizado foi o Argônio, por ser o gás inerte de menor custo.</li> <li>- As análises químicas realizadas foram aquelas acessíveis e disponíveis para serem realizadas em laboratório próprio. A única análise subsidiada, ou feita em parcerias, foi a cromatografia gasosa (CG). Demais análises constantes na Resolução ANP n.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não foram adotados parâmetros qualitativos que pudessem inferir em quaisquer incertezas sendo que as incertezas foram relacionadas somente aos resultados dos estudos analisados.</li> </ul>
<b>Desenvolver um sistema de plasma para conversão de óleo vegetal residual em ésteres</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nessa etapa do trabalho as incertezas estão relacionadas às incertezas intrínsecas dos métodos de análise empregados.</li> </ul>



Objetivos da Pesquisa	Limitações	Incertezas
<b>Avaliar os impactos ambientais, sociais e econômicos do processo convencional de conversão de óleo vegetal em ésteres e do processo através da tecnologia de plasma</b>	45/2014 não puderam ser realizadas devido a carência financeira.  - A avaliação dos impactos ambientais, sociais e econômicos consideraram apenas o processo de catálise química convencional, ou seja, através da reação de transesterificação com a utilização de catalisador básico.	- Foram adotados valores de 1 a 4 para avaliação dos impactos ambientais, sociais e econômicos. - A avaliação dos impactos estudados foi realizada por dez especialistas na área de biodiesel, sendo esses profissionais e cientistas da área de biocombustíveis. A avaliação apresentada nos resultados é uma correlação das respostas e classificações dos questionários enviados para os especialistas, sendo adotada a classificação mais abordada por eles. Diante disso, por se tratar de um valor que se fundamenta na experiência de cada profissional, ele é subjetivo, o que traz incertezas ao resultado final do método. - A potência e gastos dos equipamentos utilizados no processo produtivo foram estipulados através de estimativas de tempo de consumo e gasto energético, de acordo com a especificidade de cada equipamento.

Objetivos da Pesquisa	Limitações	Incertezas
<p><b>Estabelecer o potencial de sustentabilidade da produção de ésteres através da utilização de óleo vegetal residual por meio da tecnologia de plasma</b></p>	<p>- O potencial de Sustentabilidade se baseou na Metodologia de Callado (2010), e utilizou-se de artifícios de comparação entre o método produtivo através da catálise química e a tecnologia de plasma.</p>	<p>Contudo, esses valores estão sujeitos a variações nas condições de operação dos equipamentos.</p> <p>- Os valores econômicos dos insumos e gasto energético foram baseados em valores de mercado, conforme apresentado na Metodologia, bem como a inflação adotada utilizou dados do Banco Mundial.</p> <p>Apesar de ser uma metodologia já consolidada na literatura e a fonte dos dados ser sólida, em ambos os casos se tratam de estimativas que possuem incertezas intrínsecas</p> <p>- O potencial de Sustentabilidade atribuiu valores – <i>Scores</i> – para os fatores ambiental, econômico e social, sendo esses relacionados aos Fatores de Relevância e a quantidade de impactos levantados para cada um desses fatores.</p> <p>- Foram adotados valores mínimos, médios e máximos para estipular Escore de Sustentabilidade Parcial dos fatores:</p>

Objetivos da Pesquisa	Limitações	Incertezas
		<p>ambiental, econômico e social.</p> <p>- A classificação do Potencial de Sustentabilidade se dá numa escala de 0 a 3, sendo Sustentabilidade Insuficiente, Fraca, Relativa e Satisfatória, respectivamente.</p> <p>- Os processos produtivos enquadram-se em posições de I a VIII no Grid de Sustentabilidade, variando os aspectos ambientais, sociais e econômicos, sendo o posicionamento VIII reflexo do processo sustentável, atrelando também um caráter subjetivo aos resultados.</p>

## 1.5 ESCOPO METODOLÓGICO DA PESQUISA E ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

O capítulo 1 apresenta as Considerações Iniciais: introdução, justificativa, os objetivos, as hipóteses do trabalho e os limites da pesquisa.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica referente aos tópicos apresentados nos objetivos específicos. Primeiramente são abordadas considerações a respeito da matriz energética brasileira e a participação dos biocombustíveis. Em seguida é apresentada uma contextualização quanto ao biodiesel, suas fontes de produção, propriedades físicas e químicas, e os fatores que influenciam na viabilidade econômica do processo, bem como os aspectos relacionados à rentabilidade da produção de biodiesel. São apresentadas também algumas peculiaridades referentes aos óleos vegetais, sua classificação e composição física e química, assim como os principais problemas quanto

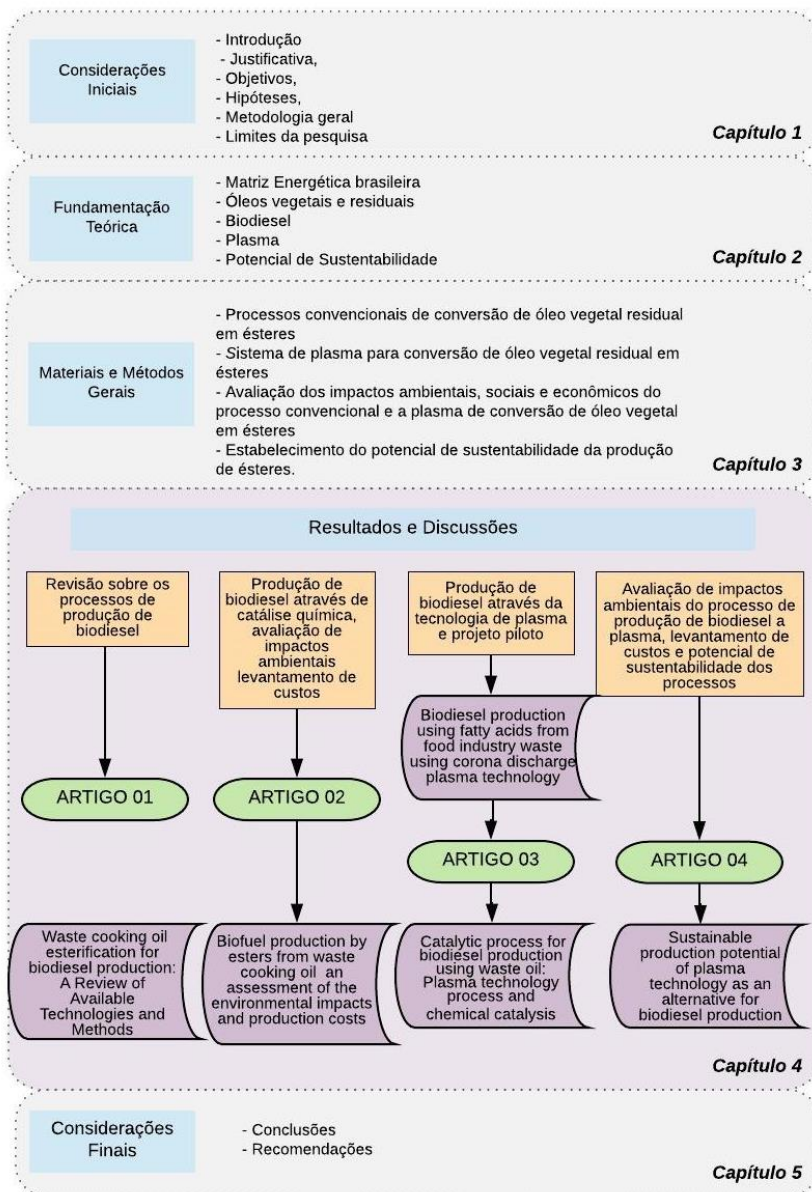
ao descarte incorreto e a reciclagem desse material. O capítulo ainda aborda as propriedades do biodiesel, os parâmetros de qualidade, as fontes de produção e os aspectos sociais, econômicos e ambientais da produção. A tecnologia de plasma também é apresentada, bem como suas classificações e princípios de funcionamento. Por fim, o capítulo aborda a temática de sustentabilidade, apresentando os princípios, os objetivos do Desenvolvimento Sustentável e o conceito de desempenho ambiental.

No capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados para cada etapa do trabalho, relacionando os objetivos da pesquisa: *i)* estudo dos processos convencionais de conversão de óleo vegetal residual em ésteres; *ii)* desenvolvimento de um sistema de plasma para conversão de óleo vegetal residual em ésteres; *iii)* avaliação dos impactos ambientais, sociais e econômicos do processo convencional de conversão de óleo vegetal em ésteres e do processo através da tecnologia de plasma; *iv)* estabelecimento do potencial de sustentabilidade da produção de ésteres através da utilização de óleo vegetal residual por meio da tecnologia de plasma.

O Capítulo 4 discute os Resultados da pesquisa, subdivididos em quatro artigos, os quais aparecem também em língua inglesa: 1) Discussão dos métodos de produção de biodiesel, principalmente os métodos convencionais de produção através de catalisadores químicos, apresentando as principais pesquisas realizadas sobre os métodos catalíticos convencionais de produção de biodiesel, os quais utilizam como matéria-prima os óleos vegetais residuais; 2) Produção de biodiesel através do processo de catálise química convencional, realizado em laboratório, traz os resultados da quantidade de biodiesel produzida, taxa de conversão, bem como avalia os impactos ambientais do processo e levanta os custos pertinentes para execução da metodologia proposta; 3) Produção de biodiesel através da tecnologia de plasma, nas mesmas condições de trabalho do processo de catálise química, com resultados da quantidade de biodiesel produzida e taxa de conversão e discussão das características dos reatores piloto construídos, o processo de conversão de óleos vegetais em ésteres e os principais usos para o produto formado após a aplicação do plasma; 4) Avaliação de impactos ambientais do processo de produção de biodiesel a plasma e traz uma avaliação econômica da execução da metodologia proposta e a comparação entre as duas metodologias propostas e o potencial de sustentabilidade da produção de ésteres, realçando os pontos principais de cada metodologia (Figura 1).

O capítulo 5 apresenta as considerações finais, conclusões do trabalho e recomendações.

**Figura 1.** Correlação entre os Capítulos, objetivos e os artigos submetidos e publicados.



Fonte: Elaboração autor.



**CAPÍTULO 2**  
**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**





## 2.1 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA E OS BIOCOMBUSTÍVEIS

A maior parte da demanda primária mundial de energia é fornecida pelos combustíveis fósseis, o qual é um dos grandes responsáveis pela emissão de poluentes para a atmosfera (MELO, 2012). Atualmente, existe uma preocupação mundial com o aquecimento global e, em resposta ao perigo causado pelos gases de efeito estufa, diversos países tem desenvolvido tecnologias que permitam utilizar outras fontes em suas matrizes energéticas (PINTO et al., 2012).

Durante a segunda metade do século XX, o interesse por fontes alternativas de energia aumentou principalmente em decorrência de fatores como: (a) problemas no abastecimento do petróleo, devido a sucessivas tensões geopolíticas em regiões do Oriente Médio que abrigam alguns dos maiores produtores e exportadores mundiais de petróleo (Arábia Saudita, Irã, Emirados Árabes Unidos, Kuwait, Iraque); (b) elevação dos preços em virtude dos custos de produção e prospecção em áreas remotas; e (c) aumento significativo do impacto ambiental decorrente do uso de fontes não renováveis de energia (combustíveis fósseis) (SHAY, 1993; PETERSON e HUSTRULID, 1998, OPEC, 2008).

Sendo assim, a balança de investimentos, não somente do biodiesel, como da maioria da cadeia produtiva de outros biocombustíveis, sobe ou desce conforme a cotação e disponibilidade do petróleo no mercado mundial. Com isso, em meio à crise do petróleo, que ocorreu na década de 70, os Estados se viram obrigados a diversificar a matriz energética, criando uma série de novas possibilidades para a implantação de novos programas de uso do biodiesel (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIM, 2009; PARENTE, 2003).

O Brasil é pioneiro na América Latina no que diz respeito ao uso de biocombustíveis. As tentativas de utilização de biodiesel no Brasil iniciaram na década de 1970 e, segundo Rabelo (2001), não foram motivadas por questões ambientais, pois estiveram muito mais relacionadas à conquista de autossuficiência energética ou como estratégia para superar crises econômicas.

Em 1983, o governo brasileiro, motivado pelo aumento do preço do petróleo, determinou a implantação do Programa de Óleos Vegetais (Projeto OVEG), no intuito de testar o uso do biodiesel puro e em diferentes níveis de mistura ao diesel mineral. Tal iniciativa foi coordenada pelo Ministério da Indústria e Comércio (atual Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio), com forte participação das

indústrias automobilísticas, de autopeças, de óleos vegetais, de combustíveis e lubrificantes, além de diferentes centros de pesquisa (RAMOS e WILHELM, 2005).

Em 2002, a etanolise de óleos vegetais foi considerada como a rota principal para um programa nacional de substituição do diesel de petróleo, que foi batizado de PROBIODIESEL na Portaria MCT nº 702 de 30 de outubro de 2002 (RAMOS e WILHELM, 2005; SUAREZ e MENEGHETTI, 2007). No entanto, este Programa não teve continuidade, sendo que um dos motivos foi a não priorização da agricultura familiar.

Com esta desistência, em 2 de julho de 2003, a Presidência da República instituiu, por meio de Decreto, um Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade da utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia automotiva. Como resultado, foi elaborado um relatório que serviu como base para a elaboração do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB).

A forma de implantação do PNPB foi estabelecida por meio de Decreto em 23 de dezembro de 2003, sendo que o lançamento oficial do PNPB aconteceu em 6 de dezembro de 2004. Em 24 de novembro de 2004, foi divulgada a Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP nº 42, que determinou a especificação nacional do biodiesel que poderia ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume (chamado de B2).

Em 13 de janeiro de 2005, a Lei 11.097 dispôs sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu que todo o diesel de petróleo comercializado no território nacional, a partir de janeiro de 2008, deveria conter 2% de biodiesel e que, em 2013, esta mistura deveria mudar para 5% (chamado B5) (BRASIL, 2016). No entanto, a Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, determinou que o teor obrigatório de biodiesel na mistura deveria subir para 3% a partir de 1 de julho de 2008. Finalmente, razões macroeconômicas levaram o Governo Federal a antecipar o uso obrigatório da mistura B5, que começou a vigorar em 1 de janeiro de 2010 (ANP, 2016). Após isso, pressionado por produtores de óleos vegetais, o governo promoveu a alteração na mistura do biodiesel ao diesel fóssil em 2014, com o aumento da mistura de 5% para 7% por litro.

Na data de 23 de março de 2016 foi sancionada a Lei 13.263/2016, que autoriza o aumento do percentual de biodiesel no diesel fóssil. O objetivo foi aumentar de 7% para 10% até 2019 a quantidade de biodiesel comercializado no país e reduzir a importação do diesel fóssil

(BRASIL, 2016). De acordo com esta Lei), apenas nos últimos dois anos, com a adição dos 7% (B7) do biodiesel ao diesel convencional, a capacidade instalada de produção chegou a 7,2 bilhões de litros, valor suficiente para atender a mistura de B10, estimada em seis bilhões de litros quando da sua vigência, em 2019.

Diante do Acordo de Paris, em dezembro de 2015, quando 195 países, representando a quase totalidade da economia mundial, comprometeram-se a reduzir as emissões causadoras do efeito estufa, para que o aquecimento global se mantenha abaixo de 2°C em relação aos níveis pré-industriais, o Brasil assumiu um papel de liderança na formatação e na definição do Acordo de Paris, por meio do compromisso em reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> do país em 37% até 2025, sinalizando a intenção de chegar em 43% até 2030, ambos em relação aos níveis de 2005 (FGV, 2018a). Para garantir essa participação e acompanhar o crescimento da demanda, será necessário expandir a produção de biocombustíveis, duplicando a produção de etanol, de 27 para 54 milhões de m<sup>3</sup>, e mais do que duplicando a de biodiesel, de 3,9 para 9 milhões de m<sup>3</sup>.

Diante do novo compromisso, o governo brasileiro estabeleceu um conjunto de medidas para cumprimento do Acordo de Paris, que foi chamado de RenovaBio. A RenovaBio objetiva traçar uma estratégia conjunta para reconhecer o papel estratégico de todos os tipos de biocombustíveis (etanol, biodiesel, biometano, bioquerosene, etc.) na matriz energética brasileira, tanto no que se refere à sua contribuição para a segurança energética, com previsibilidade, quanto para mitigação de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa no setor de combustíveis (MME, 2018).

Desta forma, os novos percentuais de adição do biodiesel e as ações disciplinadas pela RenovaBio colocam o Brasil em destaque no mercado internacional do produto, sendo que hoje o País está entre os dois maiores produtores desse tipo de combustível, junto aos Estados Unidos, ultrapassando definitivamente os tradicionais produtores europeus (os primeiros a utilizarem o biocombustível em larga escala), além de abrir espaço para a redução das importações de óleo diesel, e favorecer a agricultura familiar e o agronegócio brasileiro, por meio do incentivo à produção (MME, 2018).

## 2.1.1 Óleos Vegetais

### 2.1.1.1 Classificação dos Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são substâncias extraídas, na maioria dos casos, das sementes de plantas e são compostos majoritariamente por triglicerídeos e ácidos graxos. Algumas fontes para extração de óleo vegetal, com potencial para ser utilizado na produção de biodiesel, são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro.

O Brasil é o maior produtor de soja do mundo, porém maior destaque também deve ser dado a outras oleaginosas, pois da soja são obtidos apenas 400 kg de óleo por hectare, enquanto o girassol e o amendoim rendem o dobro e tem uma extração mais simples que a soja. No entanto, as grandes produções de biodiesel no Brasil estão sendo feitas inicialmente com óleo de soja, em função da maior capacidade produtiva desse setor (CENBIO, 2016).

A soja, a mamona, o amendoim e o algodão apresentam menor produtividade, porém o retorno do capital investido é mais rápido, além de se caracterizarem por culturas rotativas, possibilitando a safra de duas culturas diferentes em um mesmo terreno, aumentando a produtividade (CENBIO, 2016).

A motivação para a utilização da soja, a cultura mais produzida no Brasil, é o valor de seu subproduto, pois esta é uma das oleaginosas que menos produz óleo por hectare. O quilo do farelo de soja, por exemplo, é mais caro que o próprio grão de soja; o mesmo acontece para as proteínas extraídas do óleo, que possuem um alto valor no mercado. Desta forma, o óleo de soja, apesar de ter pequena produtividade por hectare, possui baixos custos de produção, pois se transforma em subprodutos do farelo e da proteína, acarretando em uma inversão de valores (MELO, 2012).

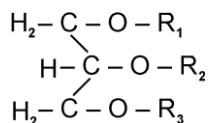
### 2.1.1.2 Composição física e química

Os óleos vegetais e as gorduras animais são substâncias insolúveis em água, e majoritariamente compostos por substâncias conhecidas como triglicerídeos. Os triglicerídeos, também conhecidos como triacilgliceróis ou triacilglicerídeos, são compostos formados da

ligação entre três ácidos graxos de cadeia longa e uma molécula de glicerol pela reação de esterificação (BRITO, 2013).

Quando os triglicerídeos se apresentam no estado sólido à temperatura ambiente, são chamados de gorduras e geralmente compostos por ácidos graxos saturados e quando se apresentam no estado líquido são chamados de óleos e geralmente compostos por ácidos graxos insaturados. Os triglicerídeos podem ser simples, quando os três grupos acila ligados à molécula de glicerol são iguais ou misturado, quando os grupos acila são diferentes. (RODRIGUES, 2010). A Figura 2 mostra a estrutura de um triglicerídeo.

**Figura 2.** Estrutura de um Triglicerídeo; os radicais R1, R2 e R3 representam os ácidos graxos que originaram o Triglicerídeo.



Fonte: Rodrigues, 2010.

Além dos triglicerídeos, os óleos e gorduras também são compostos por ácidos graxos livres, fosfolípídeos, esteróis e tocoferóis. Nos óleos os ácidos graxos com cadeias contendo 12, 14, 16 e 18 átomos de carbonos são predominantes. Apesar da estreita faixa no que tange à quantidade de átomos de carbono, esses ácidos graxos se comportam de diversas maneiras quanto à presença de duplas ligações e funções externas, portanto, os triglicerídeos que compõem os óleos e gorduras podem assumir inúmeras formas quanto à sua composição em termos de ácidos graxos.

Os óleos com baixa densidade e baixa viscosidade apresentam melhores condições para a produção de biodiesel, como também, os biodieseis de baixa densidade e viscosidade dão melhor rendimento e vida útil aos motores do ciclo diesel. Outra questão importante é a influência destas propriedades no escoamento em tubulações, causando maiores perdas de carga, aumentando assim o consumo energético do processo de transporte, e assim, causando uma diminuição na eficiência do processo (ALMEIDA et al., 2011).

A Tabela 2 e Tabela 3 apresentam os principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e a composição de alguns óleos vegetais em termos dos triglicerídeos simples compostos por esses ácidos graxos.

**Tabela 2.** Ácidos graxos em forma de triglicerídeos mais presentes nos óleos vegetais.

Nome	Fórmula	Nº átomos de carbono	Representação usual	Número de ligações duplas
<b>Láurico</b>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> COOH	12	C 12:0	0
<b>Mirístico</b>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	14	C 14:0	0
<b>Palmítico</b>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	16	C 16:0	0
<b>Estearico</b>	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	18	C 18:0	0
<b>Araquídico</b>	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> COOH	20	C 20:0	0
<b>Oleico</b>	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	18	C 18:1	1 (C9)
<b>Linoleico</b>	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	18	C 18:2	2 (C9, C12)
<b>Linolênico</b>	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	18	C 18:3	3 (C9, C12, C15)
<b>Ricinoleico</b>	C <sub>11</sub> H <sub>33</sub> OCOOH	18	C 18:1 (OH)	1 (C9), OH (C12)
<b>Eicosanoico</b>	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> COOH	20	C 20:1	1 (C11)
<b>Araquidônico</b>	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> COOH	20	C 20:4	4 (C5, C8, C11, C14)
<b>Erúico</b>	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> COOH	22	C 22:1	1 (C13)

Fonte: Brito, 2013.

**Tabela 3.** Composição dos óleos vegetais mais comuns com relação os ácidos graxos na forma de triglicerídeos.

Óleo vegetal	Composição de ácidos graxos na forma de triglicerídeos (% em massa)						
	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 18:1 (OH)
<b>Milho</b>	11,67	1,85	0,24	25,16	60,60	0,48	-
<b>Algodão</b>	28,33	0,89	-	13,27	57,51	-	-
<b>Colza</b>	3,49	0,85	-	65,13	22,30	8,23	-
<b>Soja</b>	11,75	3,15	-	23,26	55,53	6,31	-
<b>Girassol</b>	6,08	3,26	-	16,93	73,73	-	-
<b>Mamona</b>	0,7	0,9	-	2,8	4,4	0,2	91,0

Fonte: Brito, 2013.

O ácido palmítico (16:0) é um ácido graxo saturado que possui 16 átomos de carbono linearmente dispostos em sua cadeia carbônica. A sua fonte mais expressiva é o óleo de palma, que pode conter até 47% de ácido palmítico em sua composição. O sebo bovino e o óleo de algodão também são fontes significativas de ácido palmítico (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al, 2006).

O ácido esteárico (18:0) também é um ácido graxo saturado e possui 18 átomos de carbono em sua cadeia. O sebo bovino é a fonte mais expressiva de ácido esteárico, que pode atingir 34% da composição dessa matéria prima (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al., 2006).

O ácido oleico (18:1 9cis) é um ácido graxo monoinsaturado por possuir uma insaturação em isomeria cis na posição 9 de sua cadeia de 18 átomos de carbono. O ácido oleico está presente em quantidades significativas nos principais óleos vegetais comercializados mundialmente, como os óleos de soja, girassol, canola, palma, amendoim e algodão, e também nas gorduras de origem animal. Nos óleos de canola e de amendoim, pode alcançar até 67% da composição em ácidos graxos (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al, 2006).

O ácido linoleico (18:2 9cis, 12cis) é um ácido graxo poli-insaturado que também possui 18 átomos de carbono em sua cadeia, com insaturações em isomeria cis nos carbonos de posição 9 e 12. É o principal componente dos óleos de soja, de algodão e de girassol, que, respectivamente, podem conter até 57%, 58% e 74% de ácido linoleico em suas composições (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al., 2006).

O ácido linolênico (18:3 9cis, 12cis, 15cis) também é classificado como um ácido graxo poliinsaturado de 18 átomos de carbono, cujas insaturações encontram-se nos carbonos de posição 9, 12 e 15 em e isomeria cis. Os óleos de soja e de canola, respectivamente, podem conter até 10% e 14% de ácido linolênico em suas respectivas composições químicas (MORETO; FETT, 1998; KNOTHE et al, 2006).

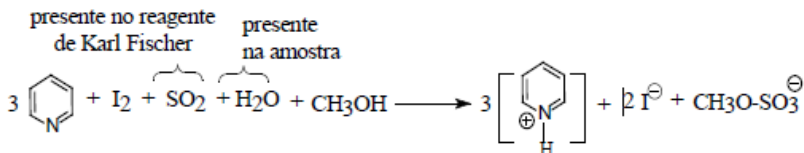
### 2.1.1.3 Análises químicas dos triglicérides

Algumas das análises químicas realizadas para a caracterização dos triglicérides são: umidade, índice de acidez, densidade, índice de iodo, índice de saponificação, matéria insaponificável, índice de peróxidos e composição de ácidos graxos.

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultado em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microorganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de hidrosopicidade (absorve água), o teor de água deverá ser analisado para a manipulação das amostras e armazenamento. Para tanto, a quantidade de água existente no óleo vegetal de fritura é determinada baseando-se no método de perda por dessecação (secagem direta em estufa a 105°C), a qual é caracterizada pela perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições

nas quais a água é removida, sendo que o resíduo obtido no aquecimento direto é chamado de resíduo seco (Figura 3).

**Figura 3.** Oxidação do SO<sub>2</sub> na presença de água.



Fonte: Silva, 2005.

O índice de acidez está relacionado com a natureza, qualidade, grau de pureza do óleo e com as condições de processamento e conservação do material (VOLZ et al., 2000; ISLAM e BERG, 2004). A determinação do índice de acidez do óleo tem o objetivo de expressar o estado de conservação do mesmo. Com o aquecimento e pela ação da luz ocorre a decomposição dos triacilglicerídeos, que é acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (MORETTO et al., 2002). No óleo residual de fritura esse índice mais alto pode ser explicado pelo teor de ácidos graxos livres provenientes da hidrólise dos triglicerídeos durante o processo de fritura, facilitado pela presença de água nos alimentos e pela temperatura elevada.

A densidade é geralmente medida a 15°C, a qual é caracterizada pelo peso de uma unidade de volume de fluido. A densidade está diretamente ligada com a estrutura molecular das moléculas do componente químico. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquíster, maior será a densidade (atingindo uma estabilidade), no entanto esse valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula (MELO, 2014). De acordo com Alnuami et al. (2014), as densidades do biodiesel encontram-se em uma faixa de 0.860g.cm<sup>-3</sup> e 0.897g.cm<sup>-3</sup> a 15°C, que é mais elevada do que a do diesel de petróleo. Alguns fatores como reação incompleta, a presença de mono, di e triglicerídeos ou a presença de glicerina, devido à purificação ineficiente, promovem mudanças na densidade. Desta forma, pode-se associar uma destas propriedades físicas com o grau de pureza do produto preparado. É importante destacar que a correlação entre densidade e fração do éster, para a determinação da pureza, é válida somente nos casos em que a fração de éster for maior que 85%, pois em concentrações menores, possíveis interações entre os glicerídios, éster e glicerina podem ocorrer.



O índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) ou de hidróxido de sódio (NaOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de 1 g de óleo. O índice de saponificação não deve ser usado para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem índices muito semelhantes. Esta determinação é um indicador relativo da quantidade de ácidos graxos de baixo e alto peso molecular presentes na composição do óleo. Ela é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes, sendo que quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação.

Já a matéria insaponificável inclui aquelas substâncias que frequentemente se encontram dissolvidas nas gorduras e óleos e que não podem ser saponificadas por tratamento usual com soda, mas são solúveis em solventes normais para gorduras e óleos, e que também, não são solúveis em éter de petróleo ou éter etílico, após a saponificação da amostra (BRASIL, 2006). Incluem-se neste grupo de componentes, álcoois alifáticos de alto peso molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos. A matéria insaponificável representa os componentes que não são triglicerídeos, ou seja, aquilo que não é óleo e, sendo assim, não pode ser transformado em biodiesel. Portanto, altos índices de insaponificáveis sugere um baixo teor de ésteres no produto final, o que descaracteriza o biodiesel, podendo causar danos aos motores de combustão interna produzindo depósitos em forma de ceras, carotenóides, colesterol e outras moléculas de tamanho maior.

O índice de peróxidos demonstra a transformação das características do óleo em decorrência de sua utilização. Está relacionado à viscosidade e ao número de cetano, e indica o grau quantitativo de insaturações dos ésteres formadores do biodiesel (VOLZ et al., 2000; ISLAM e BERG, 2004). Essas modificações são esperadas para o óleo residual de fritura, o qual geralmente é descartado quando não pode mais ser utilizado para preparação de alimentos.

O óleo residual de fritura não pode ser mais utilizado quando o teor de ácidos graxos ultrapassa 0.9% (BRASIL, 2004). Yuan et al. (2008) recomenda que o teor de ácidos graxos para produção de metil e etil ésteres (biodiesel) com catalisador químico deve ser menor que 2% e o óleo deve ser pré-tratado com o objetivo de diminuir a acidez.

A composição de ácidos graxos se dá através de um cromatógrafo a gás equipado com detector por ionização em chama (FID) e uma coluna capilar, e adição de padrão interno. O padrão interno é um composto de natureza química semelhante ao composto que será determinado e é

adicionado à amostra, sendo que o cálculo da composição dos analitos de interesse é feito em relação à área e massa deste componente.

#### 2.1.1.4 As potencialidades para a produção de biodiesel

Segundo Ramos (2011) muitos autores consideram que o ciclo do biodiesel de primeira geração, derivado de matérias-primas nobres como óleos e gorduras neutras, está chegando ao fim. Independentemente da legitimidade ou não desta hipótese, seu principal argumento reside na disponibilidade e alto custo da matéria-prima e suas implicações em relação à segurança alimentar.

De acordo com FAO (2013) e o Painel de Especialistas em Segurança Alimentar e Nutrição (*High Level Panel of Experts on Food Security and Nutrition - HLPE*), a relação da promoção dos biocombustíveis e a segurança alimentar depende de uma série de fatores, com a escolha da matéria-prima, os recursos naturais envolvidos (especialmente as terras e águas), as eficiências relativas das matérias-primas (taxas, custos e emissão de gases de efeito estufa) e o processo produtivo adotado.

O documento “Biofuels and food security” (FAO, 2013) aponta que quanto mais superfície é necessária para produzir certa quantidade de energia, mais provável será o impacto na segurança alimentar através da pressão sobre o uso da terra.

Neste sentido, tecnologias de segunda e terceira gerações vêm emergindo para a produção de ésteres graxos a partir de fontes lipídicas não alimentícias como óleos de descarte e materiais graxos residuais, muitas vezes baseando-se em processos alternativos aliados à catálise heterogênea, à destilação reativa e à hidroesterificação.

Os impactos potenciais dos biocombustíveis de segunda geração na segurança alimentar também precisam ser em consideração aos outros usos da matéria-prima e dos recursos (terra e água) de que necessitam. Os biocombustíveis de segunda geração podem usar diversos tipos de biomassa, incluindo aquelas que não podem ser utilizadas como alimento, como resíduos de colheitas, grama, madeira ou resíduos; sendo assim, essas matérias-primas não estão competem com o alimento (FAO, 2013).

De acordo com Wust (2004), existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel: a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, pois por se tratar de um resíduo, o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado

estabelecido; e a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas.

### **2.1.2 Biodiesel**

Biocombustível é denominado como todo combustível produzido através de fontes renováveis de biomassa, sendo ela de origem biológica ou de materiais não fósseis, utilizados como combustível para geração de calor ou geração de energia elétrica, incluindo o carvão, os resíduos sólidos, os resíduos da pirólise de madeira e outros materiais vegetais, madeira, entre outros detritos sólidos (PARENTE, 2003).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos, tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação (MME, 2016).

Ele é formado por uma mistura de mono-alquil ésteres obtidos a partir de óleos vegetais que são processados de modo a adquirir propriedades (viscosidade e volatilidade) semelhantes ao dos combustíveis fósseis, podendo, desta forma, ser utilizado diretamente nos motores a diesel disponíveis (ANP, 2012).

De acordo com a ANP (2018), no Boletim Mensal do Biodiesel do mês de Novembro de 2018, as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil são o óleo de soja (66,97%), gordura bovina (12,59%), outros materiais graxos (12,17%), óleo de palma (2,45%), gordura de porco (1,96%), óleo de fritura (1,37%), gordura de frango (0,35%) e óleo de canola (0,21%). Porém, o Brasil ainda dispõe de várias outras matérias-primas como babaçu, palma, macaúba e dendê que promovem a geração de renda na agricultura familiar através da obtenção do óleo para produção de biodiesel.

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2010), o Brasil desenvolve pesquisas sobre biodiesel há quase meio século e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível no ano de 1980. Segundo este mesmo órgão, o Brasil já dispõe de conhecimento tecnológico suficiente para iniciar e impulsionar a produção de biodiesel em escala comercial, embora deva continuar avançando nas pesquisas e testes sobre esse combustível em todas as áreas tecnológicas, para que a competitividade do produto evolua.

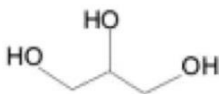
Atualmente, de acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel publicado pela ANP no mês de novembro de 2018 (ANP, 2018), existem

51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 23.720,02 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup>.

### 2.1.2.1 Propriedades do Biodiesel

No processo de produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras, o glicerol é o principal subproduto produzido. O glicerol ou propano-1,2,3-triol é um tri-álcool líquido à temperatura ambiente (25°C), higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. O nome tem origem na palavra grega *glykos*, que significa doce. O termo glicerina é utilizado para se referir ao produto na sua forma comercial, com pureza acima de 95% (BRITO, 2013). A estrutura molecular do glicerol está apresentada na Figura 4.

**Figura 4.** Estrutura Molecular do Glicerol.



Fonte: Rodrigues, 2010.

O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem vegetal e animal ligado a ácidos graxos como o ácido esteárico, oleico, linoleico, palmítico, etc, formando os triglicerídeos. Além dos óleos vegetais e gorduras animais, o glicerol combinado está presente na membrana celular das células animais e vegetais, na forma de fosfolipídeos (BRITO, 2013).

O biodiesel é um líquido que varia de cor – entre dourado e castanho escuro – dependendo da matéria-prima de produção. É imiscível com água, tem um alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor. O ponto de inflamação do biodiesel (>130°C) é significativamente mais alto que o do diesel de petróleo (64°C) ou gasolina (-45°C) e possui uma densidade de ~0,88 g.cm<sup>-3</sup>, menor do que a da água. O poder calorífico do biodiesel é de cerca de 37,27 MJ.L<sup>-1</sup>, sendo que as variações na densidade de energia do biodiesel são mais dependentes da matéria-prima utilizada no processo de produção (APROBRIO, 2016).

O biodiesel tem praticamente nenhum conteúdo de enxofre, e é frequentemente utilizado como aditivo para óleo diesel com ultrabaixo teor de enxofre de combustível, porque confere a este, melhores características de lubricidade, sendo apontado como uma excelente

alternativa o uso dos ésteres em adição de aproximadamente 5 a 8% buscando reconstituir essa lubrificidade (APROBRIO, 2016).

### 2.1.2.2 Qualidade do Biodiesel

Muitos dos quesitos de qualidade do biodiesel devem-se às características dos ácidos graxos. Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características: tamanho da cadeia hidrocarbônica, número de insaturações e presença de grupamentos químicos (KNOTHE, 2005).

Sendo assim, quanto menor o número de duplas ligações na molécula do ácido graxo, maior o número de cetano do combustível (melhor qualidade na combustão interna), porém maior o ponto de névoa e de entupimento (alta sensibilidade a climas frios). Já as moléculas com cadeias alquílicas longas, tornam o combustível inviável em regiões com clima frio, sendo necessário o pré-aquecimento do combustível nos motores de combustão. O número de insaturações elevado tornam as moléculas instáveis, podendo provocar oxidações, degradações e polimerização do combustível (RAMADHAS, JAYARAJ e MURALLEDHARAN, 2005). Portanto, o biodiesel com predominância de ácidos graxos monoinsaturados são os que apresentam o melhor desempenho.

Além disso, a pureza e a qualidade do biodiesel podem ser influenciadas por outros fatores, como: quantidade de matéria-prima, composição de ácidos graxos dos óleos vegetais, tipos de óleos vegetais e gorduras, processo de produção e refino e parâmetros pós-produção (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2010).

No Brasil, o órgão responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização dos combustíveis é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através da Resolução ANP 14/2012 (ANP, 2012). Já na Europa, as especificações físico-químicas de qualidade do biodiesel e limites são estabelecidos pela ISO – *International organizations for Standardization*, e nos Estados Unidos, estas atribuições ficam por conta da ASTM – *American Society for Testing and Materials*.

O biocombustível produzido deve atender às especificações de controle de qualidade definidas pela Resolução nº 45 da ANP de 25 de agosto de 2014, conforme Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros de qualidade do biodiesel, segundo a Resolução nº 45/2014 da ANP.

Característica	Unid.	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN / ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	Kg.m <sup>-3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água (máx.)	Mg.kg <sup>-1</sup>	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total máx.	Mg.kg <sup>-1</sup>	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3670
Teor de ésteres mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total máx.	Mg.kg <sup>-1</sup>	10	15867	5453	EM ISO 29846 EN ISO 20884
Sódio e Potássio máx.	Mg.kg <sup>-1</sup>	5	1554 1553 1555 1556	-	EN ISO 14108 (5) EN ISO 14109 EN ISO 14538 (5)
Cálcio e magnésio máx.	Mg.kg <sup>-1</sup>	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo máx.	Mg.kg <sup>-1</sup>	10	15553	4951	EN 14538 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre - 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetanos	-	-	-	613 6890 (8)	EM ISO
Ponto de entupimento de	°C	(9)	14747	6371	EN 116

Característica	Unid.	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN / ISO
<b>Aspecto filtro a frio, máx.</b>	-	LII (1) (2)	-	-	-
<b>Índice de acidez, máx.</b>	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,50	14448	664	EN 14014 (5)
<b>Glicerol livre, máx.</b>	% massa	0,02	15771 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
<b>Glicerol total, máx.</b>	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
<b>Monoacilglicero l, máx.</b>	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
<b>Diacilglicerol, máx.</b>	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
<b>Triacilglicerol, máx.</b>	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
<b>Metanol e/ou Etanol, máx.</b>	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
<b>Índice de Iodo</b>	g.100g <sup>-1</sup>		-	-	EN 14111(5)
<b>Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.</b>	h	6 (12)	-	-	EM 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008).

### 2.1.2.3 Fontes para produção de biodiesel

Entre as principais fontes de triacilgliceróis para produção do biodiesel estão os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos residuais como os oriundos da fritura de alimentos. Naturalmente, os triacilgliceróis estão entre os principais componentes destes, juntamente a outros componentes como ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolipídios e outras impurezas como produtos de reações hidrolíticas e oxidativas que, por vezes, estão presentes nos óleos utilizados para a cocção de alimentos (RAMOS, 2011).

O óleo vegetal tem sido considerado a fonte mais atrativa para produção de biodiesel devido ser uma fonte renovável, tendo um potencial para a substituição total ou parcial dos destilados de petróleo (GIANNELOS et al., 2002). Basha et al. (2009) mencionam que existem mais de 350 tipos de oleaginosas identificadas que podem ser consideradas combustíveis alternativos.

Já Abdalla et al. (2008) relatam a grande diversidade brasileira de oleaginosas para produção de biodiesel. Os principais cultivos são: a soja (*Glycine max*), o girassol (*Helianthus annuus*), a mamona (*Ricinus communis*), o dendê (*Elaeis guineensis*), o pinhão manso (*Jatropha curcas*), o nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), o algodão (*Gossypium spp. L.*), o amendoim (*Arachis hypogaea*), a canola (*Brassica napus*), o gergelim (*Sesamum orientale*), o babaçu (*Orrbignya speciosa*) e a macaúba (*Acrocomia aculeata*). De acordo com Demirbas (2005) e Atadash et al. (2010) existem vantagens na produção de biodiesel a partir de óleo vegetal em relação ao diesel, que são: disponibilidade imediata, renovável, menor conteúdo de enxofre e aromáticos, não tóxico, não inflamável e biodegradável.

Dias et al. (2008) mencionam que a utilização desses óleos virgens para produção de biodiesel é controversa, devido ao seu consumo doméstico. Por essa razão existem estudos alternativos para produção de biodiesel com a utilização de óleos de frituras e gorduras animais. Para Ma e Hanna (1999) existem óleos de baixo custo como gorduras animais e óleo de fritura (resíduo) que podem ser convertidos em biodiesel, sendo que o óleo de fritura é uma alternativa de óleo vegetal promissora para produção de biodiesel.

Porém, as propriedades dos óleos de fritura dependem da origem e do uso dado ao óleo. A origem determina a composição dos ácidos graxos, e o uso dado ao óleo determina as propriedades físicas e químicas do óleo, e propriedades como a viscosidade, teor de água e teor de ácidos graxos.



A degradação do óleo ocorre através de três reações: termolítica, oxidativa e hidrolítica. As reações termolíticas ocorrem sem a presença do oxigênio e requerem altas temperaturas para decompor os ácidos graxos saturados para formar alcanos, ácidos graxos, cetonas, ésteres, diacilglicerídeos, etc. Já na presença de oxigênio, ocorrem reações oxidativas e não-oxidativas simultaneamente. Nas reações oxidativas, a primeira etapa é a retirada do hidrogênio dos ácidos graxos insaturados para formar radicais livres, seguido de um ataque molecular do oxigênio para formar radicais peróxidos (ISSARIYAKUL, 2014).

A combinação destas reações durante a preparação dos alimentos resulta em diversas outras reações derivadas que aumentam a polaridade do óleo. Por isso, é alertado que não se deve utilizar óleos com polaridade acima de 25% para alimentação (ISSARIYAKUL, 2014).

## 2.2 A INSUSTENTABILIDADE NO USO DOS RECURSOS NATURAIS NÃO RENOVÁVEIS

Para Rodrigues (2007), as fontes renováveis são virtualmente inesgotáveis, desde que sejam respeitadas as suas limitações de extração, utilização e reposição em termos de quantidades disponíveis em cada tempo (RODRIGUES, 2007).

Os combustíveis fósseis são grandes poluidores do ambiente, tanto pelo descarte de resíduos quanto pelos derramamentos que eventualmente ocorrem no solo e na água. Além disso, o consumo excede a produção, esse consumo excessivo vem causando guerras entre países, o já gerou a chamada “crise do petróleo” (TWIDELL e WEIR, 1986).

O petróleo, por ser um combustível de origem fóssil e, portanto, lentamente formado pela natureza, levanta uma série de polêmicas em torno de sua escassez, visto que não é considerado uma fonte renovável de energia. Com isso, de acordo com Delatorre (2011), se mantivermos o atual ritmo de exploração ainda temos por alguns anos petróleo suficiente para nosso consumo. Porém, quando esta exploração atingir o seu máximo, um processo de declínio na produção será inevitável, e com isso a utilização de outros combustíveis será necessária.

Com base no exposto, cria-se a necessidade de se desenvolver fontes renováveis de energia para a gradual substituição dos combustíveis derivados do petróleo, pois além destes serem fontes esgotáveis apresentam um significativo impacto negativo na qualidade do meio ambiente, além de poluir o ar e causar mudanças climáticas, gera resíduos tóxicos. Desta forma, muitos países vêm investindo em estudos e

programas para a utilização de métodos alternativos na produção de biocombustíveis (KNOTHE et al., 2006).

### 2.2.1 Aspectos Sociais e Ambientais da produção de biodiesel

Uma das grandes vantagens da utilização de energia renovável está nos benefícios ambientais, como os baixos níveis de emissão de monóxido de carbono e material particulado durante a combustão, a não liberação de compostos de enxofre na atmosfera, melhores propriedades combustíveis como o número de cetanos e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, sendo que o gás carbônico produzido na sua combustão é quase que totalmente fixado durante o cultivo de oleaginosas (RODRIGUES, 2007).

A Tabela 5 apresenta algumas propriedades e vantagens da produção de biodiesel.

**Tabela 5.** Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel.

<b>Características</b>	<b>Propriedades complementares</b>
<b>Características químicas apropriadas</b>	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubrificidade, não tóxico e biodegradável.
<b>Menos poluente</b>	Reduz sensivelmente as emissões de (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
<b>Economicamente competitivo</b>	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento.
<b>Reduz aquecimento global</b>	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera.
<b>Economicamente atraente</b>	Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento na arrecadação regional de impostos, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais.
<b>Regionalização</b>	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes

<b>Características</b>	<b>Propriedades complementares</b>
	regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local.

Fonte: Costa et al., 2009.

Ressaltam-se ainda as vantagens ambientais oriundas do uso do biodiesel. Estudos indicam que o uso de 1 kg biodiesel colabora na redução de 3 kg de CO<sub>2</sub> (SEBRAE, 2016; ENGUÍDANOS et al., 2002). Segundo Dália (2006) o uso do biodiesel (B100) reduz 37% das emissões de hidrocarbonetos, 78,45% de CO<sub>2</sub>, 32% de material particulado, além de ser livre dos gases do enxofre (com exceção do biodiesel obtido pelo processo de craqueamento). Além disto, destaca-se a importância social e econômica da produção de biodiesel nas diversas regiões brasileiras, principalmente na oportunidade gerada para os pequenos agricultores. Estas questões (ambiental e social) além do mercado estão nas diretrizes do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PORTAL DO BODIESEL, 2016).

A presença de quantidades elevadas de enxofre no óleo diesel brasileiro é um fator extremamente negativo do ponto de vista da emissão de poluentes atmosféricos nos grandes centros urbanos, pois os óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) resultantes da combustão desse elemento são altamente tóxicos à saúde humana e, ao entrarem em contato com o vapor d'água, formam ácidos que corroem as partes metálicas do motor e provocam chuva ácida. Por ser uma substância naturalmente livre de enxofre, o uso do biodiesel puro (B100) reduz em praticamente 100% a emissão de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) decorrentes da queima do óleo diesel mineral (PARENTE, 2003).

Além disso, o biodiesel é uma substância naturalmente isenta de metais, e dos 21 compostos hidrocarbônicos tóxicos cujas emissões possuem ação cancerígena e causam danos graves à saúde humana, sete possuem a presença metais e não estão presentes no biodiesel. O biodiesel também é isento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (EPA, 2002).

Ainda com relação os aspectos ambientais, Sugawara (2012), mostra que apenas 23% da produção de soja é adquirida a partir da agricultura familiar. O grande problema está no fato da produção brasileira ser majoritariamente realizada a partir da soja (agricultura do tipo empresarial) e do sebo bovino, que são conhecidas por não terem um grande apelo de inclusão social, ao contrario de outras espécies vegetais como o dendê ou a mamona.

Quanto aos aspectos socioeconômicos, Encinar et al. (2011) aponta para a suscetibilidade do encarecimento de produtos alimentícios

ligados a soja, e conseqüente diminuição da oferta, uma vez que cerca de 75% da produção de biodiesel provem do óleo da soja.

Além disso, a sociedade também pode ser favorecida com a transformação de óleos usados em biodiesel, pois, além de gerar empregos, desde a venda da matéria-prima até a comercialização do produto final, o governo reduz a importação do petróleo, o que garante reservas nos cofres públicos, as quais podem ser direcionadas aos setores básicos, como educação, segurança e saúde (ENCINAR et al., 2011).

Brito (2013) levantou em seu trabalho uma série de impactos dos materiais utilizados e do tipo de processo de produção de biodiesel com a utilização de óleo residual de fritura, e de como eles podem causar efeitos negativos ao meio no qual o processo seja inserido.

### **Impactos causados pelos materiais:**

#### ✓ Acidez e Umidade

O óleo de fritura apresenta índices de acidez (2-7%) muito mais altos que os óleos vegetais refinados, o que significa dizer que o óleo apresenta uma quantidade muito maior de ácidos graxos livres. Sendo assim, quando esse óleo passa pelo processo de transesterificação na presença de catalisador básico, os ácidos graxos livres acabam sofrendo uma reação paralela indesejada conhecida como saponificação, a qual produz um sal orgânico, que se comporta como sabão e água. A presença dessas substâncias na mistura reacional dificulta o processo de obtenção de biodiesel.

#### ✓ Metanol

Os principais problemas que a utilização do metanol acarreta são derivados das suas próprias características químicas. O metanol é uma substância bastante tóxica, a sua ingestão, mesmo em pequenas quantidades, pode causar a cegueira, e em grandes quantidades, pode causar a morte. Além disso, tem-se que o mesmo pode causar danos à saúde quando inalado ou até mesmo quando em contato com a pele por tempo prolongado.

### **Impactos causados pelo processo:**

#### ✓ Preparação e armazenamento das matérias-primas

Os riscos se resumem às condições de armazenamento do metanol e à preparação da solução catalítica de hidróxido de sódio. O armazenamento do metanol exige risco em relação ao processo, pois os seus vapores são incolores, inodoros e tóxicos, além de ter alto potencial explosivo. Além disso, a alimentação do reator de solução de hidróxido de sódio deve ser realizada com extrema cautela, pois qualquer contato

com essa substância deve ser evitado, devido a sua alta reatividade. Por ser uma substância sólida, o hidróxido precisa ser alimentado manualmente ao reator de preparo de solução catalítica, o que aumenta a necessidade de cuidado com seu manuseio.

✓ Etapa de esterificação

A etapa de esterificação dos ácidos graxos livres possui uma faixa de possíveis pontos operacionais, dentre os quais, em algumas temperaturas, ocorre a evaporação de metanol e água no meio reacional. A reação pode acontecer sem a ocorrência desse problema, no entanto, é possível alterar a temperatura de operação do sistema para que o rendimento da reação também aumente.

✓ Etapa de Transesterificação

Os reatores envolvidos no sistema de transesterificação operam sob um regime de agitação, o que confere aos mesmos uma grande mudança de composições locais no seu volume com o passar do tempo. Sendo assim, para evitar que o sistema não opere adequadamente e não transforme as matérias-primas em biodiesel, é preciso monitorar com cuidado as condições de operação do sistema.

✓ Separação dos produtos e recuperação do metanol

Com relação às fases de separação e purificação do biodiesel, os riscos ambientais são pequenos. O evaporador oferece baixos riscos ambientais, pois, apesar de gerar vapores de água e metanol durante o processo de purificação da fase éster, esses vapores não são suficientes para causar efeitos tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente.

No que diz respeito ao sistema de recuperação de metanol, tem-se que a coluna de destilação usada nessa separação opera sob condições moderadas de temperatura e pressão, portanto, o risco associado à sua operação é minimizado. O sistema de destilação para purificação de glicerol oferece os mesmos riscos que o sistema de recuperação de metanol, uma vez que a corrente de glicerol que chega para ser purificada também contém traços de metanol.

## **2.2.2 Aspectos econômicos da produção de biodiesel**

Para ser viável economicamente o biodiesel de óleo residual de fritura precisa mudar a destinação atual do óleo residual, que inclui a produção de sabão, massa de vidraceiro e ração para animais, entre outros. Ainda, é necessário lembrar que apesar dos potenciais ganhos ambientais com o aproveitamento desses óleos na produção de biodiesel, atualmente não existem quaisquer benefícios tributários ou incentivo fiscais (COSTA et al., 2009).

O custo de produção envolve custos com matéria-prima (óleo vegetal e álcool), catalisador, mão de obra, energia, custos administrativos e financeiros (custos de capital), além da margem do produtor. Para facilitar o entendimento do custo total do biodiesel e a avaliação dos impactos ambientais da produção, pode-se separar a etapa agrícola, composta pela plantação e esmagamento, da industrial. Deduzindo o custo da etapa agrícola do custo de produção, obtém-se dois custos distintos: o custo do óleo e o custo de conversão. Já o custo de distribuição envolve custos de pós-produção, tais como transporte, mistura com óleo diesel, estocagem e revenda. A tributação pode-se tornar definitiva para a implementação do projeto, como principal mecanismo de atratividade, capaz de tornar o custo final do biodiesel inferior ao do diesel mineral (MT FAZENDAS, 2016).

Uma das maiores preocupações com a produção de biodiesel é a viabilidade econômica. A matéria-prima para o biodiesel é considerada o custo variável mais importante do biodiesel no mercado global. No Brasil, a maioria das usinas de biodiesel usa óleos vegetais refinados como principal matéria-prima. Portanto, o custo dos óleos vegetais refinados contribuiu com cerca de 80% da produção total de biodiesel (LAM et al., 2009). O uso do óleo de cozinha usado como matéria-prima para a produção de biodiesel pode reduzir o custo do produto final e é ambientalmente amigável (ANP, 2016a, b).

De acordo com Lima (2011), 70 a 95% do custo de produção do biodiesel resultem de suas matérias-primas. Neste sentido, a utilização de óleo vegetal usado em frituras pode ser uma alternativa de redução de custos. Dependendo do valor da matéria-prima utilizada não se obtém lucro e ao utilizar óleos residuais o custo de obtenção da matéria-prima pode chegar a custo zero, se esta for doada.

As estimativas de preço para o biodiesel podem variar muito. De acordo com estimativas da *International Energy Agency* (IEA, 2010), a escala pode afetar 25% do custo final do biodiesel, enquanto que o preço das matérias-primas pode representar até 50% do custo final. De acordo com Parente (2003), uma proporção importante do custo do biodiesel é atribuída ao custo da matéria-prima, que é cerca de 2/3 dos custos totais de produção. As partes restantes dos custos (tais como reagentes de transesterificação) podem ser parcialmente absorvidas por créditos da venda de glicerina. O autor mostra que para um custo de matérias-primas de US\$ 400/tonelada o custo da produção de biodiesel seria de cerca de USD 0,36.L<sup>-1</sup>. Considerando uma margem de lucro e frete de cerca de 25% do preço final, o preço de venda do biodiesel seria de USD 0,45.L<sup>-1</sup>, o que pode ser considerado competitivo em relação ao óleo diesel.

Alnuami et al. (2014) mostra em seu artigo que o custo das matérias-primas na produção de biodiesel é de cerca de 80% do custo total de operação e explica que esse fato está relacionado ao alto custo dos óleos de alimentação. Este alto custo dos óleos é, por sua vez, atribuído à indisponibilidade de terras agrícolas suficientes para o cultivo das sementes oleaginosas para produção de biodiesel como materiais alimentares para a produção de alimentos.

A diferença entre as matérias-primas utilizadas na produção, assim como a escala da planta de transesterificação e a incidência tributária no produto, podem resultar em grandes distinções de custo. Essas distinções podem inclusive gerar resultados contraditórios na comparação com o preço do diesel mineral, tornando a análise muito difícil.

Para o éster de óleo de soja a estrutura de custo indica um valor de custo por litro de biodiesel, sem impostos, de R\$ 1,27 em plantas integradas as unidades esmagadoras no Sudeste e de R\$ 1,19 no centro-oeste. As diferenças de custos aparentemente não são tão grandes. Isto depende do mercado, tanto do etanol como do metanol.

Sabe-se que o valor total da comercialização de biocombustíveis, 80% refere-se ao custo da matéria-prima (USD 0,41.L<sup>-1</sup>) (ALNUAMI et al., 2014). Assim, com o uso de óleos vegetais de resíduos para a produção de biodiesel, o custo relativo à matéria-prima é bastante baixo, levando em consideração somente as etapas de pré-tratamento e transporte, pois é um resíduo que seria descartado, representando uma economia de cerca de 22%, demonstrando a viabilidade econômica da produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais saturados.

Assim, para o Brasil, de acordo com Lucena (2008), a proposta de biodiesel está associada à substituição de importações, gerando redução da vulnerabilidade externa, aumento da independência energética nacional, economia cambial e consequente redução do risco país. Além disso, no Brasil, como em outros países, como já foi dito, o interesse pelo biodiesel não se limita à dimensão econômica, mas também busca resultados nas dimensões social e ambiental. Para sustentar esse fato, cita o relatório Garcez e Vianna (2009) que analisam a Política Brasileira de Biodiesel possuem os objetivos de promover a inclusão social e o desenvolvimento regional. No entanto, verificou-se que a falta de incentivos, treinamento e mecanismos de políticas fortes resultaram no seguinte: a soja como matéria-prima dominante; a maioria da capacidade de produção de biodiesel autorizada a ser instalada no Centro-Oeste do país; e o papel dos agricultores familiares está limitado ao dos produtores de grãos.

Cabe destacar que o desempenho da produção do biodiesel em escala industrial deve melhorar com a prática, reduzindo o custo do produto no médio prazo. A curva de aprendizado do álcool pode ser semelhante a do biodiesel, lembrando que desde a implantação do PróÁlcool, os custos de produção do etanol caíram quase 75%.

### 2.3 PLASMA

O plasma é classificado como natural quando é formado por corona solar, vento solar, aurora boreal, descargas elétricas na atmosfera e no Centro Solar, e artificial quando produzido em laboratório, sendo classificado em plasma de alta temperatura (fusão termonuclear), plasma térmico (ionização de gás) e plasma não-térmico (ionização de gás) (FELIPINI, 2005). Os tipos mais comuns e fáceis de serem utilizados são plasma térmico e plasma não-térmico.

Os plasmas produzidos pelo homem se encontram presentes em uma série de produtos e processos do cotidiano, a exemplo de lâmpadas fluorescentes, televisores, cortes e solda. O plasma pode ser encontrado também em uma série de outras aplicações em produtos ou serviços, como no setor ambiental em tratamentos de efluentes líquidos e gasosos (GERRITY et al., 2010); na eliminação ou transformação de vários tipos de resíduos, como os resíduos municipais (GOMEZ et al., 2009; PARK e HEO, 2002; HAUGSTEN e GUSTAVSON, 2000; KATOU et al., 2001; LEAL-QUIRÓS, 2004), resíduos de incineração (YANG et al., 2010; CHENG et al., 2002; CHENG et al., 2007), lodos galvânicos (CUBAS et al., 2014a), resíduos produzidos nas refinarias (SILVA et al., 2011a) e lodos de estação de tratamento de esgotos, sendo que em todas essas aplicações o produto final é um material inerte que pode ser incorporado no concreto ou transformado em outros materiais com alto valor agregado, como fibras de vidro e negro de carbono (KUORTI et al., 2011; KUO et al., 2008).

O plasma pode ser aplicado ainda na medicina, na esterilização e no tratamento de melanomas e úlceras dérmicas (HEINLIN et al, 2010); na modificação química de superfícies de polímeros e pré-tratamento de pinturas (SILVA et al., 2012); entre outros.

Uma distinção clássica para plasmas é feita com relação à temperatura dos elétrons (CLAIRE, 2009). Classificado como de alta temperatura, a temperatura dos elétrons encontra-se acima de 70.000 K (~6eV) e, de baixa temperatura, quando inferior a este valor. Considerando os plasmas de baixa temperatura formados por descargas elétricas, os elétrons são as primeiras espécies a receberem energia do



campo elétrico. Tais elétrons seguem o sentido do campo elétrico, porém com direção oposta ao longo de seu livre caminho médio. Durante esse trajeto os elétrons podem transferir energia para o meio através de colisões inelásticas (CLAIRE, 2009; ROTH, 1995).

Sabe-se também que quando a temperatura dos elétrons é igual à temperatura do meio constituinte do plasma, ocorre equilíbrio termodinâmico local, e estamos nos referindo ao plasma térmico. Já o plasma não-térmico ocorre quando a temperatura dos elétrons é superior à temperatura do meio constituinte do plasma e ocorre ausência de equilíbrio termodinâmico local (CADORIN, 2016).

Em função da identidade química do gás, dos parâmetros energéticos e de configuração dos eletrodos podem ser formados diferentes tipos de plasma, embora o mecanismo inicial da formação deste canal condutivo seja uma invasão de elétrons, isto é, a multiplicação dos elétrons primários em uma cascata ionizante (SILVA, 2009).

A radiação do plasma tem duas características de grande interesse industrial (NASCIMENTO et al., 2009):

- ✓A obtenção de temperaturas e densidades energéticas mais elevadas que as alcançadas por métodos químicos ou outros;
- ✓A produção de espécies energeticamente ativas que iniciam mudanças físicas ou reações químicas, que dificilmente poderiam ocorrer em condições normais.

Desta forma, a aplicação de plasma em processos tecnológicos apresenta vantagens em relação a processos químicos tradicionais, pois a temperatura de seus componentes e a densidade de energia é muito superior, além das vantagens em relação a maior concentração de espécies quimicamente ativas e de maior energia (FRIDMAN, 2008), (KALIA, et al., 2013), (JIANG, et al., 2014). Sendo assim, a utilização de plasma intensifica processos químicos tradicionais e aumenta a eficiência destes, além de favorecer reações que em processos tradicionais poderiam não ocorrer (FRIDMAN, 2008), (KALIA, et al., 2013), (JIANG, et al., 2014).

### **2.3.1 Processo de Funcionamento do Plasma**

Produzir plasma significa converter energia elétrica em energia química. Uma descarga elétrica pode ser definida como a passagem de corrente elétrica através de um meio que normalmente não conduz eletricidade (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2012).

Já a descarga elétrica de alta tensão, por sua vez, corresponde à descarga formada por uma diferença de potencial capaz de superar e romper o potencial dielétrico do meio onde é produzida, formando assim

um feixe de elétrons denominado descarga (FRIDMAN, 2008; ELIEZER e ELIEZER, 2001). Em trabalhos científicos e aplicações industriais, as descargas elétricas são comumente produzidas entre dois materiais condutores – chamados de eletrodos – e em espaços confinados, chamados de reatores. Normalmente, um dos eletrodos é denominado eletrodo ativo ou eletrodo de alta tensão (o eletrodo mais favorável a formar e manter a descarga) enquanto o outro é denominado eletrodo terra (LOCKE, 2006).

A aplicação de uma diferença de potencial sobre um par de eletrodos metálicos concentra um campo elétrico, que quando induzido pela alta tensão aplicada supera a rigidez dielétrica do meio, ocorre a ejeção e a aceleração de elétrons no sentido do campo elétrico e em direção ao eletrodo terra. É formada então a descarga elétrica de alta tensão (FRIDMAN, 2008; D'AGOSTINO, 2008 e ROTH, 1995).

A condição de rompimento do potencial dielétrico do meio para produzir a descarga é influenciada por uma série de parâmetros como: diferença de potencial aplicado, distância entre eletrodos, meio físico, pressão, entre outros (LOCKE, 2006).

O processo de formação de uma descarga elétrica pode ser ainda mais detalhado, considerando uma tensão (V) de corrente contínua (CC) aplicada sobre um gap (d). Elétrons emitidos pelo eletrodo negativo (cátodo) vão em direção ao eletrodo positivo (ânodo) sob ação do campo elétrico (FRIDMAN, 2008). Durante seu caminho, esses elétrons dotados de alta energia (normalmente expressa em função de sua temperatura em K) colidem com o gás provocando ionização do meio. Com isso, um novo elétron é formado para cada íon positivo gerado. Forma-se assim, uma avalanche de elétrons (FRIDMAN, 2008), o que acontece no funcionamento dos reatores a plasma.

Os elétrons são as primeiras espécies a receber energia do campo elétrico. Isso ocorre pela presença de carga e baixíssima inércia inerente. Dotados de alta energia cinética, os elétrons podem desencadear uma série de reações químicas (FRIDMAN, 2008; ELIEZER e ELIEZER, 2001; ROTH, 1995; LOCKE, 2006). A taxa de cada reação depende da quantidade de elétrons que tem a energia suficiente para promover a reação. A função da distribuição da energia do elétron (FDEE)  $f(\varepsilon)$ , exprime a densidade de probabilidade de um elétron ter essa energia  $\varepsilon$  (FRIDMAN, 2008). No contexto das descargas elétricas de alta tensão, o elétron é considerado como uma espécie móvel, enquanto o íon, devido a sua maior massa, como uma espécie estática (FRIDMAN, 2008; ROTH, 1995).

Ao longo de sua trajetória, os elétrons induzem uma série de reações químicas no meio reacional. A preferência e a quantidade dessas reações estão diretamente relacionadas com a energia dos elétrons. Tem-se como exemplo de reações elementares do plasma não-térmico: a ionização, dissociação, excitação, oxidação e a redução (FRIDMAN, 2008; D'AGOSTINO, 2008; ELIEZER e ELIEZER, 2001; ROTH, 1995; KIEFT, 2005; LOCKE, 2006; LIEBERMAN e LICHTENBERG, 2005; FRIDMAN, CHIROKOV e GUTSOL, 2005).

Em descargas elétricas comuns para geração de plasma em laboratório, a energia do campo elétrico é primeiro acumulada pelos elétrons entre colisões e, subsequentemente, é transferida dos elétrons para as partículas pesadas. Os elétrons recebem energia do campo elétrico durante sua trajetória e, durante a colisão seguinte com uma partícula, perdem apenas uma pequena porção dessa energia (porque os elétrons são muito mais leves que as partículas pesadas). É por isso que a temperatura do elétron no plasma é inicialmente maior que a das partículas pesadas. Consequentemente, as colisões de elétrons com partículas pesadas (aquecimento por efeito de Joule) podem equilibrar suas temperaturas, a menos que tempo ou energia não sejam suficientes para estabelecer o equilíbrio ou se observe um mecanismo de resfriamento intensivo que impeça o aquecimento de todo o gás (FRIDMAN, 2008).

A diferença de temperatura entre elétrons e partículas neutras devido ao aquecimento por efeito Joule no plasma é convencionalmente proporcional ao quadrado da razão entre o campo elétrico ( $E$ ) e a pressão ( $p$ ) (Equação 1). Somente no caso de pequenos valores de  $E/p$  as temperaturas de elétrons e partículas pesadas se aproximam. Assim, este é um requisito básico para o equilíbrio termodinâmico local (LTE) no plasma (FRIDMAN, 2008).

$$T_e = \left( \frac{E}{p} \right)^2 \quad (\text{Equação 1})$$

Embora a relação entre diferentes temperaturas eletrônica do plasma em plasmas não térmicos possa ser bastante sofisticada, ela pode ser convencionalmente apresentada em plasmas colisionalmente fracamente ionizados como  $T_e > T_v > T_r \approx T_i \approx T_0$ . A temperatura do elétron ( $T_e$ ) é a mais alta do sistema, seguida pela temperatura de excitação vibracional das moléculas ( $T_v$ ). A temperatura mais baixa refere-se à temperatura do gás e é normalmente compartilhada no plasma por neutros pesados ( $T_0$ , temperatura de graus translacionais de liberdade ou simplesmente temperatura do gás), íons ( $T_i$ ), assim como graus de rotação

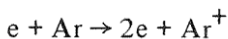
de liberdade de moléculas ( $T_r$ ). Em muitos sistemas de plasma não térmico, a temperatura do elétron é de cerca de 1 eV, enquanto a temperatura do gás está próxima da temperatura ambiente.

De acordo com Fridman (2008), a chave do processo de plasma é a ionização, ou seja, a conversão de átomos neutros ou moléculas em elétrons e ions positivos. Sendo assim, a ionização é o primeiro processo química elementar do que deve ser considerado.

O grau de ionização, por sua vez, é a medida da proporção de átomos que perderam ou ganharam elétrons, e no plasma esse fator é desencadeado por processos colisionais que podem ser elásticos ou inelásticos (mecânica Newtoniana) e que ocorrem em reações em cadeia (TENDERO, 2006; ISTADI, 2006). Na verdade, quando a energia média das partículas chega aos valores das energias de ionização, o gás já se encontra no estado plasma há muito tempo. Isso, é claro, se deve à distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann e ao fato de que a ionização do gás se dá por colisões.

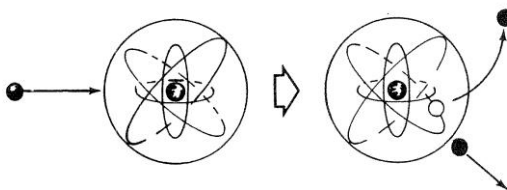
Em colisões elásticas há um leve aumento da energia cinética das espécies neutras, mas a energia interna não é modificada. Na verdade, os processos elásticos resultam apenas em escarificação geométrica e redistribuição de energia cinética. Todas as outras colisões, como a ionização, por exemplo, são inelásticas. A maioria das colisões inelásticas, como a ionização, resulta na transferência de energia da energia cinética dos componentes em colisão para energia interna (FRIDMAN, 2008).

Em colisões inelásticas as espécies neutras recebem uma quantidade alta de energia eletrônica, o suficiente para alterar sua estrutura eletrônica formando espécies excitadas ou íons (Equação 2) (TENDERO, 2006). Quando uma espécie excitada se liga novamente a um átomo, formando um átomo neutro, ocorre a emissão de um fóton. As espécies metaestáveis colidem com as outras espécies e moléculas, rompendo e formando ligações químicas, o que produz um processo de reação em cadeia (Figura 5) (ISTADI, 2006).



(Equação 2)

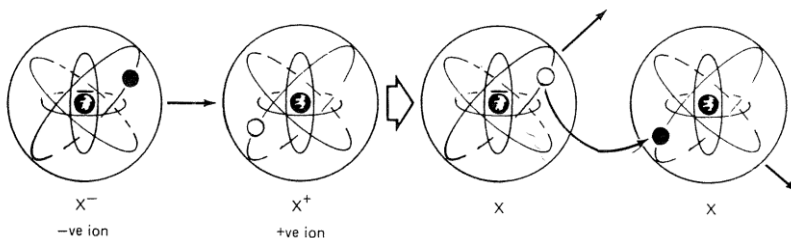
**Figura 5.** Impacto do elétron na colisão ionizante.



Fonte: Chapman, 1980.

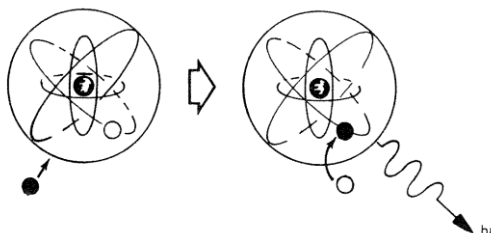
O processo de colisão se dá quando o elétron ataca um átomo neutro para formar um íon positivo (Equação 2). O íon positivo, então, colide com um íon negativo, e o elétron é transferido e são formados dois neutros. O número de colisões entre um elétron e um átomo antes de formar um íon positivo depende da sua eletronegatividade (afinidade por elétrons) (Figura 6). O excesso de energia nesse processo de recombinação é propagado em forma de radiação (Figura 7).

**Figura 6.** Recombinação de íons.



Fonte: Chapman, 1980.

**Figura 7.** Recombinação em forma de radiação.



Fonte: Chapman, 1980.

Dependendo da energia do elétron e da natureza do meio gasoso, diferentes espécies químicas ativas podem ser formadas (HAYASHI et al., 2000; HONGMIN et al., 2009) na superfície. As espécies ativas formadas diretamente por ação da descarga (elétrons de alta energia, fótons) com os átomos e/ou moléculas que compõem o meio ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar, e  $H_2O$ , por exemplo) são denominadas espécies primárias (LOCKE, 2006).

Quando formado em atmosfera de argônio, o plasma não-térmico tem como característica uma grande quantidade extra de elétrons de alta energia – chamados elétrons secundários – e de átomos de argônio excitados (HILBERT et al., 1999). Reações de ionização e de excitação são favorecidas em atmosfera de gás argônio, uma vez que nesse gás os elétrons de alta energia oriundos da descarga não possuem concorrência por reações de dissociação e de captura, por exemplo, como ocorre para  $N_2$  e  $O_2$ .

Porém, nem todas as partículas precisam ser ionizadas no plasma, sendo que uma condição comum na química do plasma é que os gases sejam apenas parcialmente ionizados. O grau de ionização (isto é, a razão de densidade das principais espécies carregadas em relação ao gás neutro) nos sistemas químicos-plasma convencionais está na faixa de  $10^{-7}$ – $10^{-4}$ . Quando o grau de ionização está próximo da unidade, esse plasma é chamado plasma completamente ionizado, ou térmico. Quando o grau de ionização é baixo, o plasma é chamado plasma fracamente ionizado, ou não-térmico.

Uma vez que o gás ionizado é gerado, ocorre a colisão dos elétrons com as moléculas de gás, criando espécies quimicamente ativas (radicais), que podem reagir com as moléculas poluentes no fluxo de gás, produzindo produtos menos perigosos ou compostos mais facilmente manipuláveis (HILDEBRAND, TERAQ, KITO, 1984).

O fluxo de gás em atmosferas de plasma geralmente aparece como SCCM - *Standard Cubic Centimeters per Minute*, ou seja, centímetro cúbico padrão por minuto, um termo de medição de vazão indicando  $cm^3/min$  em condições padrão de temperatura e pressão do fluido. Esta unidade é usada para calcular a quantidade de gás ou volume de gás que passa por uma determinada seção em um tempo unitário.

A compreensão das propriedades do plasma não-térmico é importante para a otimização de processos e tecnologias, sendo que a modelagem de uma descarga de plasma e seu comportamento podem ajudar nessa compreensão, já que, dependendo das propriedades do sistema de interesse, o método para simular o plasma pode variar.

Utiliza-se, portanto, uma modelagem global que representa um método numérico de descrever descargas de plasma, baseadas em equações de fluidos, que são capazes de prever rapidamente os parâmetros do plasma com média espacial, como densidades ou temperaturas, para sistemas que, de outra forma, seriam difíceis de simular, e as relações entre os parâmetros-chave podem ser exploradas em uma ampla gama de propriedades do sistema (CAVANI e ROBERTO, 2001).

Os modelos globais são baseados em dois tipos de equações: equações de balanço de partículas (Equação 3), escritas para cada espécie incluída, e equações de balanço de energia (Equação 4), que são usadas principalmente para elétrons, mas podem ser utilizadas para outras espécies (TONELI, 2016; TONELI et al., 2018; GUDMUNDSSON, 2002).

A equação de balanço de partículas é apresentada como (Equação 3):

$$\frac{dn^{(X)}}{dt} = \sum_i R_{\text{Production},i}^{(X)} - \sum_i R_{\text{Loss},i}^{(X)}$$

(Equação 3)

Onde  $\sum_i R_{\text{Production},i}^{(X)}$  representa a soma de todas as reações que contribuem para a produção de espécies X e  $\sum_i R_{\text{Loss},i}^{(X)}$ ;  $i$  representa a soma de todas as reações que contribuem para a perda de espécies X.

Já a equação de balanço de energia é (Equação 4):

$$\frac{P_{\text{abs}}}{V} = e \sum_i^{N_0} \mathcal{E}_c^{(X)} k_{iz} n_X n_e + e \sum_i^{N_+} k_{\text{loss}} (\mathcal{E}_{e,i} + \mathcal{E}_{i,i}) n_{X^+,j}$$

(Equação 4)

A (Equação 4 apresenta o ganho e perda de energia por colisões, difusões e a potência fornecida para o sistema ( $P_{\text{abs}}$ ) (TONELI, 2016), onde  $\mathcal{E}_{e,i}$  é a energia cinética média por elétron perdido e  $\mathcal{E}_{i,i}$  é a energia

cinética média por íon perdido para a espécie *i*. A soma considera as espécies que são envolvidas em reações de energia elétrica com elétrons.

De acordo com Chapman (1980) a capacidade de aproximar o volume efetivo para recombinação e o fluxo iônico positivo médio normal à superfície, dos parâmetros e dimensões do plasma é a essência de um modelo global.

### 2.3.2 Plasma não-térmico

A ausência do equilíbrio termodinâmico local, a qual é a característica principal de um plasma não-térmico, ocorre devido à significativa diferença de temperatura entre o elétron e o gás ( $T_e \gg T_g$ ) (ELIEZER e ELIEZER, 2001). O plasma não-térmico pode ser definido como um meio altamente reativo e energético, formado por espécies químicas radicalares, iônicas, excitadas, neutras, fótons, e elétrons de alta energia, em que o gás encontra-se em temperatura ambiente (FRIDMAN, 2008; D'AGOSTINO, 2008; ELIEZER e ELIEZER, 2001; ROTH, 1995; KIEFT, 2005). Trata-se de um meio em constante atividade física e química, cujas reações químicas resultantes são direcionadas e influenciadas principalmente pela energia do elétron (FRIDMAN, 2008; D'AGOSTINO, 2008; ELIEZER e ELIEZER, 2001).

No plasma não-térmico, os elétrons podem alcançar valores de energia de ionização de 13,6 eV para o hidrogênio, 14,6 eV para nitrogênio e 15,8 eV para argônio (ANDRADE, 2017), o que, em valores de temperatura, chegam a ordem de  $10^4$  a  $10^5$  K (LIU et al., 1999), enquanto que o gás permanece à temperatura ambiente (TENDERO, 2006). Essa diferença de temperatura está relacionada com as colisões entre os elétrons e as espécies do gás.

A maioria dos plasmas possuem temperaturas de elétrons entre 1–20 eV<sup>1</sup>, com densidade de elétrons de  $10^6$ – $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, sendo que o total de energia requerida para o processo de ionização é 10% da temperatura da maioria dos plasmas, o que reflete a regra geral descoberta por Zeldovich e Frank-Kamenetsky para átomos e moléculas pequenas na cinética química: a temperatura requerida para os processos químicos é cerca de 10% do total de energia requerido, o que o conceito de ativação energética de Arrhenius. De acordo com Chapman (1980), sabendo que os íons têm capacidade de receber energia de uma fonte elétrica externa, a temperatura deles é abaixo da temperatura ambiente, cerca de 500 K.

---

<sup>1</sup> 1 eV possui uma temperatura de aproximadamente 11.600 K (11.326,85°C).



Existem diversas formas de se produzir plasma não-térmico e, conseqüentemente, diversos tipos de plasma gerados (corona, luminoso, faísca, etc.). Apesar do princípio básico e comum da ausência do equilíbrio termodinâmico local, cada forma conduzirá a um subtipo distinto de plasma, cujas características peculiares permitem que sejam destinados às diferentes aplicações (LOCKE, 2006). Pressão de trabalho, identidade química do gás, quantidade e tipo de energia utilizada, tensão e corrente elétrica, tipo de reator, são alguns dos parâmetros que influenciam o tipo de plasma não-térmico produzido.

Mediante a pressão de tratamento, o plasma pode apresentar-se em três formas:

- ✓ Corona: geralmente gerado a pressões próximas da atmosférica, num campo eletromagnético de alta tensão e baixa frequência (MACHADO, 2008);
- ✓ Descarga de Barreira Dielétrica: geralmente gerado a pressões próximas da atmosférica, alta tensão e corrente alternada (SHISHOO, 2007);
- ✓ Descarga Luminosa: geralmente gerado a pressões baixas, num campo de baixa tensão. Esta descarga pode igualmente ocorrer a pressões atmosféricas, embora com menor aplicação industrial (SHISHOO, 2007).

O processo corona é uma descarga elétrica de alta tensão pouco luminosa que aparece próxima de superfícies pontiagudas de condutores elétricos, nos quais o campo elétrico é suficientemente grande. Pode ser iniciada a partir da aplicação de uma alta tensão a este condutor, ocorrendo na região em torno do metal, produzindo a ionização do gás ao redor e tornando-o condutivo (SILVA, 2009). Portanto, os processos que utilizam a descarga corona são conhecidos como um gás parcialmente ionizado no qual a energia média dos elétrons é consideravelmente maior do que a dos íons e moléculas de gás (CUBAS et al., 2014b).

Já a descarga em barreira dielétrica é um tipo de descarga que ocorre no espaço entre dois eletrodos metálicos quando pelo menos um dielétrico é inserido entre os eletrodos. Quando a diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, cargas elétricas se acumulam na superfície do dielétrico. Em um determinado ponto desta superfície acumulam-se cargas suficientes para romper a rigidez dielétrica do gás, e ocorre naquele ponto uma microdescarga, que é espécie de canal de plasma (KOGELSCHATZ, ELIASSON e EGLI; 1997; BOGAERTS et al., 2002). Essa descarga constitui um método seguro e econômico de gerar plasma não-térmico a pressão atmosférica (ELIASSON e KOGELSCHATZ, 1991).

O processo de plasma não-térmico tem uma reação química muito forte que pode reduzir e decompor contaminantes tóxicos na fase gasosa, sendo que essa reatividade depende da composição química do gás. As principais vantagens da utilização do processo por plasma são a confiabilidade do processo, a eficiência energética (econômica) e o tratamento por plasma dos gases pós-processados pelo plasma (ODA, 2003).

### 2.3.2.1 Reatores de Plasma não-térmico

Os reatores são recipientes onde ocorrem as reações químicas, transferência de massa e fluxo de energia térmica (ROTH, 1995). No plasma não-térmico de descargas elétricas de alta tensão, esses reatores correspondem a estruturas que possuem como característica básica a presença de eletrodos metálicos (geralmente dois) por onde é aplicada a diferença de potencial necessária para produzir a descarga elétrica formadora do plasma (D'AGOSTINO, 2008)

A forma como os eletrodos metálicos são arranjos (geometria dos eletrodos) corresponde ao ponto chave de um reator de plasma não-térmico. É a forma como os eletrodos estão dispostos que caracteriza o reator de plasma não-térmico, sua funcionalidade e correspondente aplicação.

Os reatores de plasma não-térmico podem ser considerados como sistemas que dependem de uma série de variáveis ou parâmetros operacionais. Apesar de, sob uma maneira geral, ser a forma de arranjo dos eletrodos que denomina o reator de plasma não-térmico, a alteração de alguns dos parâmetros pode favorecer a alteração do tipo de descarga elétrica, do tipo de plasma não-térmico, e conseqüentemente, o tipo de aplicação (FRIDMAN, 2008; D'AGOSTINO, 2008; ELIEZER e ELIEZER, 2001; ROTH, 1995; KIEFT, 2005). Os parâmetros operacionais como a distância entre eletrodos, a pressão, o gás de trabalho, o arranjo dos eletrodos, a presença ou não de um material dielétrico, a fonte de alimentação elétrica, o meio onde o plasma é formado (gás ou líquido), são as características que definem um reator de plasma não-térmico e o seu funcionamento (FRIDMAN, 2008; D'AGOSTINO, 2008; ELIEZER e ELIEZER, 2001; ROTH, 1995; LOCKE, 2006).

## 2.4 PRINCÍPIOS DA SUSTENTABILIDADE

O princípio de sustentabilidade surge na esfera da globalização como indicativo de mudança do processo civilizatório da humanidade. A sustentabilidade ambiental aparece como um índice de que é necessário fazer a reconstrução da ordem econômica, visando à sobrevivência humana e um suporte para um desenvolvimento duradouro, observando as bases de produção. De acordo com Leff (2001), “a consciência ambiental surgiu nos anos 60 com a Primavera Silenciosa de Rachel Carson, e se expandiu nos anos 70, depois da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano, celebrada em Estocolmo, em 1972”.

A mais de duas décadas, no ano de 1987, o relatório desenvolvido pela *World Commission on Environment and Development* (WCED), intitulado *Our Common Future* e também conhecido relatório Brundtland, concluía que o desenvolvimento sustentável é aquele capaz de atender às necessidades básicas do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras também atenderem às suas necessidades (WCED, 1987).

De acordo com Dias (2006), o desenvolvimento sustentável é conceituado para alguns como uma forma de obter crescimento econômico contínuo através da utilização mais racional dos recursos naturais e do uso de tecnologias mais eficientes e menos poluentes. No entanto, para outros, o desenvolvimento sustentável é um projeto social e político com intuito de erradicar a pobreza, elevar a qualidade de vida e satisfazer as necessidades básicas da população que oferece os princípios e orientações para o desenvolvimento harmônico da sociedade, preocupando-se com a apropriação e a transformação sustentável dos recursos naturais.

De acordo com Edwards (2005), as três principais vertentes da sustentabilidade são a social, a econômica e a ambiental:

**Sustentabilidade Social:** no contexto de desenvolvimento sustentável, permite-nos relacionar os conhecimentos e a educação à utilização de recursos ambientais. É necessário que a sociedade esteja preparada e equipada para entender esse novo contexto de vida. A sociedade necessita de arquitetos, engenheiros e construtores com capacidade de criar produtos sociais úteis, visando a utilizar o mínimo de recursos, para que as próximas gerações também possam se beneficiar. Para atingirmos esse objetivo é imprescindível uma nova abordagem educacional e a conscientização da sociedade e das indústrias, também é

preciso conhecer a própria cidade, seus recursos, seus valores culturais e sociais, pois um bom projeto de cidade ajuda a gerar coesão social.

**Sustentabilidade Econômica:** é o conceito mais compreendido no âmbito dos recursos financeiros e um princípio político fundamental da ordem mundial. Como indicador de seu capital econômico e de prosperidade as empresas utilizam o valor de suas ações, em contrapartida, o governo se utiliza do controle de juros para regular o funcionamento da economia. O conceito de desenvolvimento sustentável é um desafio para as organizações, pois a quantidade de capital econômico depende da exploração de recursos, como os territoriais e humanos. Os sistemas econômicos funcionam bem, são transparentes e de fácil compreensão, no entanto, é necessário encontrar uma forma de combinar as medidas de capital econômico com os outros capitais, especialmente o ambiental e o ecológico.

**Sustentabilidade Ambiental:** envolve todos os recursos do planeta, inclusive combustíveis fósseis, água, terra e minerais, e também uma série de potenciais, entre elas a agricultura, a pesca, a exploração florestal e a energia renovável. Este contexto também anexa os valores negativos, como poluição, contaminação e desertificação. A introdução da biodiversidade no centro do debate político ocorreu em 1992, no Rio de Janeiro, na Cúpula da Terra da ONU. Desta maneira, abriu-se caminho para a introdução do conceito de capital ecológico, sendo que este, atualmente, é o sistema mais frágil, pois ainda é ignorado por governos, empresas e indivíduos.

### 2.4.1 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável

No ano de 1972, a ONU convocou a Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente Humano, em Estocolmo (Suécia) para debater sobre a preocupação universal em torno do uso saudável e sustentável do planeta e de seus recursos. No evento foi formulada uma declaração final contendo 19 princípios que representam um Manifesto Ambiental para nossos tempos, e que aborda a necessidade de “inspirar e guiar os povos do mundo para a preservação e a melhoria do ambiente humano”. Também foi criado o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), tendo como principal viés os aspectos ambientais das catástrofes e conflitos, a gestão dos ecossistemas, a governança ambiental, as substâncias nocivas, a eficiência dos recursos e as mudanças climáticas (ONU, 2018).

Em 1983, o Secretário-Geral da ONU convidou a médica Gro Harlem Brundtland, mestre em saúde pública e ex-Primeira Ministra da

Noruega, para estabelecer e presidir a Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento. Em abril de 1987, a Comissão Brundtland, como ficou conhecida, publicou um relatório inovador, “Nosso Futuro Comum” – que trouxe pela primeira vez o conceito de desenvolvimento sustentável, como sendo “desenvolvimento que encontra as necessidades atuais sem comprometer a habilidade das futuras gerações de atender suas próprias necessidades”.

Já no ano de 1992, a relação entre o meio ambiente e o desenvolvimento, e a necessidade para o desenvolvimento sustentável foi vista e reconhecida em todo o mundo. Foi estabelecida a Agenda 21 como um diagrama para a proteção do nosso planeta e seu desenvolvimento sustentável.

Em 2002, a Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável foi realizada em Johannesburgo, na África do Sul, para fazer um balanço das conquistas, desafios e das novas questões surgidas desde a Cúpula da Terra de 1992, com o objetivo de transformar as metas, promessas e compromissos da Agenda 21 em ações concretas e tangíveis.

Em setembro de 2015, ocorreu em Nova York, na sede da ONU, a Cúpula de Desenvolvimento Sustentável. Nesse encontro, todos os países da ONU definiram os novos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) como parte de uma nova agenda de desenvolvimento sustentável que ficou conhecida como Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável (ONU, 2018).

Os ODS são compostos de 17 Objetivos, sendo eles: 1) Erradicação da pobreza, 2) Fome zero e agricultura sustentável, 3) Saúde e Bem-estar, 4) Educação de Qualidade, 5) Igualdade de Gênero, 6) Água Potável e Saneamento, 7) Energia Acessível e Limpa, 8) Trabalho decente e crescimento econômico, 9) Indústria, inovação e infraestrutura, 10) Redução das desigualdades, 11) Cidades e comunidades sustentáveis, 12) Consumo e produção responsáveis, 13) Ação contra a mudança global do clima, 14) Vida na Água, 15) Vida terrestre, 16) Paz, justiça e instituições eficazes e 17) Parcerias e Meios de implementação (Plataforma Agenda 2030, 2018).

Alguns dos ODS relevantes dizem respeito a energia acessível e limpa, trabalho decente e crescimento econômico, a indústria, inovação e infraestrutura, o consumo e produção responsáveis e a vida terrestre. O ODS 7, que trata sobre o aspecto energético, visa assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todos, e de forma a promover a transição energética, de fontes não renováveis e poluidoras para fontes renováveis limpas. Para isso, fazem parte das diretrizes a cooperação internacional para facilitar o acesso a pesquisa e

tecnologias de energia limpa, bem como a expansão da infraestrutura e modernização da tecnologia para fornecimento de serviços de energia modernos e sustentáveis para os países em desenvolvimento (Plataforma Agenda 2030, 2018).

O ODS 8 possui como objetivo a promoção do crescimento econômico sustentado, inclusivo e sustentáveis, o emprego pleno e produtivo e o trabalho decente para todos. Para isso, dentre várias ações, está a promoção de políticas orientadas para o desenvolvimento que apoiem as atividades produtivas, geração de emprego decente, empreendedorismo, criatividade e inovação, e o incentivo à formalização de micro, pequenas e médias empresas.

Por meio do atendimento do ODS 9 ressalta-se a importância da construção de infraestruturas resilientes que promovam a industrialização inclusiva e sustentável e que vise fomentar a inovação. De acordo com a Agenda 2030, por meio da promoção de eficiência energética e inclusão social, o progresso tecnológico também é uma das chaves para solucionar os desafios econômicos e ambientais. Uma das metas para o ano de 2030 é modernizar a infraestrutura e reabilitar as indústrias para torná-las mais sustentáveis, com eficiência no uso de recursos e maior adoção de tecnologias e processos industriais limpos e ambientalmente adequados.

Aliado a isto, o ODS 12 trata sobre o compromisso em assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis. Nele estão estipuladas metas de, até o ano de 2020, alcançar o manejo ambientalmente adequado dos produtos químicos e de todos os resíduos ao longo de todo seu ciclo de vida e reduzir substancialmente a liberação destes para o ar, água e solo para minimizar os efeitos negativos sobre a saúde humana e meio ambiente; e ainda, até o ano de 2030, reduzir a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso.

O ODS 15 visa proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, deter e reverter a degradação da terra e deter a perda. De acordo com a Agenda 2030, uma de suas metas diz respeito a integração, até 2020, dos valores dos ecossistemas e da biodiversidade ao planejamento nacional e local, nos processos de desenvolvimento, nas estratégias de redução da pobreza e nos sistemas de contas.

#### **2.4.2 Desempenho Ambiental**

Para que a sustentabilidade seja gerenciada e praticada de maneira efetiva, ela deve ser mensurada, utilizando-se de métodos de avaliação da sustentabilidade. Estão disponíveis diferentes métodos de

avaliação, que geralmente reduzem o resultado desse levantamento à indicadores de desempenho (POPEA; ANNANDALE; MORISON-SAUNDERSB, 2004).

Atualmente, as empresas alinhadas com os conceitos e princípios do desenvolvimento sustentável atuam para minimizar os impactos ambientais e sociais provocados por suas operações. Desta forma, o conceito de Ecoeficiência torna-se um objetivo comum das empresas que visam a sustentabilidade e está baseada na avaliação de ecoindicadores, globais ou não (PEREIRA, 2014).

De acordo com esse mesmo autor, os ecoindicadores representam uma relação de uma variável ambiental e um elemento econômico (produção ou custo de produção). Um dos principais objetivos dos ecoindicadores é melhorar a tomada de decisões, de modo que monitoramento e a informação que eles trazem ajude na diretriz de decisões economicamente e ambientalmente seguras, além de permitir a avaliação dos impactos gerados.

De acordo com Subtil (2015), a conjunção da dimensão ambiental e econômica tem sido alvo de estudos e desenvolvimento de métodos de avaliação devido a sua valia para a gestão das organizações, não apenas no âmbito interno, mas também na relação com seus *stakeholders* e com o público consumidor. Uma das denominações mais bem aceita e difundida é a conhecida por avaliação de ecoeficiência.

A utilização da avaliação de ecoeficiência pode ajudar empresas a obter maior valor com menor impacto ambiental, proporcionando produtos mais sustentáveis e vantagem competitiva (GABRIEL; BRAUM, 2005), auxiliar na escolha de produtos e tecnologias de produção por meio da comparação sistemática entre eles e complementar avaliações de ciclo de vida ambiental (KUOSMANEN, 2005; SANJUAN et al., 2011; UNITED NATIONS, 2004).

O conceito de ecoeficiência ganhou relevância por ter sido tema de discussão no Earth Summit, realizado no Rio de Janeiro em 1992, onde foi reconhecido como a forma das empresas contribuírem para o desenvolvimento sustentável. Desta forma, o mesmo ganhou importância no âmbito da gestão empresarial internacional sendo desde então alvo de discussões na literatura específica (SUBTIL, 2015).

O conceito de ecoeficiência foi descrito naquele mesmo ano na publicação *Changing Courses* da WBCSD (*World Business Council of Sustainable Development*) que indicou que eco eficiência “é atingida ao oferecer bens e serviços com preços competitivos que satisfaçam as necessidades humanas e tragam qualidade de vida, enquanto reduzem progressivamente os impactos ecológicos e intensidade de recursos

durante o ciclo de vida até chegar ao nível condizente com a capacidade da terra” (FET; MICHELSEN, 2002; EHRENFELD, 2005). Essa definição, uma das mais difundidas, faz a relação entre as dimensões ambiental e econômico utilizando-se dos termos “reduzem progressivamente impactos ecológicos e intensidade de recursos” e “bens e serviços com preços competitivos”, respectivamente. A OECD (*Organization for Economic Cooperation and Development*) havia definido ecoeficiência como “a eficiência com que os recursos ambientais são utilizados para atender as necessidades dos homens” (OECD, 1998).

A norma ISO 14031 (ABNT, 2004b) apresenta a avaliação de desempenho ambiental como sendo “um processo e ferramenta de gestão interna, planejada para prover uma gestão com informações confiáveis e verificáveis, em base contínua para determinar se o desempenho ambiental de uma organização está adequado aos critérios estabelecidos pela administração da organização” (ABNT, 2004b). Além disso, a ISO 14031 apresenta a avaliação de desempenho ambiental como ferramenta de auxílio para a identificação dos aspectos ambientais, determinação dos aspectos que serão tratados como significativos, estabelecimento de critérios para seu desempenho ambiental e avaliação do seu desempenho ambiental com base nesses critérios (ABNT, 2004b).

Dentre tantos métodos de avaliação de desempenho ambiental, Subtil (2015) traz uma discussão bastante ampla sobre a seleção, caracterização e avaliação dos métodos de AEE existentes.

Segundo a autora, a WBCSD foi uma das pioneiras ao publicar um guia de AEE para obtenção de indicadores de eco eficiência em 2000 (VERFAILLIE; BIDWELL, 2000), com foco na aplicação do método em estágios de produção sob o controle das empresas. A NRTEE (*National Round Table on the Environment and the Economy*) (NRTEE, 2001), baseando-se na WBCSD, também publicou um guia, aprofundando-se na obtenção dos indicadores específicos de eco eficiência referentes ao despejo de resíduos sólidos, consumo de água e consumo de energia.

Outro método, apresentado pela empresa BASF em 2002 (SALING et al., 2002), e mais adiante descrito também por Uhlman e Saling (2010), embasou-se na extensão do ciclo de vida, utilizando-se desde a produção das matérias-primas até o descarte do produto como escopo para a realização da AEE.

O GRI (*Global Reporting Initiative*) é uma organização sem fins lucrativos que visa promover a sustentabilidade econômica, ambiental e social e desenvolveu uma ferramenta para os indicadores que leva em consideração na dimensão econômica o desempenho econômico, presença no mercado e impactos econômicos indiretos; na dimensão



ambiental considera o ecossistema, a terra, a água e o ar, além de observar aspectos referentes aos insumos, a produção e a biodiversidade; e na dimensão social aborda práticas trabalhistas e trabalho decente, indicadores direitos humanos, indicadores sociedade e indicadores responsabilidade pelo produto (CAMARGO, 2017). De acordo com Souza (2018), o GRI pode ser utilizado para toda e qualquer organização, independente do seu setor na economia. Ele está dividido nas três dimensões com 34 indicadores ambientais, 09 economicos e 48 sociais.

O *Roundtable on Sustainable Biomaterials* (RSB) é um indicador que trabalha na busca da sustentabilidade de biomateriais, e é baseado em quatro elementos principais: legal (regularização territorial e uso da água), social (direitos humanos e trabalhistas, desenvolvimento rural e social e segurança alimentar), ambiental (preservação e conservação de recursos ambientais, qualidade e disponibilidade de água, midanças climáticas e controle da poluição atmosférica) e gestão (redução de riscos e desenvolvimento contínuo). Esses elementos compõem 12 Princípios de Sustentabilidade que facilitam a aplicação do indicador e a busca pela sustentabilidade (RSB, 2017).

O Grid de Sustentabilidade Empresarial (GSE), proposto por Callado (2010a) é aplicado na esfera empresarial e considera uma perspectiva integradora de três dimensões (ambiental, econômica e social) da sustentabilidade. Os Escores Parciais de Sustentabilidade (EPS) apresentam os resultados das dimensões ambiental, social e econômica, para seja possível identificar se as empresas possuem resultados satisfatórios ou insatisfatórios em relação a cada uma das três dimensões de sustentabilidade. A construção de índices agregados de sustentabilidade apresenta resultados obtidos através de somatórios de indicadores de desempenho pertencentes às diferentes dimensões de sustentabilidade, denominado de Escore de Sustentabilidade Empresarial (ESE). O ESE, então, classifica as empresas em quatro faixas distintas: Sustentabilidade Empresarial Satisfatória, Sustentabilidade Empresarial Relativa, Sustentabilidade Empresarial Fraca e Sustentabilidade Empresarial Insuficiente.

A mensuração da sustentabilidade empresarial proposta pelo GSE considera uma perspectiva integradora de três dimensões (ambiental, econômica e social) da sustentabilidade, que, ao ser associada às quatro faixas distintas de sustentabilidade empresarial propostas, é utilizada para a concepção de um GSE com oito posicionamentos espaciais que compõem o Grid de Sustentabilidade Empresarial. Através deste GSE torna-se possível posicionar espacialmente uma ou mais empresas, a partir de resultados de Escores de Sustentabilidade

Empresarial (ESEs (CALLADO, 2010b; POL et al., 2011; FARIAS et al., 2014; SOUSA et al., 2013; FEIL et al., 2015; ANDRADE, 2012)).

**CAPÍTULO 3**  
**MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS**



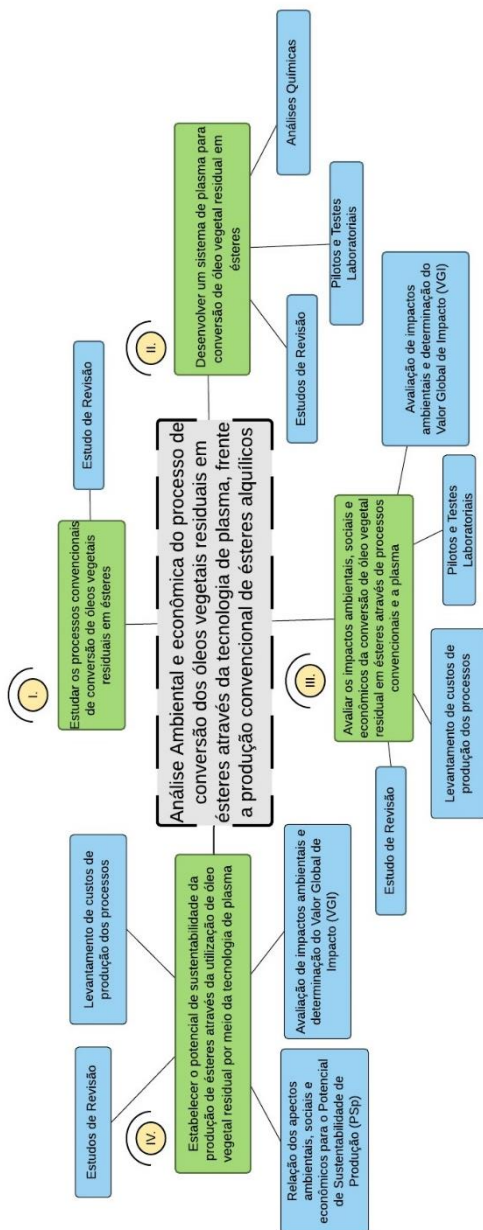
### 3.1 METODOLOGIA GERAL

A metodologia utilizada para esta pesquisa, quanto à natureza, é quantitativa e qualitativa. No que tange aos objetivos a pesquisa possui caráter exploratório descritivo. No que se refere aos procedimentos técnicos, para a presente pesquisa optou-se pelo método de pesquisa bibliográfica e experimental, uma vez que uma parte da pesquisa, principalmente quanto ao levantamento e avaliação de impactos ambientais, se dará por meio de pesquisa em fontes bibliográficas, como livros e artigos científicos, e a segunda parte da pesquisa, se dará de modo experimental, sendo selecionadas algumas variáveis que seriam capazes de influenciar o andamento do trabalho e definidas as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto.

Desta forma, a metodologia a ser seguida para o desenvolvimento do trabalho envolve três etapas principais: I) estudo de revisão quanto aos impactos ambientais da utilização e descarte inadequado de óleo vegetal e quanto aos processos convencionais e tecnológicos de conversão de óleos vegetais residuais em ésteres; II) construção dos reatores pilotos e testes laboratoriais para conversão do óleo vegetal em ésteres; III) proposição do potencial de sustentabilidade da produção da utilização da tecnologia de plasma para a conversão de óleo vegetal em ésteres.

Os métodos propostos estão estritamente relacionados à execução dos objetivos propostos e seus subitens, conforme pode ser visualizado no fluxograma abaixo (Figura 8) onde são apresentados os objetivos do trabalho relacionando-os com cada etapa da metodologia a ser realizada.

**Figura 8.** Fluxograma dos objetivos do trabalho relacionados às etapas da metodologia a ser realizada.



Fonte: Elaboração autor.

A correlação dos materiais e métodos utilizados com os objetivos do trabalho se dividiram em quatro etapas: *i)* estudo dos processos convencionais de conversão de óleo vegetal residual em ésteres; *ii)* desenvolvimento de um sistema de plasma para conversão de óleo vegetal residual em ésteres; *iii)* avaliação dos impactos ambientais, sociais e econômicos do processo convencional de conversão de óleo vegetal em ésteres e do processo através da tecnologia de plasma; *iv)* estabelecimento do potencial de sustentabilidade da produção de ésteres através da utilização de óleo vegetal residual por meio da tecnologia de plasma.

### **3.1.1 Estudo dos processos convencionais de conversão de óleo vegetal residual em ésteres**

A discussão dos estudos relacionados aos processos convencionais de conversão de óleo vegetal em ésteres baseou-se em pesquisa bibliográfica nas bases de dados *ProQuest*, *Scopus* e *Web of Science*, utilizando as palavras-chave: “catalysis”, “biodiesel” e “waste cooking oil”. Foram discutidos os estudos julgados relevantes dos últimos cinco anos.

Também foi utilizada a metodologia de Ceci et al. (2012) para identificação dos termos mais utilizados nas pesquisas nos anos estudados, sendo possível observar os métodos de catálise mais utilizados para conversão de óleos vegetais em ésteres.

### **3.1.2 Processo de conversão óleo vegetal residual em ésteres através da catálise química convencional**

O processo de catálise química convencional foi realizado através da reação de transesterificação, onde foram utilizados 32 ml de óleo vegetal residual, 6,4 ml de metanol, sob uma razão molar de 6:1, e 0,5 g de KOH como catalisador. A reação de transesterificação produziu biodiesel e glicerina, os quais foram separados através de decantação, seguido de tríplice lavagem para purificação do biodiesel.

O item 4.2.2 aborda a metodologia desta etapa em mais detalhes.

### **3.1.3 Desenvolvimento de um sistema de plasma para conversão de óleo vegetal residual em ésteres**

Foram construídos dois pilotos do reator de plasma, modificando a geometria do reator, tipo de corrente e interação com a barreira dielétrica. A

seguir serão apresentadas as descrições de cada uma das geometrias confeccionadas.

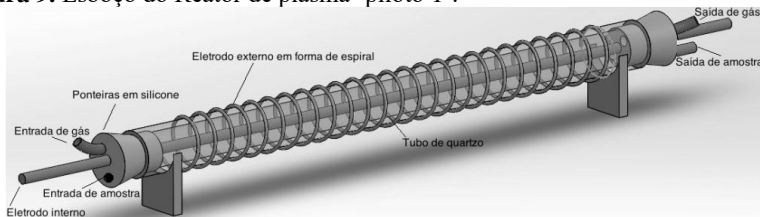
### **Piloto 1: Plasma descarga corona com barreira dielétrica com eletrodo linear**

O corpo do reator de plasma '*piloto 1*' consiste em um tubo de quartzo (300 x 110 mm), envolvido em um espiral de aço inoxidável de 250 mm de comprimento, o qual serve como eletrodo. Um parafuso de aço oxidável (400 x 5 mm) fica no centro do tubo de quartzo e funciona como segundo eletrodo (Figura 9). Destaca-se que o referido parafuso é fixo em duas rolhas de 50 x 100 mm, situadas nas duas pontas do tubo de quartzo, que além de servirem para vedar as saídas, mantêm o segundo eletrodo (parafuso) no centro do tubo. O reator está sob depósito de patente BR 202014022677-5 U2 (CUBAS et al., 2014c).

A amostra de óleo com álcool é introduzida no reator através de orifício na lateral direita, bem como a entrada de gás argônio. Uma fonte corrente alternada de alta tensão de entrada ( $\pm 17$  kV) e corrente de entrada de 30 mA foi empregada para gerar o plasma. A fonte de alta tensão é ligada a um transformador Variac ATV-215-MP (220-240V; 60 Hz; 6,3 A; 1-1,5 kVA), e um multímetro iCEL Manual MD-1000, com a finalidade medir a tensão alternada, resistência elétrica e corrente (Figura 10).

O espaçamento entre os dois eletrodos, de aproximadamente 3,5 cm, é o local onde ocorrem as descargas elétricas necessárias para a conversão do óleo vegetal em ésteres (Figura 11).

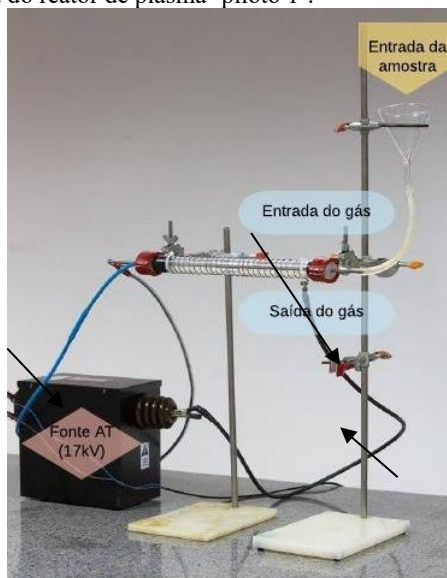
**Figura 9.** Esboço do Reator de plasma '*piloto 1*'.



Fonte: Elaboração autor.

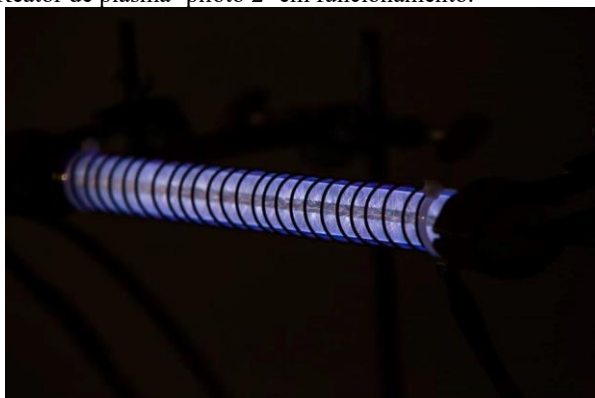


**Figura 10.** Sistema do reator de plasma ‘piloto 1’.



Fonte: Elaboração autor.

**Figura 11.** Reator de plasma ‘piloto 2’ em funcionamento.



Fonte: Elaboração autor.

A metodologia detalhada do processo de conversão de óleo vegetal residual utilizando o ‘piloto 1’ estão descritos no item 4.3.1.2. Os resultados da aplicação do ‘piloto 1’ foram publicados na Revista Waste Management 47 (2016), 149-154, sob o título *Biodiesel production using fatty acids from*

*food industry waste using corona discharge plasma technology*, e apresentado no item 4.3.1.3.

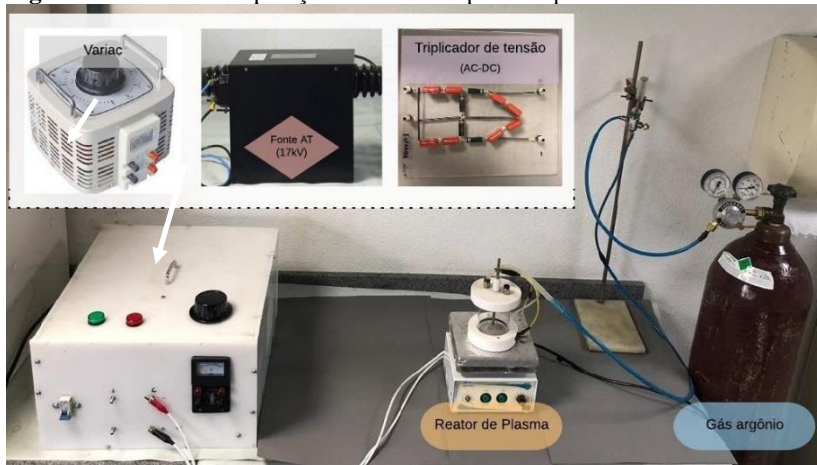
### **Piloto 2: Plasma sem barreira dielétrica ponta-plano**

O reator '*piloto 2*' é cilíndrico do tipo híbrido gás-líquido em pressão atmosférica, a geometria empregada foi de ponta-plano em relação aos eletrodos metálicos. As paredes internas e externas do reator foram construídas em borossilicato com uma camisa de resfriamento, para manter a temperatura da solução constante durante os experimentos (Figura 12).

Uma fonte corrente contínua (DC) de alta tensão de entrada ( $\pm 17$  kV) e corrente de entrada de 30 mA foi empregada para gerar o plasma. A fonte de alta tensão é ligada a um transformador Variac ATV-215-MP (220-240V; 60 Hz; 6,3 A; 1-1,5 kVA), e um multímetro iCEL Manual MD-1000, com a finalidade medir a tensão contínua, resistência elétrica e corrente (Figura 12). Foi confeccionado um triplicador de tensão de onda completa composto de 4 diodos (tensão nominal 12.000V) e 8 capacitores (1,6kV, 0,22  $\mu$ F) para conversão da corrente alternada para contínua.

O espaçamento entre os dois eletrodos, de aproximadamente 3 cm, é o local onde ocorrem as descargas elétricas necessárias para transformação do óleo vegetal em biodiesel (Figura 13). A amostra de óleo com álcool é introduzida no reator, sob agitação mecânica (2,0 rpm) e temperatura (60°C), até a completa conversão em ésteres, através da reação de transesterificação.

**Figura 12.** Sistema de operação do reator de plasma '*piloto 2*'.



Fonte: Elaboração autor.

**Figura 13.** Sistema do Reator de plasma ‘piloto 2’.



Fonte: Elaboração autor.

A metodologia detalhada do processo de conversão de óleo vegetal residual utilizando o ‘piloto 2’ estão descritos no item 4.3.2.2. Os resultados da aplicação do ‘piloto 2’ estão descritos no artigo *Catalytic process for biodiesel production using waste oil: Plasma technology process and chemical catalysis*, e é apresentado no item 0.

### 3.1.3.1 Processo de Conversão de Óleo Vegetal Residual em Ésteres

O processo de conversão dos óleos vegetais em ésteres pela tecnologia de plasma depende da reação de transesterificação que ocorre no interior do reator de plasma após a mistura da matéria prima com o álcool de cadeia curta (metanol). Para isso, esta etapa da Metodologia foi subdividida em quatro subitens: caracterização do óleo residual de fritura, preparação da matéria-prima, estabelecimento dos parâmetros que exercem influência na conversão dos triglicérides em ésteres e delineamento experimental e o processo de conversão no interior do reator de plasma.

### 3.1.3.1.1 *Caracterização da amostra in natura*

O óleo residual de fritura foi caracterizado utilizando a metodologia oficial da *American Oil Chemist's Society* (AOCS) que inclui umidade determinada pelo método de perda por dessecação (secagem direta em estufa a 105°C), acidez, densidade relativa (Cc 10a-25), índice de iodo (Cd1-25), índice de saponificação (Cd 3-25), matéria insaponificável (Ca 6a-40), valor de peróxidos (Cd 8b-53), ácidos graxos livres (Ca 5a-40); composição de ácidos graxos (Ce 1-62).

A composição de ácidos graxos do óleo residual de fritura foi determinada por cromatografia gasosa. O óleo foi saponificado em solução de KOH metanólico e esterificado em solução metanólica de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (HARTMAN e LAGO, 1973). Os ésteres metílicos de ácido graxo foram analisados utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu Co (Kyoto, Japan) modelo GC-2010AF, equipado com uma coluna capilar FAMEWAX (30 m x 0,25 mm x 0,1 µm) com detector de ionização de chama. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 250°C. Depois da injeção (1 µl, split 80:1) a temperatura da coluna foi mantida a 150 °C por 1 min, então aumentada para 240 °C a 4°C min<sup>-1</sup> e mantida nesta temperatura por 6 min.

Todas as análises foram desenvolvidas no Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL), sendo que somente o perfil e composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa foi desenvolvido no Núcleo de Físico-Química de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Todos os equipamentos e recursos utilizados são provenientes do projeto encaminhado e aprovado pela chamada pública da Fundação de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica do Estado de Santa Catarina – FAPESC 3896/2013.

### 3.1.3.1.2 *Preparação da matéria-prima*

O óleo residual de fritura utilizada na bateria de ensaios é composto de uma mistura de diversas naturezas de óleos vegetais, os quais foram coletados em restaurantes da região da Baixada do Massiambu – Palhoça/SC. Após a coleta os óleos foram misturados e receberam um pré-tratamento composto por filtração e aquecimento a 50°C para remoção de impurezas (Figura 14).

Foram armazenados 100 litros de óleo residual de fritura, permanecendo sob refrigeração a  $-5^{\circ}\text{C}$ , os quais puderam ser utilizados nos quatro anos de trabalho de pesquisa.

**Figura 14.** Óleo vegetal residual in natura.



Fonte: Elaboração autor.

Os parâmetros que exercem influência na conversão dos triglicerídeos em ésteres foram selecionados a partir das pesquisas de WU et al. (2015), ISTADI et al. (2014), NEDYBALIUK et al. (2015), HYUN, MOK e JANG (2012), ISTADI et al. (2009) e SILVA (2005).

### 3.1.3.2 Análises do processo de conversão de óleo vegetal em ésteres através da tecnologia de plasma

O padrão de ésteres metílicos foi realizado no cromatógrafo gasoso Shimadzu Co (Kyoto, Japan) modelo GC-2010AF, equipado com uma coluna capilar FAMEWAX (30 m x 0,25 mm x 0,1  $\mu\text{m}$ ) com detector de ionização de chama. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a  $250^{\circ}\text{C}$ . Depois da injeção (1  $\mu\text{l}$ , split 80:1) a temperatura da coluna foi mantida a  $150^{\circ}\text{C}$  por 1 min, então aumentada para  $240^{\circ}\text{C}$  a  $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e mantida nesta temperatura por 6 min. Os tempos de retenção obtidos foram utilizados para identificar os ácidos graxos, sendo que os ácidos graxos foram expressos como porcentagem do total de ácidos graxos presentes no padrão.

A determinação de metil ésteres será realizada de acordo com a *European Standard Test Method of EN 14103* utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu (Kyoto, Japan) modelo GC-2010AF equipado com detector por ionização em chama (FID) e uma coluna capilar (RTX-5, 60 m de comprimento x 0,25 mm ID x 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura). As temperaturas do

injetor e detector serão estabelecidas em 310 e 305°C, respectivamente. A temperatura inicial da coluna será de 160 °C por 0,50 min. O volume de injeção será de 1 µL. A identificação de metil ésteres de ácido graxo foi baseada no padrão de ácidos graxos *Supelco 37 Component FAME Mix*. O Metil heptadecanoato (C17:0) será utilizado como padrão interno. A normativa EN 14103 foi utilizada para cálculo da conversão das reações, utilizando-se a área total dos picos obtidos por cromatografia gasosa, a área do padrão interno e o peso molecular do óleo e dos ésteres, de acordo com a (Equação 5 abaixo):

$$\%Éster = \frac{\varepsilon A - A_{c17IS}}{A_{c17IS}} + \frac{(C_{E1} * V_{E1})}{m} * 100$$

(Equação 5)

em que,

$\varepsilon A$  é a soma das áreas dos picos C14:0 ao C24:0;

$A_{c17IS}$  é a área do pico C17:0;

$C_{E1}$  é a concentração (mg.mL<sup>-1</sup>) da solução padrão de C17:0;

$V_{E1}$  é o volume da solução padrão de C17:0 que foi adicionada;

$m$  é a massa de amostra utilizada (mg).

Além disso, para caracterizar o produto produzido após a aplicação do plasma foram realizadas as seguintes análises: índice de acidez (Ca 5-40 AOCS), índice de peróxido (Cd 8b-53 AOCS), índice de saponificação (920.160 AOCS), matéria insaponificável (Ca 6a-40), densidade (Cc 10a-25) e teor de umidade (ISO 12937, 2000).

Todas as análises foram desenvolvidas no Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL), sendo que somente o perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa foi desenvolvido no Núcleo de Físico-Química de Alimentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Todos os equipamentos e recursos utilizados são provenientes do projeto encaminhado e aprovado pela chamada pública da Fundação de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica do Estado de Santa Catarina – FAPESC 3896/2013.

### **3.1.4 Avaliação dos impactos ambientais, sociais e econômicos do processo convencional de conversão de óleo vegetal em ésteres e do processo através da tecnologia de plasma**

#### **3.1.4.1 Determinação do Valor Global de Impacto**

A identificação dos aspectos e impactos ambientais se deu através da confecção de uma matriz utilizando uma metodologia adaptada de Sánchez e Hacking (2002). Já a avaliação dos impactos ambientais utilizou-se de metodologia adaptada de Villazon Montalvan et al. (2018).

A primeira matriz (item 4.2.2.2) correlaciona as etapas de produção de biodiesel (coleta, transporte e armazenamento de óleo vegetal residual, pré-tratamento e caracterização, processo de catálise e purificação e armazenamento do biodiesel produzido) com os impactos ambientais associados a cada uma das etapas. A segunda matriz correlaciona os aspectos ambientais aos impactos ambientais em nove dimensões – água, solo, ar, energia, insumos produtivos, florestas, saúde, social e econômico.

Após a identificação dos impactos, eles foram classificados de acordo com seus atributos – forma, duração, temporalidade, reversibilidade e dimensão espacial – magnitude, probabilidade e natureza, com valores de 1 (menos significativo) a 4 (mais significativo).

O fator de relevância para cada impacto foi obtido através do somatório dos atributos, multiplicados pelos valores de magnitude, probabilidade e natureza. Já o Valor Global de Impacto (VGI, ou *GEIV – Global Environmental Impact Value*) correspondeu à somatória dos Fatores de Relevância de cada dimensão pelo número de impactos associados a cada dimensão.

As matrizes, correlação de impactos ambientais e valores atribuídos à Avaliação de Impacto estão apresentadas no item 4.2.2.

#### **3.1.4.2 Determinação do custo do processo produtivo**

A determinação do custo do processo produtivo através da catálise química e utilizando a tecnologia de plasma considerou os custos das matérias-primas e insumos como KOH, metanol, água e energia.

O consumo de energia de cada equipamento utilizado foi baseado na potência do equipamento específico e o tempo de uso do mesmo, de forma a obter os custos de consumo elétrico. Os valores monetários foram transformados para a moeda dólar, utilizando a cotação do ano de 2016, e

corrigidos com o índice de inflação do ano de 2011, através de dados do Banco Mundial (The World Bank - official exchange rate (local current unit - LCU per USD, period average), 2018).

O valor do insumo correlacionou a quantidade de insumo utilizado e a quantidade de produto produzido pelo seu valor de mercado O item 4.4.2.3 apresenta a metodologia em maiores detalhes.

### **3.1.5 Estabelecimento do potencial de sustentabilidade da produção de ésteres através da utilização de óleo vegetal residual por meio da tecnologia de plasma**

As dimensões consideradas para o estabelecimento do Potencial de Sustentabilidade dos processos produtivos foram econômica, social e ambiental. Utilizou-se metodologia adaptada de Callado (2010), em que há uma integração entre os Potenciais Parciais de Sustentabilidade de cada uma das dimensões através de uma somatória direta dos três potenciais. O processo, então, pode assumir valores de Potenciais de Sustentabilidade de 0 a 3, sendo zero uma Sustentabilidade insuficiente, 1 – Sustentabilidade Fraca, 2 – Sustentabilidade Relativa e 3 – Sustentabilidade Satisfatória.

O processo produtivo ainda ocupa uma posição em uma representação cúbica tridimensional, com posições de I a VIII, através da integração dos Potenciais parciais de Sustentabilidade das dimensões econômica, social e ambiental.

A metodologia também está descrita no item 4.4.2.4 deste trabalho.



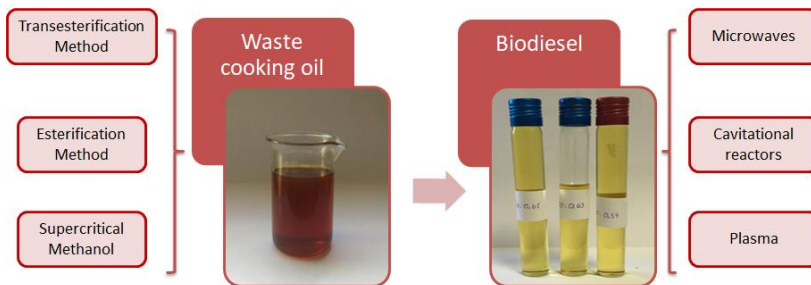
**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**



#### 4.1 ARTIGO 01: OS PROCESSOS CONVENCIONAIS DE CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM ÉSTERES

### WASTE COOKING OIL ESTERIFICATION FOR BIODIESEL PRODUCTION: A Review of Available Technologies and Methods

#### Graphical Abstract



#### Abstract

The interest in alternative paths of fuel production is recognizable due to the instability of the energy market and the depletion of natural resources used as input in the energy value chain. One of the alternative and sustainable forms of fuel production is the use of residual frying oil as a raw material for the production of biodiesel. The paper presents several forms of biodiesel production from the waste cooking oil: transesterification method, being homogeneous or heterogeneous, using of acid or basic catalysts; Non-catalytic methods, through the supercritical methanol dosage; Esterification and hydroesterification methods; and innovative processes, such as microwave, cavitation reactors, such as ultrasonic cavitation and hydrodynamic cavitation, and plasma. The production processes were conceptualized with base on current literature, taking into account the productive method, the characteristics of the method, the conversion rates in esters reached and the main advantages and disadvantages. Thus, it was possible to verify the main methods used in the last five years and to emphasize the processes that have adjacent environmental advantages, such as the innovative processes presented, which reduce the use of catalysts, increase the reaction time and the non-generation of by-products.

Keywords: Waste cooking oil. Biodiesel. Catalyst process. Non-catalyst process. Innovative process.

### **4.1.1 Introduction**

Most of the world's primary energy demand is supplied by fossil fuels, which is a major contributor to the emission of pollutants into the atmosphere (MELO, 2010). Currently, there is a global concern about global warming and in response to risk by greenhouse gases emissions, several countries have developed technologies that may allow other sources to be used in their energy matrix (PINTO et al., 2012).

Concerns over the instability of oil prices and previsions regarding the end of fossil sources during the next decades (CÉSAR, 2012) also explain the constant interest of governments in finding new energy sources (IEA, 2010). Investments in clean and renewable energy have been carried out around the world, particularly in solar, wind, tidal, geothermal and thermonuclear energy and biofuels (VERAS, 2015). IEA (2006) estimates that in 2030, biofuel sources for energy will replace around 4% and 7% of world's fossil energy demand. Moreover, one of those biofuel sources is biodiesel, which can be obtained from waste cooking oil (WCO).

Some possible sources of residual oils and fats are: industrial snack bars and kitchens, industries where frying of food products occurs, municipal sewage where the supernatant is rich in grease, waste water from food industry processes (SILVA, 2008). There are several steps involved in the processing of biodiesel; which will be determined by the type of oil and techniques applied. The processing of fresh oil for instance is less complicated than that for waste and recycled oil. The waste oil requires a few more pretreatment steps before it can be conveniently used for the production of biodiesel. Even when using fresh oil, there are still some variations depending on oil's free fatty acid content and the production technique being used (ALNUAMI et al., 2014). It is estimated that each WCO liter generates 980 mL of biodiesel (APROBIO, 2016).

According to Wust (2004), there are three main advantages when using residual frying oils as raw material for biodiesel production: firstly, with a technological character, it is characterized by the inexistence of the oil extraction process; secondly, because of its residue conception, in economic terms, it is characterized by the reliable raw material cost, the residual oil of frying has an established market price; and finally, with an environmental character, it is characterized by the proper destination of a waste that is

usually discarded inappropriately, impacting soils and the water cycle and, consequently, the biota of these systems.

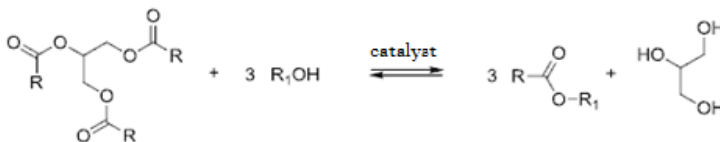
Yaakob et al. (2013) detailed the transesterification options for biodiesel production from WCO: homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysed and non-catalytic. However, the alkali catalysed transesterification is the most used worldwide (VERMA; SHARMA, 2016).

In view of the vast complexity and possible paths to follow in the esterification process, this paper presents the different forms of conversion of waste cooking oils to esters, to the production of biodiesel, to raise the main research related to the topic in recent years, and to highlight the advantages and disadvantages of the production methods, using literature technique in scientific articles.

#### 4.1.2 Transesterification Method

Chemical conversion of the oil into its corresponding fatty ester is called transesterification (NOAH, 2005). The purpose of the transesterification process is to reduce oil's viscosity (DEMIRBAS, 2005). Transesterification is the reaction of a fat or oil with alcohol to form esters and glycerol (FANGRUIMA, 1999). It is the conventional method used to produce biodiesel. In this process, one mole of triacylglycerol reacts with three moles of alcohol, usually methanol or ethanol, in the presence of a catalyst, which may be homogeneous, heterogeneous or enzymatic (Fig. 1). The first step is the conversion of triglycerides to diglycerides, followed by the conversion of diacylglycerols to monoglycerides and finally monoglycerides to glycerol, producing an ester molecule in each step until it reaches the glyceride. Reactions are reversible, although equilibrium is for the production of esters of fatty acids and glycerol (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009).

**Fig. 1** Transesterification reaction.



Source: RAMOS et al., 2011.

This process can be accomplished in several ways (GUO, 2012): using alkaline catalyst, acid catalyst, biocatalyst (enzymes), heterogeneous

catalyst or alcohols in their supercritical state. In the alkaline process sodium hydroxide (NaOH) or potassium hydroxide (KOH) is used together with methanol or ethanol. This process is the most efficient and least corrosive of all processes and the reaction rate is reasonably high (about 96%), even at lower temperatures (less than 60°C). However, presence of free acids or water in vegetable and animal oils, would lead to the formation of soap, making difficult to separate biodiesel. The use of acid catalysts is also widely used, although the yield is high, acids can cause damage to the engines due to its corrosive properties.

The type of catalyst and alcohol, the reaction conditions (stirring of the mixture, temperature and reaction time) and the concentration of impurities (water) in a transesterification reaction determine the kinetics and the quality of the final product (ZAGONEL, 2000; CANACKI; GERPEN, 1999; FERNANDO; HANNA, 2004; CHRISTOFF, 2006).

Studies on this subject indicate that the concentration of triglycerides decreases and increases the concentration of mono- and diglycerides at longer reaction times; and that most of the chemical reaction occurs during the first few minutes, making the reaction very unstable (ROMANO; SORICHETTI, 2011).

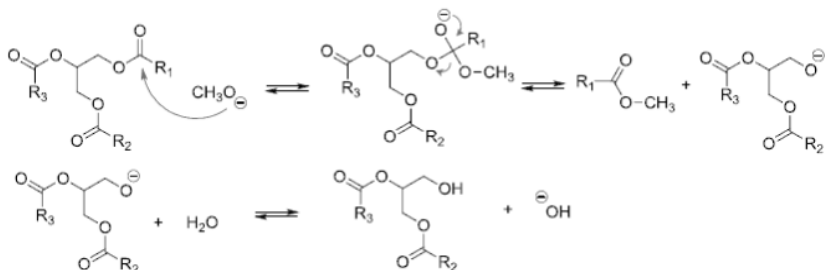
Moreover, the most common transesterification processes are Classic transesterification process - Homogeneous-catalyzed transesterification, Heterogeneous-catalyzed transesterification; Enzymatic - Enzyme-catalyzed transesterification; Supercritical MeOH - Non-catalyzed transesterification.

#### 4.1.2.1 Homogeneous-catalyzed and Heterogeneous-catalyzed transesterification

##### 4.1.2.1.1 *Alkaline catalysis*

The alkali-catalyzed technique is very sensitive to raw materials' fatty acid concentrations and water content. The alkaline catalysis is deactivated in the presence of a fatty acid and water composition more than 1% and 0.06% of the starting oil, respectively. Bases can catalyze the reaction by removing a proton from the alcohol, thus making it more reactive, while acids can catalyze the reaction by donating a proton to the carbonyl group, thus making it more reactive (Fig. 2) (HUCHARDT et al., 2001).

**Fig. 2.** Alkaline transesterification mechanism to vegetable oils.



Source: RAMOS et al., 2011.

One limitation of the alkali catalysed process is the sensitivity to the purity of the reactants, the system is very sensitive to the presence of water and fatty acids. The presence of water may cause ester saponification under alkaline conditions and fatty acids produce soap and water. Saponification not only consumes the alkaline catalyst, but also helps in the formation of emulsions that make the biodiesel process of separation and purification strenuous (ZHANG et al., 2014). The use of alkaline catalysis is advantageous when considering aspects such as processes' cost, reaction speed of the reaction and processes' higher yield.

Meng et al. (2008) produced biodiesel from waste cooking oil with methanol and NaOH as catalyst. They investigated the effects of different operating parameters on conversion and quality of product. These parameters included molar ratio of methanol to oil (3:1, 5:1, 6:1, 7:1, and 8:1), the amount of concentration of catalyst (0.5, 0.7, 1, 1.1, 1.2 wt%), the reaction time (30, 50, 60, 70, 90, and 110 min), and the reaction temperature (30, 40, 45, 50, 60, and 70°C). They reached 86% conversion at the optimum condition of 6:1 molar ratio, 0.7% catalyst weights, 90 min reaction time and 50°C reaction temperatures.

Refaat et al. (2008) investigated biodiesel production from waste cooking oil in similar conditions of Meng et al. (2008) – molar ratios of methanol to oil (3:1, 6:1, and 9:1), KOH and NaOH as catalyst with different concentrations (0.5% and 1% w/w) and reaction temperatures (25 and 65°C). Their optimum condition was also produced the highest yield around 98.16% in the same molar ratio (6:1), using 1% w/w, KOH catalyst and 65 °C reaction temperature, but in a higher percentage of conversion than that obtained by Meng et al. (MENG et al. 2008).

Rabu, Janajreh and Honnery (2013) synthesized biodiesel from WCO collected from local restaurants in Abu Dhabi. They evaluated the alkali

transesterification by ensuring its low free fatty acids contents, subjected to different catalyst concentration, methanol/lipid molar ratio, and mixing time. Homogeneous alkaline transesterification was performed using NaOH as catalyst and transesterification was examined for molar alcohol to oil ratio of 12:1 and 6:1, catalyst concentrations of 0.5%, 0.75%, and 1%, and reaction times of 1 and 2 h. The best results for WCO (95%) were achieved with high alcohol molar ratio of 12:1, 1% and 0.5% catalyst, 2 h at 60°C continuous mixing reaction time.

It is evident that there are many options when selecting alkaline catalysts; Sirisomboonchai et al. (2015) realized the WCO transesterification and methanol by using calcined scallop shell (CSS) as catalyst. According to the authors, calcined scallop shell (CSS) presented alkali properties, containing a special porous structure and performed excellent catalytic activity for the tar reforming. They used an optimal reaction condition, such as calcination temperature for catalyst of 1000°C, a catalyst loading amount of 5 wt%, a methanol/oil molar ratio of 6:1; a reaction temperature of 65°C and a reaction time of 120 min. The authors achieved a FAME yield over 86% in the presence of small amount of water while the increase of water content was to 2.48%, the FAME yield decreased to 73% due to saponification occurrence. The CSS catalyst was used for 4 cycles, and the FAME yield decreased by 20% during these cycles because of surface Calcium oxide formation.

Girish et al. (2013) studied the utilization of bivalve clam shells from sea shore as a catalyst. CaO obtainment was performed by calcining the seashells at 900°C for an optimum time of 4 h. They found that the best suitable conditions to obtain a high biodiesel yield of 95.84% was 8 wt.% catalyst, 18:1 methanol/oil molar ratio, 3 h reaction time and reaction temperature of 65 °C.

Yahya et al. (2016) prepared a mesoporous calcium titanate (MCT) catalyst using sol-gel-hydrothermal and compared with commercial CaO catalyst in the transesterification process. In this process, about 80.0% of biodiesel yield was achieved when the reaction parameters were set at methanol to WCO molar ratio of 3:1, amount of MCT catalyst of 0.2 wt.%, reaction time of 1 h at 65°C, and the MCT catalyst could be reused up to five times with only 6.25% loss in biodiesel yield. Under the same conditions, using CaO as catalyst, a result of 65% of biodiesel yield was reached.

As presented, it is evident that the most influencing parameters in the alkaline catalysis for biodiesel conversion rate are the molar ratio, the reaction time and the proportion of catalyst used. In the comparison of studies

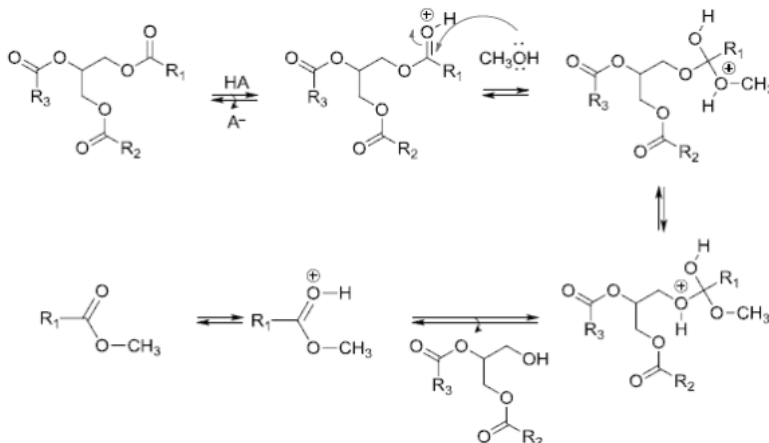


by Meng et al. (2008) and Rabu, Janajreh and Honnery (2013), a great influence of the molar ratio was observed, and when the molar ratio was doubled (6:1 to 12:1) there was a gain of (9%) of waste oils in biodiesel. The studies of Refaat et al. (2008) and Sirisomboonchai et al. (2015) evidenced that the amount of catalyst modifies the conversion rate in biodiesel, and the higher the percentage of catalyst, the higher the biodiesel yield. The influence of reaction time can be observed in studies by Rabu, Janajreh and Honnery (2013) and Girish et al. (2013), where under similar conditions there was a 0.84% increase in the biodiesel conversion rate through the increase of 1h in reaction time.

#### 4.1.2.1.2 Acid catalysis

In biodiesel production from raw material containing high FFA and water content, acid catalysis is more suitable. This approach can be used to avoid saponification and FFA directly conversion to ester through esterification, while glycerides are converted to ester through transesterification (Fig. 3) (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

**Fig. 3** Acid mechanism transesterification to vegetable oils.



Source: RAMOS et al., 2011.

In the case of acid transesterification, reactions must be conducted with high molar ratios, with the use of 30: 1, the reactions also must be carried out at temperatures close to the alcohol used as transesterification agent boiling temperature and the reaction kinetics of at least 3 hours of reaction.

Advantages such as catalyst reusability, simplicity in catalyst removal, low reaction temperature requirement, and short reaction time still entice several researchers to investigate this area (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Caldas et al. (2016) used in their study the ionic liquid (IL), called IL, and the 1-hydrogen-3-methylimidazolium hydrogensulfate ([HMim][HSO<sub>4</sub>]) was used as catalyst for the transesterification reaction of soybean waste oil under supercritical ethanol(scEtOH). According to the authors the ionic liquid showed stability under high conditions of temperature and pressure. The contents of ethyl esters in all samples were determined through GC (by normalization method) and nuclear magnetic resonance (HNMR) techniques. Highest yield (97.6 %) was obtained after 45 min of reaction, at 255°C under 9.62 MPa in the presence of 0.35 mL of IL. The transesterification did not return high yields when using the same conditions but in absence of the catalyst. The presence of water in intermediate reactions, in the range of 1.0–3.0% (v/v) due to ethanol impurity, did not affect the ethyl esters yield.

There are several reports about the one-step biodiesel synthesis from waste oils using solid acids, including carbon-based solid acid, active clay, Zr-SBA-15 and sulfated tin oxide. Li and Liang (2017) proposed the use of a magnetic solid acid catalyst by immobilizing an ionic liquid on the investigation of biodiesel synthesis from waste oils. In their study, they achieved a total yield of 98.9% using 0,05g of the magnetic catalyst and 2,91g of methanol. It was found that the higher the amount of catalyst used, the higher the conversion rate of the triglycerides to esters.

Shah, Parikh and Maheria (2014) carried out a study focused in a simultaneous esterification and transesterification reaction over silica sulfuric acid as a solid acid catalyst. For this, they evaluated the parameters that most influenced the ester conversion reaction through a statistical experimental design called Taguchi method, which allowed to identify the optimal design parameters that minimize or even eliminate the influences of noise factors (factors that result in loss of product quality) in product performance. Based on the Taguchi method, the authors concluded that the optimal reaction conditions within the selected parameters were as follow; reaction temperature of 120 °C, reaction time of 8 h, catalyst loading of 4%w/w and 1:20 oil to methanol ratio, obtaining maximum FAME production (98.66 %).

According to Rodrigues (2010) some variables in the transesterification process are of great importance. The choice of the suitable

catalyst, for example, is of great importance because, depending on the quality of the raw material, whether vegetable oil or animal fat, the presence of certain substances, such as free fatty acids and water, can delay the reaction or even make it unviable due to the formation of by-products of difficult separation. Therefore, for raw materials with low levels of free fatty acids and water, basic transesterification is recommended as it determines a faster conversion of triglycerides to esters. However, in the case of residual oils and fats, acid transesterification is more appropriate because it prevents the free fatty acids and water present in the raw material to promote the formation of soap. However, the use of an acid catalyst greatly decreases the rate of reaction and thus is economically undesirable.

As with the homogeneous catalysis processes, heterogeneous catalysis processes can be obtained through acidic, basic and / or hybrid catalysts. The use of heterogeneous catalyst is limited by free fatty acid usually contained in low quality raw material such as those used in cooking oil. Nevertheless, heterogeneous catalyst can be used when a good quality feedstock is available.

Various types of heterogeneous catalysts have been used in diverse biodiesel production processes. Published researches indicates the use of catalyst such as ion exchange resins, sulfated oxides, and heterogeneous base catalysts - like transition metal oxide and derivatives -, boron group base heterogeneous catalyst, alkaline earth metal oxides and derivatives, mixed metal oxides and derivatives, alkali metal oxides and derivatives, waste material based heterogeneous catalyst, carbon based heterogeneous catalyst, and enzyme based heterogeneous catalyst.

El-Gendy et al. (2014) compare the applicability of the basic heterogeneous calcium oxide catalyst prepared from waste mollusks and crabs shells (MS and CS) in the transesterification of waste cooking oil collected from seafood restaurants with methanol for production of biodiesel. Results showed that the maximum predicted biodiesel yields 94 and 100% were found to be achieved at 6:1 and 12:1 M:O, 4.5 and 7.3 CaO catalyst wt%, 82 and 30min reaction time, and 220 and 214 rpm mixing rate, in case of using biocatalyst prepared from mollusks and crabs shells, respectively. So that, they concluded that the biodiesel produced using MS-CaO had higher quality than that produced using CSCaO, encouraging the application of CaO prepared from waste MS and CS for production of biodiesel as an efficient, environmentally friendly, sustainable, and low-cost heterogeneous catalyst.

Baskar and Aiswarya (2015) synthesized a novel copper doped zinc oxide (CZO) nanocomposite and used as heterogeneous catalyst for transesterification of waste cooking oil into biodiesel using methanol as acyl acceptor. The parameters varied between 2-14% catalyst concentration, molar ratio of 3:1 to 9:1, temperature of 35°C to 60°C and reaction time of 10 to 70 minutes. In this way, the 12% (w/w) nanocatalyst concentration, 1: 8 (v:v) O:M ratio, 55 °C temperature and 50 min of reaction time were found to be optimum for maximum biodiesel yield of 97.71%/W).

Singh, Bux and Sharma (2016) synthesized b-potassium dizirconate ( $b\text{-K}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ ) as a heterogeneous catalyst and applied for transesterification of waste frying oil, where the parameters of catalyst concentration, molar ratio, temperature, time and reusability of catalyst were varied. They observed that the optimal conditions of reaction were a methanol-oil molar ratio of 10:1, catalyst concentration of 4 wt%, time of 2 h and 65°C reaction temperature. They also observed a conversion of FAME of 96.85%. Conclusions from this work emphasized that b-potassium dizirconate ( $b\text{-K}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ ) could become an alternative heterogeneous catalyst for economically viable biodiesel production.

Lately, scientific publications on biodiesel have focused on the use of solid acid catalysts - heterogeneous catalysts, such as sulfonic resins (Nafion NR50), sulfated zirconia and tungsten zirconia, which can catalyze transesterification reactions as effectively as sulfuric acid, described by Dunford (2006). According to Lotero et al. (2005), the solid acid catalyst has characteristics that make them more effective, such as its interconnected system of large pores, the moderate and high concentrations of strong acid sites and the hydrophobic surface.

In this behalf, Akbar et al. (2009) used a solid catalyst,  $\text{Na/SiO}_2$ , and the sol-gel method to obtain an optimum conversion of 99% for a relatively short reaction time of 45 min under mild conditions (65°C, with a 1:15 M ratio of methanol to oil and a catalyst amount of 6 wt%).

Gardy et al. (2016) synthesized a solid acid nano-catalyst [ $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ] to use to simultaneously esterify and transesterify free fatty acids to produce biodiesel. The authors stated that the heterogeneous nano-catalyst was more effective for the feedstock in a reaction time of 3h, using a 1.5% catalyst and a 9:1 molar ratio of methanol and oil at 75 °C, thus, obtained a FAME yield of 97.1%.

Li et al. (2014) prepared a solid acid catalyst ( $\text{RHC-SO}_3\text{H}$ ), which was the byproduct of fast-pyrolyzing rice husk for bio-oil, by sulfonating rice husk char (RHC) with concentrated sulfuric acid and to investigated the

potential application of the catalyst for biodiesel production from WCO. The transesterification reaction was made with excess of methanol and a higher reaction temperature, and all experiments were conducted at a molar ratio of methanol to WCO of 20:1, 3h and 110°C. It was found that the FFA conversion and the FAME yield were still maintained 95.75% and 80.20% after five cycles, indicating the excellent stability of the catalyst.

Aworanti, Agarry and Ajani (2013) investigated the effects of process variables (methanol-to-oil molar ratio, catalyst amount and reaction time) on the transesterification of waste cooking oil (WCO) to biodiesel (fatty acid methyl ester) using CaO as a solid heterogeneous base catalyst and optimized the variables using response surface methodology (RSM) with central composite rotatable design (CCRD). In their study, a five-level-three-factor CCRD was employed in the optimization study, requiring 20 experiments, where the methanol-to-oil molar ratio, catalyst concentration and reaction time were the independent variables selected. Then, the authors found that the optimal conditions for biodiesel produced were: methanol to oil molar ratio of 9.14:1, 3.49 % of CaO and 60.49 min of reaction time, in which the biodiesel obtained was 94.10 %.

Sheikh et al. (2013) studied the quality of various solid acid catalysts and their reaction behavior for biodiesel production from waste frying oil, for that they prepared diverse catalysts using heteropoly tungstate (HPW): 20%HPW/ZrO<sub>2</sub>, 20%HPW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20%HPW/SiO<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub>.5H<sub>0</sub>.5PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. A maximum conversion of 90.4% was achieved at methanol to oil mixture molar ratio of 20, reaction time 10 h, reaction temperature 200°C, and 3% (w/w) catalyst loading in biodiesel production from 10% oleic acid soybean oil over CsHPW. Although, authors emphasized that heterogeneous acid catalysts are not as much active as base catalysts, process simplification and environmental benefits encourage the use of these catalysts for biodiesel production.

Kaur and Ali (2015) prepared lithium-doped nickel oxide (Li/NiO) and employed it as solid reusable catalyst for the ethanolsis of waste cottonseed oil. The prepared 5-Li/NiO-600 catalyst required 3 h for the complete transesterification of WCO with ethanol (12:1 molar ratio) at 65°C, and they achieved a fatty acid ethyl ester yield higher than 98% in 3 h. The authors also reviewed usage of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel, such as: Ion-exchange resin-sulfonated, polystyrene SPS218, Ion-exchange resin-sulfonated, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 24H<sub>2</sub>O, Calcined calcium zincate, Li/CaO, MgO/SBA-15, Ca(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), Zr/CaO.

It was observed that the reactions with heterogeneous catalysis reach higher conversion rates when subjected to reaction times greater than 30 minutes, and that the proportion of catalyst used is higher than that used in the homogeneous catalysis. In addition, the use of heterogeneous catalysts allows their reuse as well as the use of alternative natural catalysts such as rice husk and beach sand.

#### 4.1.2.2 Enzyme-catalyzed transesterification

The enzymatic processes have been suggested as an alternative to the physicochemical methods by the environmental attraction, since the catalysts can be recovered and reused. However, the high cost of the enzymes may render the enzymatic processes unfeasible (NOUREDDINI et al., 2005).

In the study of Costa Neto et al. (2000), the alcoholization of sunflower oil with the lipases of *Pseudomonas fluorescens* (free), *Mucor miehei* and *Candida sp.*, was investigated with the purpose of optimizing conditions to obtain methyl and ethyl esters. In this study, the efficiency of alcoholization with methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol and n-pentanol was verified under different conditions. It was also investigated the importance of the presence of the solvent and the addition of water in the reaction. The best yield (99%) was obtained in the reaction of transesterification with the lipase of *Pseudomonas sp.* with ethanol, at 45°C (COSTA NETO et al., 2000).

Yagiz et al. (2007) used immobilized lipase on hydrotalcite and zeolite catalyst and waste oils for biodiesel production. The highest yield was 95%, and the optimum condition was reached under the follow conditions: 4:1 molar ratio of methanol to oil, 5 h reaction time, and 4 wt% catalyst loading.

Chen et al. (2009) investigated biodiesel production from WCO at the presence of immobilized candida lipase in a fixed bed reactor. They believed that WCO utilization solve both environment pollution and energy crisis problems. The highest 91.08% FAME yield was obtained at optimum condition of 25:15:10:100 of lipase/hexane/water/WCO weight ratio, 2.1 ml.min<sup>-1</sup> reactor flow, and 45°C reaction temperature.

According to Costa Neto et al., (2000), the process of enzymatic transesterification has some advantages over the chemical process, such as the ease of separation of the catalyst, the obtaining of products with a higher degree of purity and the possibility of using ethanol in the reaction. Regarding the disadvantages, Costa Neto et al., (2000) emphasizes the long reaction time, the cost of the enzymes and the low yield.

Marchetti et al. (2007) mentioned the following advantages for the use of lipases: (i) Possibility of regeneration and reuse of immobilized waste, as it can be left in the reactor if reactivity is kept low; (ii) Higher enzyme thermal stability due to its inactive state; and (iii) Easier separation from the product. They observed some disadvantages that include: (i) Loss of some initial activity due to the volume of oil molecule; (ii) Number of support enzymes is not uniform; and (iii) Biocatalysts are more expensive than natural enzymes.

#### 4.1.2.3 Non-catalyzed transesterification

The options without the use of catalysts are indicated to remedy delays in the initial reaction time caused by the low solubility of the alcohol. A second approach is the supercritical methanol process that uses methanol at extremely high temperatures and high pressure. The use of supercritical technology in the production of biodiesel is a forthcoming technology. The supercritical methanol does not work only as a solvent, but also as an acid catalyst (WARABI et al., 2004).

The third approach of non-catalytic method is the utilization of co-solvent that is soluble in methanol and oil. This type of reaction does not output residual catalyst in the glycerol and ester; Also, the process is complete in only 5–10 min. Tetrahydrofuran is a co-solvent that is used in this method. Its boiling point is near to methanol boiling point. The results indicated that the process conversion yield may be around 99% when employing high FFA raw material such as animal fat and crude palm oil (BIOX, 2017).

##### 4.1.2.3.1 *Supercritical Methanol*

Supercritical methanol (SCM) is a method of transesterification reaction without the presence of catalyst in the process. In this method, the temperature and pressure of the reactants reach up the critical temperature and pressure of alcohol (239°C and 8.1 MPa for methanol). In these conditions, the solubility parameter of alcohol is reduced to a value near to triglycerides which leads to formation of a single-phase solution.

Tan et al. (2011) investigated the biodiesel production from waste palm cooking oil with supercritical method. They evaluated the effects of variables such as molar ratio of alcohol to oil, reaction temperature, and

reaction time. The final and highest yield was around 80% at the optimum condition (360°C and 22 Mpa).

Poudel et al. (2017) performed a comparative analysis of the catalytic and supercritical transesterification of virgin cooking oil (VCO) and used cooking oil (UCO) using methanol and ethanol. The authors obtained a biodiesel through catalytic transesterification of 55.03% using WCO and 44.04% using VCO; in the supercritical transesterification, VCO and WCO contained significant amounts of FAMES, 96.23% and 93.67% for VCO and WCO, respectively.

According to some authors (TAN et al., 2011; QUESADA-MEDINA; OLIVARES-CARRILLO, 2011; VAN KASTEREN; MISWORO, 2007), the supercritical transesterification presents some advantages over the conventional process, due to the absence of catalysts, the easier separation of products, the faster reaction rate and the elimination of the effects of the high content of FFA and the excess of water. However, the method requires high reaction conditions (temperature and pressure), as well as a large amount of alcohol. As a result of the supercritical, the energy required is high and the economics cost increased.

The advantages of the application of supercritical transesterification with the use of waste cooking oil as raw material, had also been reported by Vera et al. (2005) and Balta and Balat (2008): (i) Glycerides and free fatty acids react with equivalent rates; (ii) The homogeneous phase eliminates diffusive problems; (iii) The process tolerates great percentages of water in the catalytic process of the feedstock requiring periodical removal of water or an intermediary phase to prevent catalyst deactivation; (iv) The catalyst removal phase is eliminated; (v) If a high methanol/oil ratio is used, the total oil conversion can be achieved in few minutes.

Vera et al. (2005) and Balta and Balat (2008) also mentioned some disadvantages: (i) The process operates at extremely high pressures (25-40 Mpa); (ii) The high temperatures (300-400°C) result proportionally in high heating and cooling costs; (iii) The methanol/oil ratios involve high costs for the evaporation of the unreacted methanol.

#### **4.1.3 Esterification Method**

Fatty acid esterification processes are of great importance for the biodiesel production when considering technological routes based on raw materials of high acidity. The esterification of FFA in WCO is a solution to reduce the level of FFA in the oil before performing the transesterification.

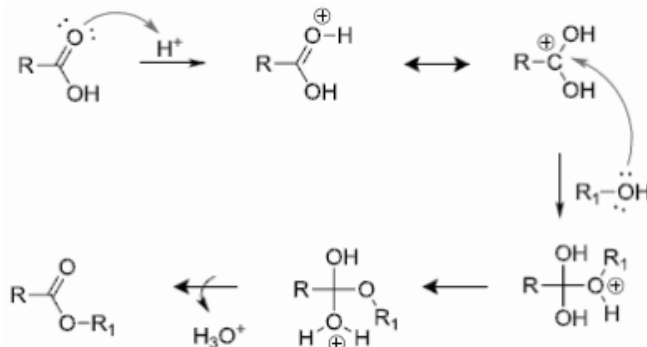


According to Brito (2013), the main importance of esterification in the production of biodiesel is due to the fact that the residual oils are rich in free fatty acids and therefore can be readily converted into biodiesel through the esterification reaction. In addition, esterification is required in the processing of waste oils because, when transesterification via basic catalysis is applied to this type of feedstock, a large scale of soap formation occurs.

There are basically three ways of obtaining esters from carboxylic acids. The first form is through the reaction of a carboxylic acid with an alcohol, catalyzed by acid. These reactions are known as Fischer esterification. In this case, the catalyst is generally a strong acid. As an equilibrium reaction, an excess of alcohol is usually used to shift the balance to the side of the products, promoting the increase of ester production (SOLOMONS, 2006).

The second way of producing esters is from the reaction of acyl chlorides with alcohols. In this case, the acyl chlorides are much more reactive than the common carboxylic acids, so the reaction does not require the use of an acid catalyst. In addition, esterification is also obtained from the reaction of a carboxylic acid anhydride and an alcohol. This form of esterification also does not require the use of an acid as a catalyst (SOLOMONS, 2006).

Fig. 4 shows the fatty acid esterification mechanism, where R and R1 represent, respectively, the hydrophobic carbonic chains of the fatty acid and the alcohol. The mechanism shows that the protonation of the carbonyl group of the acid leading to formation of a carbocation, which subsequently undergoes a nucleophilic attack of the alcohol R1-OH, yielding a tetrahedral intermediate which in turn eliminates water and leads to the formation of the ester and Regeneration of the H<sup>+</sup> catalyst.

**Fig. 4** Esterification mechanism of free acid.

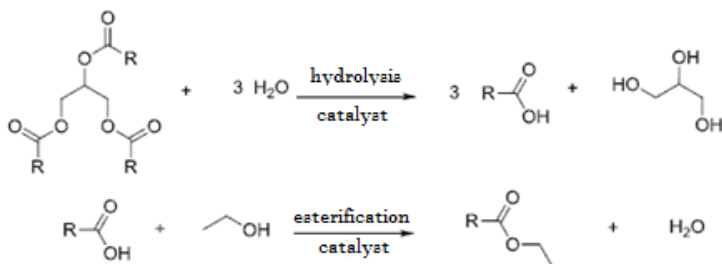
Source: RAMOS et al., 2011.

Hayyan et al. (2013) investigated the use of Trifluoromethanesulfonic acid (TFMSA) in the esterification of sludge palm oil (SPO) to reduce the FFA content to the acceptable limit for biodiesel production. First TFMSA at different acid dosages (0.1-3.5% wt/wt) was added into 30 ml of pre-heated SPO in the presence of methanol, and then treated SPO was further transesterified using 1% KOH as alkaline catalyst, 10:1 molar ratio, 60min reaction time and 300 rpm stirrer speed. Transesterification reaction using alkaline catalyst was used to convert the triacylglycerols (TAG) to fatty acid methyl ester as well as neutralize the rest of FFA content or convert them to FAME. The results showed that the FFA content was reduced to less than 2% and the yield of the final product was 84% with 0.07% FFA with ester content was 96.7%.

#### 4.1.3.1 Hydroesterification

In the hydroesterification, FFA are first concentrated via hydrolysis and then transformed to FAME via esterification (Fig. 5). Continuous hydrolysis processes are typically conducted at high temperature (260°C) due to the absence of catalyst and at high pressures (50 bar) to maintain the reactants in a liquid state, enabling thus 98% conversion (WANG et al., 2012; BARNEBEY; BROWN, 1948).

**Fig. 5** Hydroesterification steps. (A) Hydrolysis of triacylglycerols and; (B) esterification of fatty acids. R represents alkyl groups.



Source: RAMOS et al., 2011.

More recently, Satyarthi et al. (SATYARTHI et al., 2011) obtained 80% of FFA at  $190^\circ\text{C}$  with a solid catalyst (Fe–Zn) in 12 h. Bezergianni, Kalogianni and Dimitriadis (2012) studied three commercial hydroprocessing catalysts – a hydrotreating, a mild-hydrocracking and a severe-hydrocracking catalyst - for biofuels production. They concluded that the hydrotreating catalyst exhibited the highest conversion (83%) as well as the highest diesel selectivity, while in all cases the diesel yields were over 94%. The hydrotreating showed a drastic activity on heteroatoms removal, and all catalysts achieve over 99% saturation of the WCO double bonds. Therefore, hydrotreating catalyst was the best catalyst for WCO hydroprocessing for biodiesel production.

Zhang et al. (2014) investigated hydrodeoxygenation of WCO using unsupported CoMoS catalysts. Results showed that the oxygen containing compounds (glycerides) are mainly converted to  $\text{C}_{17}$  and  $\text{C}_{18}$  hydrocarbons, while acids, aldehydes and alcohols are identified as major intermediates. The kinetic modeling of the results showed that the direct hydrodecarbonylation of fatty acids is dominant in the hydrodecarbonylation (HDC) routes, whereas in the hydrodeoxygenation (HDO) routes the fatty acids are converted to aldehydes/alcohols, then to  $\text{C}_{18}$  hydrocarbons, and finally to acid reduction. The main advantages of this process are the obtaining of a cleaner glyceric phase, thus facilitating the use of glycerol in other processes and the production of a biodiesel free of contamination with acylglycerols.

#### 4.1.4 Innovative processes

There are diverse alternatives to enhance the esterification process, and this enhancement involves a range of equipment types and methods, including microreaction technology, multifunctional reactors and novel activation techniques like microwaves and ultrasounds (POUX et al., 2010).

##### 4.1.4.1 Microwaves

Microwaves do not have the ability to break bonds or form energy, and they are manifested as heat through interaction with the materials. This heat can be reflected (metals), transmitted (good insulators that will not heat), or absorbed (decreasing the available microwave (MW) energy and rapidly heating the samples) (VARMA, 2001).

According to Chuah et al. (2015), smallest variance degree of polar molecules and ions (e.g. methanol) is activated by MW irradiation by continuously changing the magnetic field. The oscillating MW field causes molecules or ions to have a rapid rotation and heat is generated due to molecular collision and friction without altering the molecular structure (MIKKOLA; SALMI, 2001). Hence, heat is directly delivered to the reactant and resulting in rapid temperature increase. Chemical reactions are accelerated due to MW irradiation (Mellouk et al., 2016).

A research by Chuah et al. (2015) concluded that the number of publications pertaining biodiesel production via transesterification assisted by MW have increased since 2007. Martinez-Guerra and Gude (2014) investigated the effect of both ultrasound and MW radiations simultaneously on transesterification of used cooking oil catalysed by a heterogeneous catalyst, i.e. barium oxide (BaO). They found that the biodiesel yield was 93.5 wt.% at 4.5:1 and 6:1 molar ratio of oil to methanol, 91 wt.% at 1:9 molar ratio of oil to methanol and 86 wt.% at 1:12 M ratio of oil to methanol. They concluded that the combined microwave and ultrasound irradiations result in a synergistic effect that reduces the heterogeneity of the transesterification reaction catalyzed by heterogeneous catalysts to enhance the biodiesel yields significantly.

Under similar reaction conditions, Lin et al. (2013) converted waste cooking oil to biodiesel, using ionic liquid 4-allyl-4-methylmorpholin-4-ium bromine (IL; [MorMeA][Br]) as a catalyst and a microwave heating system for improving biodiesel yields from WCO, and obtained 89.1% under IL1NaOH0.75 catalyst (1 wt.% [MorMeA][Br] + 0.75 wt.% NaOH), a

methanol-to-oil molar ratio of 9, a reaction time of 6 min, and a microwave temperature of 70 °C.

Azcan and Yilmaz (2013) carried out the transesterification reaction of WCO in the presence of  $\text{CH}_3\text{ONa}$  using MW heating system. It was observed that under temperature conditions between 170-200 °C, 10 mbar and 0,12-0,24  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  of flow rate, the biodiesel ester content was increased to 97.74%. Lertsathapornsuk et al. (2008) also developed a continuous ethyl ester production from waste frying palm oil with 4.5% FFA via transesterification reaction using ethanol and MW potential of 800W. The optimal conversion was 97 wt.% with 1:12 M ratio of oil to ethanol and 3 wt.% of NaOH as a catalyst via MW irradiation in 30 s.

Tangy, Pulidindi and Gedanken (2016) designed a heterogeneous solid-base catalyst consisting of  $\text{SiO}$  deposited on silica beads ( $\text{SrO}/\text{SiO}_2$ ) which can be used as a potential catalyst under microwave irradiation conditions. The authors reached conversion values of 99.4% in 10 s of irradiation, being possible to observe a viability of the economical production of biodiesel in a very short period of time.

In their most recent research, Tangy et al. (2017) designed an optimized continuous-flow biodiesel production process, using microwave heating as the methodology for biodiesel production with  $\text{SrO}/\text{SiO}_2$  as the catalyst. For that, authors used an FlowSYNTH system, which is a continuous-flow microwave reactor with 1000W available potency, heating a vertically mounted 200-mL flow-through reactor, with 200°C, 30 bar and 1000 W. Results demonstrated a WCO conversion value to biodiesel as high as 99.2 wt% with the reactor packed with 15 g of 41 wt%  $\text{SrO}/\text{SiO}_2$  catalyst in 8.2 min with 820 mL of feed, and an excellent performance of the fixed-bed catalyst without loss in activity for a lifetime of 24.6 min converting a feed of 2.46 L to FAME. According to the authors, the continuous-flow process facilitates the large-scale production of biodiesel in a shorter time than the conventional biodiesel production process.

Patil et al. (2012) carried out a comparative study of the production of biodiesel using two-step sulfuric acid and also by microwave transesterification (One-step). On the two-step process methanol to oil molar ratio was varied for waste cooking oil within the range of 3:1 to 9:1, and the maximum biodiesel yield for waste cooking oil was found at the methanol to oil molar ratio of 6:1 in acid esterification; in alkali transesterification, the maximum yield for waste cooking oil was obtained at the methanol to oil molar ratio of 9:1. On the Microwave Catalytic Transesterification, they achieved a molar ratio of 9:1 and 2% catalyst for homogeneous catalysts

(KOH), with maximum biodiesel yield of 92%; for BaO, a maximum biodiesel yield of 96% was obtained for 12:1 methanol to oil molar ratio and 2% catalyst concentration. Author mentioned that benefits of microwave-assisted transesterification over conventional heating were: 1) Rate Enhancement: reaction times can be drastically reduced from hours to minutes; 2) Increased yield: shorter reaction time minimizes unwanted side reactions; 3) Improved purity: less byproducts result in simplified purification.

#### 4.1.4.2 Cavitation reactors

The cavitation is the phenomenon where bubbles or cavities are created due to pressure reduction by passing the liquid phase through a constriction, such as an orifice, throttling valve and venturi tube. When liquid flows through the constriction, according to Bernoulli's principle its velocity increases at an expense of pressure. Vapour clouds are formed (known as cavities) in liquid as the local pressure falls below the vapor pressure of flowing liquid. These formed clouds/cavities ultimately collapse with recovery of pressure (downstream of mechanical constriction). In this process, remarkable energy is released locally which increases the local pressure and temperature. Such increments in pressure and temperature favors the forward reaction (GHAYAL et al., 2013).

#### 4.1.4.3 Ultrasonic cavitation

The main effect of ultrasound is the formation of micro-bubbles and the release of high energy shock wave form. Through increasing the local temperature and pressure in ms (SUSLICK, 1990), molecules are induced to generate high reactive radical species for product formation.

Ultrasonic cavitation improves the characteristics of the reaction because of the formation of smaller droplets (146-148 nm by 50-70 W), improving the contact area between oil and alcohol (MIKKOLA; SALMI, 2001; STAVARACHE et al., 2006). In addition, the ultrasonic energy can break the catalyst into smaller particles and thus form new sites for the occurrence of the subsequent reaction.

Maddikeri et al. (2014) studied the effects of reaction time, the molar ratio of oil to methyl acetate, catalyst concentration and amplitude of ultrasonic on the transesterification of WCO with methyl acetate under ultrasonic irradiation. Experiments were performed at different operating

parameters: reaction temperature (30, 40 and 50°C), oil to methyl acetate molar ratio (over the range of 4:1 to 14:1), catalyst concentration (0.5, 1.0 and 1.5% by weight of oil) and amplitude of ultrasound (40, 50, 60 and 70%). It was objectivated understanding the effect of important operating parameters on the extent of conversion of waste cooking oil to the ester. They reported the optimum conditions of 12:1 M ratio, 1 wt.% catalyst of potassium methoxide ( $\text{CH}_3\text{OK}$ ), 30 min of reaction.

Gharat and Rathod (2013) described the application of ultrasound for the transesterification of waste cooking oil with dimethyl carbonate (DMC) at the catalysis of immobilized lipase. The biodiesel produced by ultrasonic irradiation coupled with stirring presented a rate conversion of 86.61%, obtaining in 4 h whereas with conventional stirring method, lower conversion of about 38.69% was obtained in 4 h. Also ultrasonication alone (absence of stirring) could yield 57.68% in 4 h. Also comparison with conventional stirring method has clearly revealed the role of ultrasonic field in inducing an effective mass transfer and consequently enhancing the rate of transesterification.

Gude and Grant (2013) used direct sonication of waste cooking oils without any external heating or heat control. They conducted in this way to demystify the fact that ultrasonics induce intense mixing due to continuous compression and rarefaction cycles which cause the cavitation bubbles to generate super high local temperatures and pressures. In this research, authors achieved a catalyst amount of 0.5% (wt/wt), methanol to oil ratio of 9:1 and it was sufficient to complete the transesterification reaction in 1–2 min.

Gupta, Yadav and Rathod (2015) approached ultrasound assisted synthesis of biodiesel from waste cooking oil using calcium diglyceroxide as a heterogeneous base catalyst, and they determined the reaction rate constant, activation energy of the transesterification reaction and properties of fatty acid methyl ester. Authors achieved results with an ultrasonic irradiation at 22 kHz, where the biodiesel yield was 93.5% over a reaction time of 30 minutes under optimum reaction conditions such as ultrasonic potency of 120 W, 50% duty cycle, methanol to oil molar ratio 9:1, catalyst loading 1% (w/w) of WCO. Results of 65.6% yield were also achieved in a temperature of 60°C with conventional stirring method.

Anuar and Abdullah (2016) investigated the ultrasonic (20 kHz, 400 W) process with heterogeneous (hydrotalcite) transesterification of WCO for the production of biodiesel. Maximum yield was obtained at 1:15 M ratio of oil to methanol, 0.08 wt.% of catalyst amount, 57°C reaction temperature,

ultrasonic pulse on of 10 s, pulse off of 3 s in 60 min in the presence of low ultrasound amplitude (11 kHz). The reaction only needed short reaction time (about 1 h) to give a biodiesel yield of up to 76.45% compared to conventional stirring method that needed about 5 h to achieve the same yield.

Subhedar and Gogate (2016) discussed the production of biodiesel using the transesterification reaction based on methyl acetate as an acyl acceptor instead of methanol and the by-product formed in the reaction is triacetin instead of glycerol. They noted that molar ratio from 6:1 to 12:1 results in an increase in the biodiesel yield from 42.24% to 90.1%, and with an increase in ultrasonic power from 40W to 80W, a steady increase in the biodiesel yield from 57.23% to 96.1% was also observed. Besides that, it was perceived that ultrasound-assisted approach resulted in significant intensification in the process with reduction in reaction time from 24 h to 3 h as compared to conventional stirring method.

Zou and Chai (2017) produced biodiesel continuously from low-cost waste acid oils by a two-step in-situ acid-catalyzed esterification followed by base-catalyzed transesterification under ultrasonic irradiation. Authors also investigated the hydrodynamic and reaction feature of the reactor system for optimizing the operation parameters such as ultrasonic power, ultrasonic frequency, molar ratio of methanol to OA (oil acid) and total material flow rate in the continuous production of biodiesel. The process of biodiesel production occurred through an in situ sulfuric acid catalyzed esterification of OA with methanol in the first two ultrasonic reactors, respectively; and then a base catalyzed transesterification in situ in two other ultrasonic reactors. Authors achieved an average initial acid value of OA from 17.5w% to less than 1w% by a concentrated sulfuric acid catalyzed-esterification with methanol under the optimum conditions: reactors' input potency of 200W, mass ratio of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to OA 1.6%, the molar ratio of methanol to OA 8:1, total residence time of 55 mins and the reaction temperature of 60°C. The yield of fatty acid methyl esters (FAME) of 97.0% was attained at the optimum conditions: 8:1 molar ratio of methanol to OA, 1.4w% mass ratio of potassium hydroxide to OA, reaction temperature of 40°C, reactors' input potency of 200W and total residence time of 55 min.

Pukale et al. (2015) studied the transesterification of WCO in the presence of different heterogeneous solid catalysts, such as potassium phosphate ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ ), sodium phosphate ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), disodium phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), sodium dihydrogen phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) and potassium dihydrogen phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) for biodiesel production. The results showed a high catalytic activity of the tri-potassium phosphate, where a yield



of 92.0% at a catalyst concentration of 3% by weight of  $K_3PO_4$ , molar ratio of oil to methanol of 6:1, temperature of 50 ° C in a time of 90 minutes. They also investigated the influence of various operating parameters, such as catalyst concentration (1-4 wt.%), oil to methanol molar ratio (4:1-8:1) and the reaction temperature (30-60°C) on the methyl ester yield progressed at fixed 50% amplitude (supplied power of 375 W) of ultrasonic horn of frequency 22 kHz. Maximum yield of 92 wt.% has been observed at optimum reaction parameters of oil to methanol molar ratio of 6:1, catalyst loading of 3 wt.% and reaction temperature of 50°C in 90 min of reaction time.

Asif et al. (2017) encompassed the biodiesel production from innovative non-edible feedstock (*Salvadora alii* oil and *Thespesia populneoides* oil). Survey was developed in the presence of heterogeneous base catalyst using ultrasonic energy. They observed that that optimum condition to obtain maximum yield (92 wt %) of *Salvadora alii* methyl ester was; a molar ratio of 10:1 (alcohol: oil), a catalyst amount 3 wt %, and an amplitude of 50% in 30 min of reaction time. Conditions of *Thespesia populneoides* were very similar: render maximum yield (88.6 wt %) of methyl ester as molar ratio 6:1 (alcohol: oil), catalyst amount 3.5 wt %, and amplitude 45% in 30 min of reaction time.

According to Chuah et al. (2015), application of ultrasonic technics for transesterification reaction can contribute reducing the reaction time, increasing reaction rate and energy efficiency.

#### 4.1.4.3.1 Hydrodynamic cavitation

Ghayal et al. (2013) studied the application of a hydrodynamic cavitation reactor for the synthesis of biodiesel with waste frying oil as a feedstock. They observed that the micro level turbulence created by hydrodynamic cavitation somewhat overcomes the mass transfer limitations for triphasic transesterification reaction. With an optimized plate geometry of 2 mm hole diameter for a 25 holes total, more than 95% of triglycerides were converted to methyl esters in 10 min of reaction time with cavitation yield of  $1.28 \times 10^{-3}$  (Grams of methyl esters produced per Joule of energy supplied).

Only two papers report effects of geometry and upstream pressure of a cavitating orifice plate. Surveys reported indicate that the orifice plate was assisted with a centrifugal pump when converting triglycerides, from used frying oil, in a 10 L (ASIF et al., 2017) and 15 L (MADDIKERI et al., 2014) capacity reactor.

Ghayal, Pandit and Rathod (2013) described the optimization procedure to obtain the highest yield of biodiesel from frying oil used using a hydrodynamic cavitation reactor. The synthesis involved the transesterification of waste frying oil with methanol in the presence of potassium hydroxide as a catalyst. Authors noted that with an optimized plate geometry of 2 mm hole diameter and 25 holes, more than 95% of triglycerides were converted to methyl esters in 10 min of reaction time with cavitation yield of  $1.28 \times 10^{-3}$ .

Maddikeri, Gogate and Pandit (2014) used a hydrodynamic cavitation reactor for the intensification of biodiesel's synthesis from WCO, in the presence of potassium methoxide based on the interesterification reaction. The reactor used consisted of a holding tank of 15 L volume, a multistage centrifugal booster pump of power rating 1.5 kW and a recirculation loop provided with control valves, a main line accommodating the cavitating device and a bypass line to control the flow. Optimization discussed by authors included geometry of the cavitating device (orifice plate, circular and slit venturi), inlet pressure (1–5 bar), oil to methyl acetate molar ratio (OMAMR) (10:1, 12:1 and 14:1) and catalyst concentration (0.75%, 1% and 1.25% by weight of the charged oil). They achieved an optimization that reached a biodiesel yield of 89.24%, OMAMR of 1:12, catalyst concentration of 1% by weight of WCO and inlet pressure to the cavitating device as 3 bar.

Chuah et al. (2015) extended this study at hydrodynamic cavitation (HC) pilot scale (50 L) in biodiesel synthesis from WCO. They studied the effects of different experimental arrays, taking in consideration the oil to methanol molar ratio (4:1–7:1), catalyst loading concentration (0.5–1.25 wt%) and reaction temperature (50–65°C) using an optimized plate with 21 holes of 1 mm diameter and an inlet pressure of 2 bar in a 50 L of hydrodynamic cavitation reactor assisted by a double diaphragm pump. As results, authors achieved an optimal conversion of 98.1% in 15 min in a hydrodynamic cavitation reactor with 6:1 molar ratio of oil to methanol, 1 wt% of catalyst and 60°C of reaction temperature.

#### 4.1.4.4 Plasma

Abdul-Majeed, AAl-Thani and Al-Sabahi (2016) examined for the first time a special design flying jet atmospheric non-thermal plasma generator to treat wasted cooking oil samples before transesterification. For that, they study an argon plasma generation with a power rating between 1,5

and 2,5 kW at approximately 30 kHz and an argon flow rate at 100 ml.min<sup>-1</sup> in reactions durations about 40, 60, 80 min and 100 min. Authors observed that a higher yield could be obtained upon subjecting the oil into longer and multipositional plasma effect. It was observed a yield improvement of 41% in terms of reaction time: 60 min for the reaction; also with 100 min reaction time the yield reached 72%.

Cubas et al. (2016) described an alternative and innovative methodology to transform waste, frying oil in biodiesel through a technology called corona discharge plasma technology, which offers advantages such as acceleration of the esterification reaction, easy separation of the biodiesel and the elimination of waste generation. The corona discharge plasma comprised of a partially ionized gas, in which the average energy of the electrons is considerably higher than the energy of the ions and the gas molecules. The plasma discharge is formed by applying an intense electric field, which causes the formation of an electronic self-propagating arc within the gas volume. Once the ionized gas is generated, the electrons collide with molecules, creating chemically-active species known as radicals. Radicals, once produced, can replace the conventional chemical form of the catalyst during transesterification reactions, facilitating the separation of the biodiesel formed (ISTADI; AMIN, 2006; ISTADI et al., 2009; KOGELSCHATZ et al., 1997).

The best conditions achieved by Cubas et al. (2016) were oil/methanol molar ratio of 6:1, ambient temperature (25°C) and reaction time of 110 min and 30 mL of sample. Therefore, authors could conclude that corona discharge plasma may be promising technology, since it does not require a catalyst and the formation of a co-product does not occur.

There are two others researches that mention plasma technology for biodiesel production; however, they surveyed vegetable oils. Istadi et al. (2016) studied the reaction of synthesis of biodiesel from palm oil, using the Dielectric-Barrier Discharge (DBD) plasma reactor. For this, palm oil and methanol with 6: 1 molar ratio were inserted into the reactor and heated to 65 ° C, at a high voltage of 10kV DC (direct current) and reaction time ranging from 30, 120 and 300 seconds. The authors obtained a yield of 75.65% fatty acid methyl ester in 120 seconds, without generating glycerol and soap.

#### **4.1.5 Discussions**

The waste oil conversion processes shown refer to the transesterification method, which is divided into homogeneous and

heterogeneous catalysts, where usage of acidic or basic catalysts is possible. Another catalytic method presented was based on the use of enzymes as catalysts. Non-catalytic methods, however, relate to the supercritical methanol dosage for the oil conversion to esters.

Innovative processes are those that use advanced technologies in the conversion process to esters, such as microwave, cavitation reactors and plasma technology. Moreover, cavitation reactors are divided into ultrasonic cavitation and hydrodynamic cavitation.

The conventional transesterification process presents some disadvantages, such as: maladaptation to automation, tedious and laborious. Thus, several recent studies have been developing different heterogeneous catalysts, including zinc, Fe-Zn double metal cyanide catalyst (KOTWAL et al., 2011) and solid superacid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LIN et al., 2013). Heterogeneous catalyst may lead to acceptable conversion at 200°C and under atmospheric pressure after 3–4 h reaction time. Enzymatic catalysis was also discussed and showed approximately 90% conversion rate in approximately 80 h with immobilized lipase (*Rhizomucor miehei*) at 96.5% yield (KIM; RHEE, 1991), in a time of 72 h using Novozym 435 (MEDINA et al., 1999).

Microwave irradiation had also shown to accelerate the decantation process by enhancing drop coalescence. Plasma process showed some advantages, since not requiring a catalyst and co-product formation does not occur.

The present research used for the extraction of the entities the method proposed in the research of Ceci et al. (2012), through the processing of the collected articles, were classified as valid terms for the domain of analysis 848 terms of the 3075 terms recognized (Table 1). These 848 terms were used as the basis for identifying the most important terms per year. Table 1 presents the discussion of the terms raised.

**Table 1** Most important terms (elected by authors) per year.

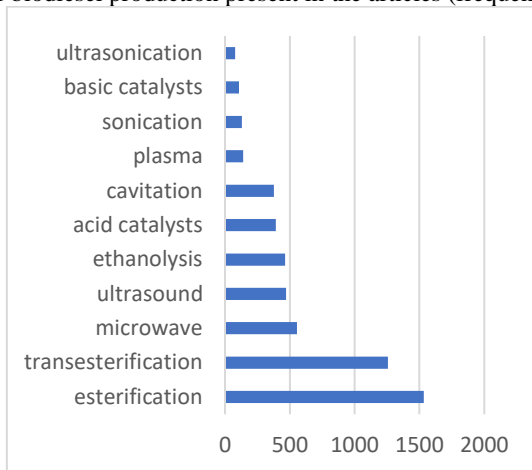
Terms	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Acid catalyst	533	867	444	246	117	385
Methyl esters	3570	3570	1895	1441	806	737
Ethyl esters	132	49	8	48	47	42
Heterogeneous catalyst	415	1114	133	880	285	412
transesterification	16897	15641	13055	4550	36014	13316

<b>Terms</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>
lipase	11386	13877	0	0	10460	8497
Frying oil	141	536	187	756	45	183
Homogeneous catalysis	5	9	2	2	2	5
Basic catalyst	89	163	14	15	20	2
cooking oil	0	0	4831	3730	9136	4020
biomass	0	0	4763	0	0	4214
microwave	0	0	0	0	0	5049

Source: Produced by authors, 2017.

Terms raised display that the term in greater detail refers to the transesterification process. According to the data, it was also possible to observe that the use of methyl alcohol in the production of biodiesel is greater than the use of ethyl alcohol, appearing in approximately 97% of the articles studied. Data also indicates a greater tendency to use heterogeneous catalysis (99%); denoting the diversification and evolution of biodiesel production processes over the years. The heterogeneous processes consent reusing the catalysts and, consequently, reducing the necessity for post-treatments, reducing costs of process. Acid catalysis is also highly cited, making a total of 88% occurrence compared to basic catalysis. This trend is due to the lack of pre-treatment in the acid catalysis and the minimization of environmental impacts related to the production process.

It is indubitable the vast diversification of processes aiming to produce biodiesel, therefore trends, based on this research may guide researchers on which path to select (Table 1 and Fig. 6). In 2012 and 2013, there was a greater preference for enzymatic catalysis, and more advanced and innovative processes using biomass. The biodiesel production process from biomass feedstock gained notoriety by researchers some time later, by 2014. In 2015, it was observed a greater use of the homogeneous and heterogeneous catalysis, while in 2016 the enzymatic catalysis was more cited. Diversification of biodiesel production processes is perceived only in 2017, there is an emphasis on processes with biomass and microwaves (Fig. 6).

**Fig. 6** Forms of biodiesel production present in the articles (frequency of the term).

Source: Produced by authors, 2017.

The most cited biodiesel production processes, are microwaves (10% of the total number of apparitions) and processes that use ultrasound (8.5%). Acid catalysis (7%), cavitation process (6.8%), plasma (2.5%), sonication processes (2.4%) and basic catalysis (2%).

#### 4.1.6 Conclusions

Depletion of fossil-fuel resources, unstable price of crude oil and other fossil fuels, and environmental concerns are the main reasons for searching new fuel alternatives; such alternatives should be environmentally friendly, cheap, widely available, and technically acceptable. Biodiesel is one of the best fuel possibilities that researchers are focused on and efforts are being made to produce it at a lower cost and with outstanding fuel properties. In view of the present description, it is evident that an intense work has been made in order to minimize the cost of biodiesel obtainment; these reductions responds to usage of new heterogeneous catalysts, in particular bi-functional acid catalysts, with the scope of promoting both esterification and transesterification occurring together in a continuous reactor. Then, opening in the possibility of using non-refined oils, and the use of cheaper oils derived from sources which do not struggle with food production.

In this paper were presented various technologies employed to date for biodiesel production. Therefore, it is possible to infer that the

homogeneous base catalyst based reaction, is still a common and commercial method, being that the kinetic is much faster than heterogeneously catalyzed transesterification and is economically viable. Nevertheless, the high consumption of energy and costly separation of the homogeneous catalyst from the reaction mixture have called for development of heterogeneous catalyst. As for non-catalytic methods, where supercritical alcohol was used, it was demonstrated that one gets a higher reaction rate for esterification than for transesterification, and another advantage of this process is that the free fatty acid changes completely into esters.

In addition, innovative processes to produce biodiesel from the frying residual oil are presented as promising technologies for the near future. These technologies achieve very high conversion rates in the absence of catalysts, and therefore no generation of by-products, giving them considerable environmental and cost advantages.





## APPENDIX A

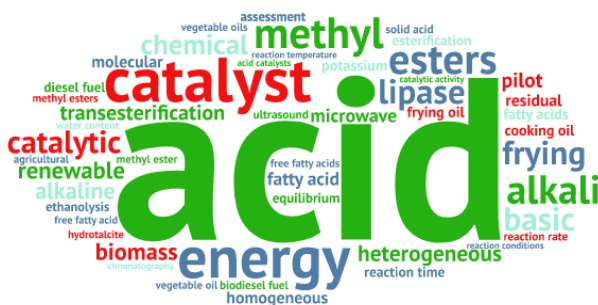
## Appendix A- Terms used in review research

Table 2 The 15 most frequent terms per year.

Terms	2012	2013	2014	2015	2016	2017
acid	120501	182443	105700	74408	102838	77178
catalyst	110429	222454	80690	97041	139782	67473
energy	47682	94424	33976	26404	61150	55300
methyl	43672	77075	38420	27402	67482	31887
esters	34664	49523	27746	18561	29164	11386
catalytic	26177	40446	10587	16007	20850	10141
heterogeneous	25056	52157	7336	19223	19624	14169
transesterification	16897	15641	13055	4550	36014	13316
chemical	16235	39738	13487	10786	21168	7478
renewable	15453	16566	8330	6238	0	10601
alkali	13744	15180	4534	4193	6908	0
lipase	11386	13877	0	0	10460	8497
frying	10210	39961	5138	7552	15536	3708
homogeneous	8267	17318	0	5301	0	0
basic	7822	12850	0	5769	9858	0
molecular	0	0	5315	0	0	0
cooking oil	0	0	4831	3730	9136	4020
biomass	0	0	4763	0	0	4214
potassium	0	0	0	0	9170	0
microwave	0	0	0	0	0	5049

Source: Produced by authors, 2017.

Fig. 7. The fifty most important terms of 2012.



Source: Produced by authors, 2017.







## 4.2 ARTIGO 02: AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS, SOCIAIS E ECONÔMICOS DO PROCESSO CONVENCIONAL DE CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM ÉSTERES

### **BIOFUEL PRODUCTION BY ESTERS FROM WASTE COOKING OIL: an assessment of the environmental impacts and production costs**

#### **Abstract**

Biofuels are increasingly considered as a feasible alternative to minimize environmental harm caused by fossil fuels. Biodiesel is a less polluting biofuel when compared to diesel oil, and its production can be accomplished using residual oil from food frying, among others sources. This paper examines the technical feasibility of producing biodiesel from waste cooking oil by chemical catalysis, assesses the environmental and social impacts of this process in a local context in Southern Brazil, and reviews production costs. The research was developed by converting a batch of waste cooking oil into biodiesel in a small-scale plant, testing the product, estimating its Global Environmental Impact Value (GEIV) and the costs of production. Results points to a positive GEIV, and production cost of USD 1.461.L<sup>-1</sup>, that suggests significant environmental gains when producing biodiesel, with positive environmental and social impacts, such as preservation of energy resources, reuse and recovery of waste, improvement of quality of life of local partners and generation of employment and income.

**Keywords:** Residual frying oil. Biodiesel. Environmental Impact Assessment. Biodiesel production costs. Cleaner Production.

#### **4.2.1 Introduction**

Most of the world's primary energy demand is supplied by fossil fuels, which are major contributors to the emission of pollutants into the atmosphere, in addition to pollutants of water and soil due to waste disposal and spills.

The finitude of fossil fuels along with concerns about energy security and the need to respond to climate change have led to growing global interest in biofuels (KOH; GHAZOU, 2008). In this way, biodiesel started to be mixed with diesel oil, and ethanol is now consolidated as an alternative to gasoline, either mixed with it or on its own. Biodiesel has physicochemical

and energy characteristics similar to those of ordinary diesel, but its pollutant load is lower than petroleum-derived fuels (BRITO, 2013).

Biodiesel is obtained from vegetable and animal oils and fats by reacting the triglycerides contained in the raw material with short-chain alcohol forming esters and glycerin. There are mainly two types of biodiesel production processes: first generation, obtained from crops such as soybean, palm and rapeseed (OLIVEIRA et al., 2017); and second generation, referring to biofuels manufactured from agricultural and forest residues and from non-food crop feedstocks (OECD, 2018).

In economic terms biodiesel is competitive or more profitable than petro-diesel, because biodiesel plants require much less capital expenditure than oil refining plants and biodiesel can be produced with a range of relatively low-cost raw materials, such as used cooking oil (EL-GHARABAWY, 2017).

Residual oils and fats are considered cheap or no-cost raw materials, because if not reprocessed, they should be appropriately disposed of and the corresponding costs should be accounted for. It is estimated that 100 million gallons of waste cooking oil are generated per day (or 36.5 billion gallons per year) in the USA, 700,000 to 1,000,000 tons.year<sup>-1</sup> in the European Union, 45,000,000 tons.year<sup>-1</sup> in China and 90,000,000 tons/year in India. Brazil produces 4 billion L.yr<sup>-1</sup> of WCO, out of which about 50% is discarded as waste and the rest ingested in fried foods and industrialized products or adhered to the containers where the food was produced. It was estimated that, out of those 2 billion L.yr<sup>-1</sup> of waste oil, only 5% are recycled (Enciclopédia Biosfera, 2010). When reused, WCO can generate energy, reducing its pollutant load and contributing to sustainability. In this way, the use of waste oils for biodiesel production might be an extremely promising alternative, as it allows the conversion of a waste into a source of renewable energy.

The most common types of biodiesel production, either using waste cooking oil or crops, are through chemical catalysis processes into their corresponding fatty ester, known as transesterification, which can occur using basic catalyst, acid catalyst, biocatalyst (enzymes), heterogeneous catalyst or alcohols in their supercritical state (GUO, 2012). Homogeneous basic catalysts are the most widely used in the industry, as they accelerate the process and achieve milder reaction conditions. This technique uses potassium hydroxide (KOH) and sodium hydroxide (NaOH) as catalysts (TSOUTSOS et al., 2016).

Transesterification with basic catalysis is the most common conventional method for biodiesel production (TSOUTSOS et al. 2016).

However, this method causes serious problems in the purification process since they are highly sensitive to free fatty acids and water content in the WCO. On the other hand, the acid catalyzed process is not sensitive to FFA and water content as base catalysts, presenting the drawback of a slower production rate. The utilization of enzymatic catalysts proved to be promising, but since the catalysts are expensive, this process is not, yet, suitable for industrial production of biodiesel. Furthermore, the supercritical method requires high temperature and pressure, making the process, yet, neither economical nor environmentally friendly. Therefore, basic catalyzed processes arise as a comparatively cleaner technology, where feedstocks are processed to obtain high-value products in an environmentally friendly way.

Hence, the conversion of a residue (waste cooking oil) into a product (biodiesel) by using a cleaner technology represents an opportunity to develop more sustainable process and production methods at one time more environmentally-friendly, socially responsible and economically viable. Aiming at reviewing this potential and considering the need to develop locally-connected solutions to achieve sustainability goals, the production of biodiesel from WCO is analyzed in a local context in Southern Brazil.

Analyzing sustainability of products and their process and production methods must take account of all significant environmental and social impacts that can occur throughout their life cycle. Previous research points to environmental improvements of substituting biodiesel for diesel, mainly related to the reduction of atmospheric emissions of sulfur dioxide, carbon dioxide, particulate matter and hydrocarbons (ORLANDIN, 2013; CASTANHEIRA et al., 2014; LANZUELA, 2015). However, these works reviewed the use of biodiesel (combustion), while there are not many studies that present data on the impacts resulting from different forms of biodiesel production. Arguably, if the gains resulting from increased use of biofuel are offset by adverse environmental and social impacts of its process and production methods, such a substitution could not be considered sustainable.

Sajid et al. (2016) studied the production of biodiesel from two different raw materials: jatropha oil and WCO, both produced by the alkali catalyzed transesterification method, using LCA (life cycle assessment). The functional unit for this study is the production of 1 ton of biodiesel using Jatropha oil and WCO. They considered the preparation of raw materials, their production, industrial conversion into biodiesel and final use of biodiesel. Their results demonstrated that biodiesel production from jatropha oil present higher impacts for the categories “climate change”, “human health” and “ecosystem quality” whereas biodiesel production from WCO

present more severe environmental impacts for “resource” category, concluding that the total environmental impact is significantly lower using WCO as raw material.

Rincon et al. (2014) performed an environmental analysis of biodiesel production – basic catalyzed process and acid catalyzed process - using an algorithm named WAR that revealed that all processes and raw materials have a negative potential environmental impact (PEI) per kg of product, which means from the point of view of generation that all alternatives have the potential to generate a mitigation because of the transformation of raw materials into value-added products. However, these authors found that acid catalyzed processes had higher PEI and were less environmentally friendly than the base catalyzed process. This effect is explained by the fact that sulfuric acid is used as catalyst, thus increasing the acidification potential (AP) and photochemical oxidation potential (PCOP) categories of LCA, because of sulfur emissions. Additionally, palm and jatropha oils had comparatively lower PEIs, with reduced impacts on human toxicity potential by ingestion (HTPI), terrestrial toxicity potential (TTP), aquatic toxicity potential (ATP).

According to Sajid et al. (2016), the advantages of using WCO to produce biodiesel are threefold. Firstly, it can significantly decrease the amount of farmland, which is necessary for biodiesel producing corps. Secondly, the usage of WCO also helps to reduce biodiesel production costs. Thirdly, the use as WCO as raw material reduces the cost of waste management process.

This paper first examines the technical feasibility of producing biodiesel from waste cooking oil by chemical catalysis, then the environmental and social impacts of this process in a local context in Southern Brazil, and finally, its production costs.

## **4.2.2 Methodology**

### **4.2.2.1 Process of conversion of waste cooking oil into biodiesel**

The process of conversion of waste frying oil to biodiesel was carried out through a chemical catalysis, by a transesterification reaction, performed at the Environmental Engineering Laboratory of the Southern University of Santa Catarina - UNISUL, located in Palhoça - Santa Catarina, Brazil.



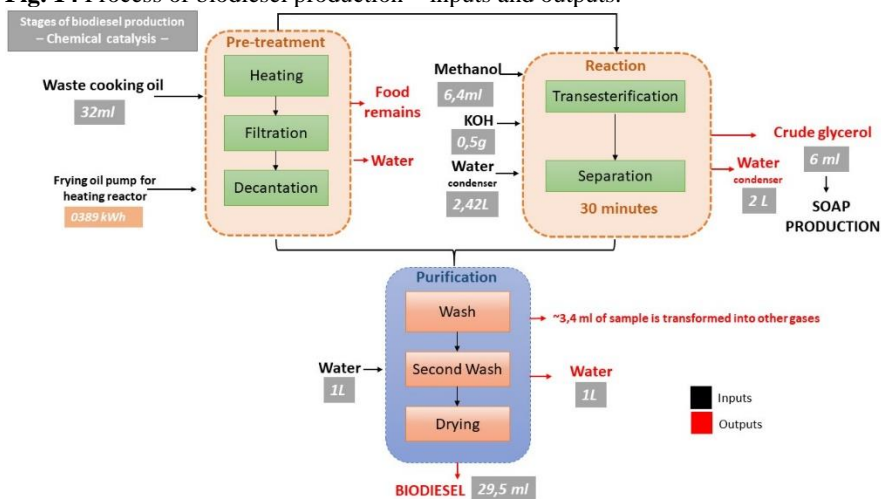
The waste frying oil used for the analysis was composed of a mixture of several natures of vegetable oils, which were collected in restaurants in the Baixada do Massiambu - Palhoça/SC - Brazil. The characterization of the biodiesel produced was given by the Cd 3d-63 method - AOCS (2009).

After collection, the waste oils were mixed and received a pre-treatment composed of filtration, to remove residues from the food preparation processes and heating at 50°C to remove impurities, followed by storage under refrigeration at -5°C.

A quantity of 32 ml of waste cooking oil was heated until boiling for removal of water. Then it was transferred to the reactor to obtain biodiesel. In the reactor was added 0.5 g of basic catalyst (KOH) dissolved in 6,4 ml of alcohol (methanol) (Table 3) - catalytic mixture (Fig. 14). The oil and catalytic mixture remained in the reactor under magnetic stirring and at a temperature of 50°C until complete conversion into methyl esters, in an approximate time of two hours.

The reaction mixture was separated by the sedimentation process, using the separation funnel, thus obtaining biodiesel and glycerin (Fig. 15). After separation, the biodiesel obtained was purified by three washes using 1/3 of water in relation to the amount of biodiesel obtained (ml) (Table 4).

**Fig. 14** Process of biodiesel production – inputs and outputs.



Source: Authors, 2018.

**Fig. 15** Separation of biodiesel and glycerin produced.

Source: Author, 2017.

**Table 3** Input data considered for duplicate samples.

<b>Input data</b>	<b>Quantity</b>
<b>Oil (ml)</b>	32.00
<b>Methanol (ml)</b>	6.4
<b>KOH (g)</b>	0.5
<b>Reaction time (min)</b>	30
<b>Water (L)</b>	2.0
<b>Energy consumption (kWh)</b>	0.3254

Source: Authors, 2018.

**Table 4** Power that the devices were connected for 30 minutes.

<b>Devices</b>	<b>Power [kW]</b>
<b>Frying oil pump for water tank</b>	0.01
<b>Frying oil pump for heating reactor</b>	0.054
<b>Catalytic Mixing Engine</b>	0.389
<b>Transesterification reactor agitator motor</b>	0.0
<b>TOTAL</b>	0.389

Source: Authors, 2018.

#### 4.2.2.2 Global environmental impact value assessment

For the analysis of environmental impacts, an impact matrix adapted from Sánchez and Hacking (2002) was used to systematically identify environmental aspects and impacts of the production process and a scoring index developed by Villazon Montalvan et al. (2018) to evaluate impacts of production of charcoal by small farmers was adopted to derive a GEIV.

The matrix consists of two interrelated sub-matrices, where the environmental aspects<sup>2</sup> are the common elements. The first matrix (Table 5) correlates biodiesel production activities (namely collecting, transporting and storing waste oil, pre-treatment of waste oil, characterization of waste oil, biodiesel production (pre-treatment, reaction and purification of biodiesel) (Fig. 14), characterization of biodiesel and biodiesel storage) with their environmental aspects.

**Table 5** List of stages and activities versus environmental aspects.

STAGE / ACTIVITY							ENVIRONMENTAL ASPECTS	ENVIRONMENTAL IMPACTS
1	2	3	4	5	6	7		
Collecting, transporting and storing frying oil	Pre-treatment of frying oil	Characterization of frying oil	Stages of biodiesel production	Purification of biodiesel	Characterization of biodiesel	Biodiesel storage		
X			X			X	Leaks	Water pollution Contamination of groundwater Interference in the diversity of aquatic species Soil pollution Maintenance of soil quality
X			X			X	Oil spills	Water pollution Contamination of groundwater Interference in the diversity of aquatic species Soil pollution

<sup>2</sup> Environmental aspect understood under ISO 14.001:2015 definition: “an element of an organization's activities, products, or services that interacts or may interact with the environment.”

								Maintenance of soil quality
								Soil pollution
								Maintenance of soil quality
								Air pollution
X			X				X	Fire risks
								Generation of particulate matter
								Loss of fauna
								Interference in workers health
								Accidents at work
								Interference in workers safety
X			X					Noise
								Interference in workers health
								Noise pollution
								Neighborhood nuisance
X			X					Gases and dust
								Air pollution
								Generation of particulate matter
								Interference in workers health
								Accidents at work
								Interference in workers safety
X			X					Odor
								Air pollution
								Interference in workers health
								Accidents at work
	X		X	X	X			Waste generation
								Soil pollution
								Change in the useful life of landfills
								Change in the need for waste collection services
X			X	X	X	X		Consumption of productive process inputs
								Water pollution
								Depletion of energy resources
								Preservation of energy resources
								Modifying the availability of energy resources
								Maintenance of forest resources
								Maintenance of agricultural resources
								Reduction in the use of pesticides
								Change in amount of reagents used
								Change in the duration of the production process
								Generation of by-products in the productive process
								Reduction of proliferation of disease vectority
	X		X	X				Water
								Water pollution
								Decreased availability of water resources
								Interference in the quality of groundwater resources
			X					Raw material
								Insertion of alternative energy

								Maintenance of forest resources
								Maintenance of agricultural resources
								Reduction in the use of pesticides
								Change in the need for waste collection services
								Reuse of waste
								Waste assessment
			X					Energy
								Modification of the availability of fossil energy sources
								Preservation of energy resources
								Modifying the availability of energy resources
								Air pollution
								Modifying the availability of energy resources
								Accidents at work
X								Fossil fuels
								Interference in workers safety
								Noise pollution
								Neighborhood nuisance
								Pressure in the road system
	X	X	X		X	X		Handling and storage of chemicals
								Interference in workers health
								Accidents at work
								Interference in workers safety
X			X					Creation of jobs
								Improvement of the quality of life
								Change in local partner sectors
								Streamlining the availability of local services
X		X	X		X			Interference in the local economy
								Generation of employment and income
								Reducing unemployment rates
								Generating costs for the entrepreneur

Source: Authors, 2018.

The second matrix (Table 6) correlates environmental aspects with possible environmental impacts, grouped into nine dimensions. The physical environment was divided up in six impact dimensions: water, soil, air, energy and productive inputs; the biotic environment comprised one impact dimension, forests, and the socioeconomic environment three dimensions: health, social and economic aspects.



**Table 6** Environmental Impacts of the productive process of conversion of waste cooking oil to biodiesel.

<b>Environments</b>	<b>Dimension</b>	<b>Aspects</b>	<b>Environmental Impact</b>
<b>Physical</b>	Water	Leaks	Water pollution
			Contamination of groundwater
			Interference in the diversity of aquatic species
		Oil spills	Water pollution
			Contamination of groundwater
			Interference in the diversity of aquatic species
		Water consumption	Water pollution
			Decreased availability of water resources
			Interference in the quality of groundwater resources
			Depletion of natural resources
	Soil	Consumption of productive process inputs	Water pollution
			Water pollution
		Leaks	Soil pollution
			Maintenance of soil quality
			Soil pollution
		Oil spills	Maintenance of soil quality
			Soil pollution
		Fire risks	Maintenance of soil quality
			Soil pollution
		Air	Waste generation
Fire risks	Air pollution		
Emission of gases and dust			
Odor emission			

Environments	Dimension	Aspects	Environmental Impact	
		Consumption of fossil fuels		
		Fire risks		
		Emission of gases and dust	Generation of particulate matter	
	Energy	Energy consumption		Modification of the availability of fossil energy sources
				Preservation of energy resources
				Modifying the availability of energy resources
		Consumption of productive process inputs	Preservation of energy resources	
			Modifying the availability of energy resources	
	Productive Inputs	Consumption of productive process inputs	Consumption of raw material	Insertion of alternative energy
			Consumption of fossil fuels	Modifying the availability of energy resources
				Change in amount of reagents used
		Waste generation		Change in the duration of the production process
				Generation of by-products in the productive process
				Change in the volume of water used in the production process
				Change in the useful life of landfills
	Change in the need for waste collection services			
	Change in the need for waste collection services			



<b>Environments</b>	<b>Dimension</b>	<b>Aspects</b>	<b>Environmental Impact</b>
		Consumption of raw material	Reuse of waste
			Waste assessment
<b>Biotic</b>	Forests	Fire risks	Loss of fauna
		Consumption of productive process inputs	Maintenance of forest resources
			Maintenance of agricultural resources
		Consumption of raw material	Reduction in the use of pesticides
			Maintenance of forest resources
			Maintenance of agricultural resources
<b>Socioeconomic</b>	Health	Handling and storage of chemicals	Interference in workers health
			Accidents at work
		Fire risks	Interference in workers health
			Accidents at work
		Noise emission	Interference in workers health
		Emission of gases and dust	Interference in workers health
			Accidents at work
		Odor emission	Interference in workers health
			Accidents at work
		Consumption of productive process inputs	Reduction of proliferation of disease vectors
Handling and storage of chemicals	Interference in workers health		
	Accidents at work		
Consumption of fossil fuels	Accidents at work		

<b>Environments</b>	<b>Dimension</b>	<b>Aspects</b>	<b>Environmental Impact</b>
	Social	Fire risks	Interference in workers safety
		Noise emission	Noise pollution
			Neighborhood nuisance
		Emission of gases and dust	Interference in workers safety
		Odor emission	Neighborhood nuisance
		Handling and storage of chemicals	Interference in workers safety
		Consumption of fossil fuels	Interference in workers safety
			Noise pollution
	Neighborhood nuisance		
	Economic	Creation of jobs	Pressure in the road system
			Improvement of the quality of life
			Change in local partner sectors
		Interference in the local economy	Streamlining the availability of local services
			Generation of employment and income
Reducing unemployment rates			
		Generating costs for the entrepreneur	

Source: Authors, 2018.

Once the environmental impacts were identified, they were assessed according to given weights of four variables: attribute, magnitude, probability and nature. This characterization reflects the evaluation of 10 experts on biodiesel production, such as workers and/or researchers (Appendix B).

The “attribute” variable is a composite parameter which intends to characterize the impact assessed according to its scope, duration, term, reversibility and spatial extent (Equation 1). A procedure of assigning values 1, 2 or 3 for each variable was adopted (Table 7) and a final score was calculated by adding those parameters.

$$\text{Attribute} = \text{Form} + \text{Duration} + \text{Temporality} + \text{Reversibility} + \text{Spatial extent} \quad (\text{Equation 1})$$

**Table 7** Values assigned to ‘attribute’ variable.

<b>Parameter</b>	<b>Value assigned equal to 3</b>	<b>Value assigned equal to 2</b>	<b>Value assigned equal to 1</b>
<b>Form</b>	Direct	--	Indirect
<b>Duration</b>	Permanent	--	Temporary
<b>Temporality</b>	Long Term	Medium Term	Short Term
<b>Reversibility</b>	Irreversible		Reversible
<b>Spatial extent</b>	Global	Regional	Local

Source: Adapted from Villazon Montalvan et al., 2018.

Then, this value was complemented with its weighted value of nature (positive/negative), magnitude (irrelevant, low, medium, high) and probability (low, medium, high) (Table 8 and Table 9).

**Table 8** Values attributed to magnitude of impacts.

<b>Magnitude</b>	<b>Value</b>
<b>High</b>	4
<b>Medium</b>	3
<b>Low</b>	2
<b>Irrelevant</b>	1

Source: Adapted from Villazon Montalvan et al., 2018.

**Table 9** Values attributed to the probability of impacts.

<b>Probability</b>	<b>Value</b>
<b>High</b>	3
<b>Medium</b>	2
<b>Low</b>	1

Source: Adapted from Villazon Montalvan et al., 2018.

Then, this value was complemented with its weighted value of nature (positive/negative), magnitude (irrelevant, low, medium, high) and probability (low, medium, high), using values from 1 to 4 (VILLAZON MONTALVAN et al., 2018), providing another parameter that is the Relevance Factor (Rf) for each environment impact and dimensions (Equation 2)

$$Rf_j = \left( \sum_1^5 Attribute \right) \times Magnitude \times Probability \times Nature$$

(Equation 2)

Finally, after assessing all impacts, the Global Environmental Impact Value (GEIV) was obtained by (Equation 3).

$$GEIV = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n Rf_j$$

(Equation 3)

Where:

“n” is the total number of identified impacts, and  
 “j” represents the impact assessed.

GEIV aggregate value varies from -180 to +180, where zero should be understood as neutral, negative values closer to the extreme are considered worst in terms of negative impact (Table 10), while positive values closer to the positive extreme are desirable.

**Table 10** GEIV classification of the relevance of impacts.

<b>GEIV Interval</b>	<b>Classification</b>
<b>5-40</b>	Very low
<b>41-76</b>	Low
<b>77-112</b>	Medium
<b>113-148</b>	High
<b>149-180</b>	Very High

Source: Adapted from Villazon Montalvan et al., 2018.

#### 4.2.2.2.1 Costing of biodiesel production

The costing of biodiesel production (chemical scale catalysis) considered the cost of raw material (WCO) and biodiesel production inputs, namely potassium hydroxide, methanol, water and energy.

Energy consumption of each equipment used in the industrial process was collected and the period that each equipment was connected to the grid during the process was measured to obtain electricity consumption and corresponding costs.

Costs measured in BRL were converted to USD and based on current inflation in 2011 (The World Bank - Inflation, consumer prices – annual%, 2018) and the exchange rate of the currencies found (BRL and EUR to USD) for 2016 (The World Bank - official exchange rate – local currency unit per USD, period average, 2018). Table 11 presents the values considered for the production inputs.

**Table 11** Market price of inputs.

<b>Input</b>	<b>Price</b>	<b>Unit</b>	<b>Source</b>
<b>Waste oil</b>	0.143	USD. L <sup>-1</sup>	ABRASEL, 2016
<b>Methanol</b>	4.038	USD. L <sup>-1</sup>	Hexis, 2016
<b>KOH</b>	46.405	USD. kg <sup>-1</sup>	Sigma Aldrich, 2016
<b>Water</b>	2.959E <sup>-06</sup>	USD. m <sup>-3</sup>	CASAN, 2016
<b>Electric energy</b>	0.132	USD. KW.h <sup>-1</sup>	CELESC, 2016

Source: Authors, 2018.

(Equation 4 shows the calculation used to verify the cost ratio of each input, except for electric energy, for the proportional production of one (1) liter of biodiesel. For electricity, it was considered that its consumption is independent of the amount of biodiesel produced.

$$Input\ cost\ \left(\frac{USD}{L}\right) = \frac{Inp}{Prod} \times 1.000 \times \left(\frac{ml}{L}\right) \times P_{inp} \quad (\text{Equation 4})$$

Where:

Inp → Amount of Input [unit];

Prod → Product quantity[L];

P<sub>inp</sub> → Input Price [USD/unit];

Cost results were discussed with relation to costs of inputs for biodiesel production reported in the literature for biodiesel production on an industrial scale. These values were standardized using the same procedure described above.

#### 4.2.2.3 Biodiesel Characterization

The acid value found was 0.504 mg, which satisfies one of the conditions for the sample to correspond to biodiesel. The peroxide value ( $17.96 \text{ mEq.kg}^{-1}$ ) indicates that changes in the WCO occurred during its use. These changes are expected for this type of oil, which is generally discarded since it is unfit for food preparation. The saponification number ( $172.1 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ ) is an indication of the relative amount of fatty acids of high and low molecular weight present in the composition of the oil.

The peroxide value is not regulated by US and European standards. It was reported that the increase in this value in biodiesel increases the cetane number, reducing the ignition time (Dunn, 2005). The lower is the peroxide value; the higher is the oxidation stability (Saluja, Kumar and Sham, 2016). The saponification number is, in turn, regulated by US and European standards and indicates the amount of saponifiable units per weight unit of oil and establishes the degree of deterioration and the stability of an oil, thus, the higher the index of saponification, higher amount of catalyst should be used in the transesterification reaction.

#### 4.2.2.4 Environmental and social impacts of the productive process

The health dimension presented the highest number of aspects, with 8 aspects related to their environmental impacts, followed by social dimension, with 7 aspects and air and energy dimensions, with 6 aspects, each (Table 12). Regarding the activities, listed at Table 5 and Table 12, the relation with the inputs of the productive process was the one that presented the greatest number of impacts (8 impacts), as well as the social dimension (7 impacts), water dimension (6 impacts) and energy and forests dimensions (4 impacts, each).

The GEIV of the production process of conversion of WCO to biodiesel reached +58.37 (Table 12). This value may be perceived as an overall positive/beneficial impact, reflecting very low magnitude according to the scale impact (Table 10), and to the environmental impacts evaluated (Table 12).

**Table 12** Environmental Aspects and Global Impact Value (GEIV), according to the physical, biotic and socioeconomic means.

<b>CHEMICAL CATALYSIS</b>				
<b>Environmen ts</b>	<b>Dimensions of environmental impacts</b>	<b>[Rf]</b>	<b>Rf for dimensions (<i>Rf/n. impacts</i>)</b>	<b>GEIV per environ</b>
<b>Physical</b>	Water	130	-21.67	38.96
	Soil	130	65.00	
	Air	15	-7.50	
	Energy	624	156.00	
	Production Inputs	24	3.00	
<b>Biotic</b>	Forests	345	86.25	86.25
<b>Socioeconomic</b>	Health	130	43.33	49.92
	Social	24	3.43	
	Economic	412	103.00	
<b>Total GEIV</b>				<b>+58.37</b>

Source: Authors, 2018.

Regarding the physical environment, the dimension that contributes most negatively was the use of water in the productive process (-21.67), consequently reducing the availability of this resource for other uses and ecological functions. The reuse of waste oil as an energy source contributes positively and significantly to the energy dimension because it reduces the need of fossil fuels.

When addressing atmospheric impacts in biodiesel production it is unavoidable to correlate results with climate change aspects, nonetheless atmospheric impacts must also consider air quality conditions, such as emissions of particulate matter and other pollutants. In this regard, the air-related dimension presented a low negative value (-7.50), a result that reflects the fact that the reduction of greenhouse gases was assigned a higher score than atmospheric pollution, because biodiesel can reduce carbon dioxide emissions by 78% (LIMA, 2004, apud, DELATORRE et al., 2011, p.23).

Several studies have shown that replacing petro-diesel with transesterified vegetable oils would reduce the net amount of CO<sub>2</sub> introduced into the atmosphere. The reduction would not take exactly 1:1, as each liter of biodiesel releases about 1.1 to 1.2 times the amount of CO<sub>2</sub> released to the atmosphere per liter of conventional diesel, but the CO<sub>2</sub> emitted by engines fed with biodiesel is absorbed in the agricultural areas by the growing plants.

Research carried out by Garcilasso (2014) indicates that the combustion of biodiesel instead of petro-diesel results in a 9.8% reduction in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), 35% in hydrocarbons (HC), 55% in non-particulate matter and 100% in sulfur (SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>) and aromatic compounds (nitrogenous, oxygenated and metallic compounds, and resins and asphaltenes).

According to Environmental Protection Agency (EPA, 1998), net life cycle CO<sub>2</sub> emissions of B20's (i.e. 20% of biodiesel contained in the fuel sold), the most commonly used form of biodiesel in the United States today, are reduced by 15.66% due to carbon recycling by the plants, as compared to petro-diesel. Reduction of CO<sub>2</sub> emission reductions vary linearly from the maximum of 79% for pure biodiesel to zero for petro-diesel. In addition, the use of B100 in urban buses resulted in substantial reductions in life cycle emissions of total particulate matter, carbon monoxide and sulfur oxides (32%, 35% and 8% reductions, respectively, relative to petro-diesel's life cycle) (EPA, 1998).

The Foundation Economic Research Institute (FIPE, 2013), evaluated the positive effect of biodiesel on the balance of greenhouse gas (GHG) emissions in the Brazilian economy. Estimates of GHG emissions for the three main gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O) converted into CO<sub>2</sub> equivalent (CO<sub>2eq</sub>) showed that between 2008 and 2011, 11,806 kg CO<sub>2eq</sub> emissions to the atmosphere were avoided using biodiesel instead of diesel.

Brazilian policies revised in 2017 require biodiesel to be added to diesel at an 8% proportion. According to Peterson Solutions (2015), when B7 (7% biodiesel content in diesel) was introduced, around 7.3 Mt CO<sub>2eq</sub> emissions were avoided. Therefore, the insertion of a biofuel into the Brazilian energy matrix contributes to environmental protection, since the generation of pollutants by the freight fleet using diesel is reduced. Additionally, the use of WCO can further benefit the environment.

Therefore, a real reduction in the accumulation GHG will only be possible with the reduction of the use of petroleum derivatives. For each kilogram of unused diesel, an equivalent to 3.11 kg of CO<sub>2</sub>, and an



additional 15% to 20% for its production energy will no longer be released into the atmosphere (PETERSON and HUSTRULID, 1998).

Biodiesel also performs better for emissions of sulfur compounds. Although low sulfur diesel is now sold in several countries, it is known that the reduction of sulfur content also reduces the viscosity of the product to levels not compatible with its specification. In order to correct this problem, it is necessary to incorporate additives with lubricating power. When biodiesel is added to diesel at levels of up to 5% (B5), this viscosity deficiency is reduced; giving then, advantageous lubricating properties for the engine.

According to Table 5 and Table 12, the soil dimension presents a negative impact - soil pollution - due to possible spillage of stored WCO, and a positive impact related to the maintenance of soil quality category, since waste oil is reused in the production process, installation or enlargement of oilseed plants and land area for crop production is dispensable, therefore maintaining the quality and characteristics of the soil. In addition, according to Oliveira (2015), only one liter of oil contaminates up to one million liters of water. Therefore, recovering WCO results in an important positive impact. On the other hand, energy consumption is classified as a large negative impact because, on an industrial scale, it is consumed intermittently.

In addition, Cordella (2010) demonstrated that the shift from first to second generation of biofuels could increase biomass yields per hectare and avoid direct competition for land with the food and feed sector, although there would still be an indirect competition for land.

The productive inputs dimension (24.00) presented as major interferences the use of chemical reagents, change in the duration of the production process, change in the volume of water used in the process were the most significant impacts. These impacts consider the use of chemical catalyst (KOH) and approximately 1.0 liter of water, which also contribute to increase the cost of production, therefore, appear as the main negative impacts in this dimension.

As shown in Table 12, the GEIV for the biotic environment is positive (+86.25), due to the consideration of avoidance of deforestation and agriculture to produce raw materials, minimizing pressure for new crop areas.

As to the social dimension, the positive significant impacts were: improvement of the quality of life, change in the local partner sectors and the streamlining the availability of local services, all of which can be correlated with each other. Positive impact can be understood by the fact that the reuse of WCO encourages new market options for wastes, as well

as the sale of by-products such as glycerin, soap and animal feedstuffs, thus providing diversification in trade and increase of local employability, impacting on the expansion of the quality of life of those directly affected.

Souza et al. (2012) presented an analysis of the social impacts of biodiesel production, where two aspects were considered: (1) job and income generation, and (2) environmental education of the local population. According to these two positive impacts could be gleaned in the first respect: direct jobs created from the operation of the pilot plant and indirect jobs created (in cooperatives) for collecting WCO. In terms of environmental education, authors related the project with the awareness of people working in hotels, restaurants, and bars as to the environmental damage caused by pouring WCO down the sink into the sewage system, while offering a sustainable alternative that brings economic benefits and helps protect the environment, and the fact that the project would also encourage people living in the district to collect the cooking oil they use at home and send it to the cooperatives.

According to FIPE (2013), in 2011, 86 thousand jobs were created due to the positive balance generated by the benefits of the biodiesel chain and because of the slight contraction of consumption from the inflation. They also declare that the biodiesel/diesel ratio for Employment, Gross Domestic Product (GDP) and proportional variation (PV) indicate the superiority of biodiesel in the order of: 113%, 35% and 45%, respectively.

Moecke et al. (2016) presented a biodiesel plant run by an association that promotes recycling of WCO from restaurants and residences in order to produce biodiesel to fuel artisanal fisheries boats. The experience relates gains for the entire community, increased income for the associates and fishermen, environmental education in schools, and better management of WCO.

Regarding the social environment, the health dimension has significant interference, and the impact related to the modification in the intensity of disease vectors appears as the main positive impact, since giving the correct destination to the WCO, and using it as input in the biodiesel production, it is no longer deposited incorrectly in the environment, reducing the possibilities of disease transmission. The worst-case impact refers to the accidents at work, mainly the WCO transportation and the handling in the biodiesel production reactor, as it reaches a temperature above 60°C.

Relating to the economic dimension, employment and income generation result in positive impact. In general terms, the impacts are important for the national economy, since the reduction of oil imports can

contribute to regional and technological development, income distribution and incentives in education and health.

Souza et al. (2012) analyzed the potential environmental impacts and socioeconomic benefits of installing a pilot plant for biodiesel production from WCO collected from hotels, restaurants, and bars in the Copacabana district of Rio de Janeiro. The following impact categories were included in the analysis: Global Warming Potential 100 years (GWP), Terrestrial Ecotoxicity (TE), Acidification (A), Human Toxicity (HT), Eutrophication (E), Photochemical Oxidation (PO), and Abiotic Depletion (AD). The factor which most contributes to acidification and photochemical oxidation is the consumption of biofuel, accounting for 85% and 65%, respectively, caused by emissions during combustion. Results showed that the stage of the biodiesel process that most contributes to human toxicity and eutrophication is ethanol production, accounting for 87% and 71%, respectively. The human toxicity impacts come mostly from the emission of volatile organic compounds during sugarcane harvesting (burning). The greatest eutrophication impact comes from the waste produced during distillation (vinasse).

Brito (2013) evaluated the equipment of a biodiesel production plant to operate with waste cooking oil and carried out an analysis of the main impacts that can result from it and proposed solutions to minimize them. According to the results, the author concluded that the risks involved in the irregular disposition of waste cooking oil in the sewage and surface water causes considerable damage to the environment in which it is disposed, as well as entails financial losses, since its removal from the environment is complex and expensive.

#### 4.2.2.5 Costing of the production process

Applying (Equation 4, it was possible to obtain the costs of the biodiesel samples with 29.5 ml and 6.0 ml of glycerin (Table 13). The producing cost per liter of biodiesel is USD 0.096 to 0.105 (10% of safety factor), considering the inputs described in Table 14, and the main cost-increasing contributors were methanol, the KOH, used as a catalyst. Therefore, the output of biodiesel (76.8%) and by-product (15.58%) resulted in 92.4% of product formed in relation to the inputs used, with loss of approximately 7.59% of yield of the productive process.

**Table 13** Results obtained in relation to the amount of biodiesel formed and glycerin.

Products	Sample (ml)	Loss (%)
Biodiesel	29.5	--
Glycerin	6.00	7.59

Source: Authors, 2018.

**Table 14** Cost required to produce 29.5 ml of biodiesel and cost per liter.

Input	Costs for biodiesel [USD]
Waste cooking oil	0.0046
Methanol	0.0258
KOH	0.0232
Water	$2.96E^{-06}$
Electric Energy	0.0428
<b>Biodiesel value (L<sup>-1</sup>)</b>	<b>0.096</b>

Source: Authors, 2018.

Considering a safety factor of 10% in relation to the total cost obtained to produce 1 L of biodiesel, cost per liter varies in a range of USD 0.096 to 0.105.

Some authors also discuss the relation of costs with respect to inputs for biodiesel production. Ortiz and Santa-Ana (2017) estimated a methanol cost in Europe of 0.28 USD.L<sup>-1</sup>, an average waste oil cost of 0.41 USD.L<sup>-1</sup>, an electricity cost of 0.18 USD.kWh<sup>-1</sup>, a process water cost of 0.015 USD.L<sup>-1</sup>, and a selling price of glycerin of 0.18 USD.L<sup>-1</sup>. Ortiz and Santa-Ana (2017) assumed a minimum value of biodiesel of 0.44 USD.L<sup>-1</sup> to fulfil all the requirements, indicating that the process becomes profitable with a biodiesel selling price of over this break-even point.

Hajjari et al. (2017) calculated the costs of biodiesel production using WCO and different production process (alkali catalysis and acid catalysis) considering the following parameters of costs: WCO 1.23 USD.L<sup>-1</sup>; water 0.0004 USD.L<sup>-1</sup>, alcohol 0.40 USD.L<sup>-1</sup>; KOH 3.51 USD.L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.69 USD.L<sup>-1</sup>; electricity 0.046 USD.kWh<sup>-1</sup>, and others, which added up to a final cost of 1.33 USD.L<sup>-1</sup> of biodiesel. The main reasons are that the value of the fixed cost depends on the volumes produced and the tax incentives obtained for large-scale production, so on an industrial scale costs will always be reduced.

Mohammadshirazi et al. (2014) performed the energy and economic analyses of biodiesel production from WCO by the conventional transesterification method and found a total cost of 1.06 USD.L<sup>-1</sup>, which the highest share of cost is WCO with 54.81%. Results

of economic analysis of biodiesel production indicated that production value was found to be 3.12 USD.L<sup>-1</sup>.

Nelson et al. (1994) demonstrated that the significant factors that affected the cost of biodiesel were feedstock cost, plant size, and value of the glycerin by-product. According to Zhang et al. (2003), the glycerol credit could lead to approximately 13–14% reduction in total production costs of biodiesel fuel. Ayoub and Abdullah (2012) observed that new applications of crude glycerol are under research and development, which may provide new outlets for large quantities of crude glycerol from biodiesel industry, and possibly drive greater biodiesel production with improvement in biodiesel overall cost.

Van Kasteren and Nisworo (2007) carried out feasibility studies on a biodiesel production plant using WCO as feedstock and implementing the supercritical transesterification process and found that the major contributors to biodiesel price are the price of raw oil (71–80%) and capital cost (15–16%). Additionally, Pagliaro et al. (2007), showed that the production of glycerol as a byproduct may reduce the price of biodiesel by 22–36% of the total cost because it can be utilized in several applications, such as pharmaceuticals, food industries, cosmetics, lubricants, and intermediates.

Rodrigues et al. (2011) aimed at evaluating the economic feasibility of implementing an industry with daily production of 500 L per day of biodiesel, from WCO in a municipality in Brazil, obtaining a production cost of 9.42 USD.L<sup>-1</sup>, reflecting on a biodiesel sales price of 1.38 USD.L<sup>-1</sup>.

Table 15 presents the costs obtained by the authors studied. It can be observed that the costs of the inputs (methanol, oil, KOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) are higher in the research developed in Iran than in European and Latin countries. Electricity and water expenses are higher in Spain and Brazil, because of its energy matrix and the use of water as an environmental resource. In addition, Iran was the country with the highest added value to the biodiesel produced (Mohammadshirazi et al., 2014) and Spain with the lowest cost of the product; differences between Spain and other countries stem from country's fiscal incentives for development of renewables. Results obtained in this research are similar to values presented in the literature.

**Table 15** Summary costs of production of biodiesel from waste cooking oil reported in the literature.

Inputs costs	References			
	Ortiz and Santana, 2017 (Spain)	Hajjari et al., 2017 (Iran)	Rodrigues et al., 2011 (Brazil)	Mohammadshirazi et al, 2014 (Iran)
<b>Methanol (USD.L<sup>-1</sup>)</b>	0.283	0.405	9.422	0.165
<b>Waste oil (USD.L<sup>-1</sup>)</b>	0.414	1.227		0.841
<b>KOH (USD.L<sup>-1</sup>)</b>	0.00	3.5107		0.0636
<b>H2SO4 (USD.L<sup>-1</sup>)</b>	0.00	0.693		0.00
<b>Electricity (USD.kWh<sup>-1</sup>)</b>	0.179	0.046		0.00
<b>Water (USD.L)</b>	0.0157	0.0004		0.00
<b>Glycerin (USD.L<sup>-1</sup>)</b>	0.18	0.776	0.00	0.0382
<b>Biodiesel (USD.L<sup>-1</sup>) Sale price</b>	0.444	1.332	1.379	3.12

Source: Authors, 2018.

### 4.2.3 Conclusion

This research presents a sustainability analysis of the use of an alternative raw material (waste cooking oil) submitted to chemical catalysis to produce biodiesel. It was found that the product meets generally accepted technical specifications and the subproduct, glycerin, can be marketed. Production cost in a small plant was 0.096 to 0.105 USD.L<sup>-1</sup>, equivalent to costs reported in the literature. In terms of environmental impacts, the conversion process was found to result in net positive impact, scoring a Global Environmental Impact Value of +58.37. The most relevant positive impacts are related to the biotic environment with GEIV +86.25, due to the maintenance of forest and agricultural resources and the reduction of fires and agricultural defenses; while for the socioeconomic environment (GEIV +49.92) and physical environment (GEIV +38.96), where the most significant impacts are related to the energy conservation. These results stem from the fact that biodiesel, reduces the demand of fossil energy sources.

Basic transesterification is an environmentally and economically feasible alternative for the use of waste cooking oil as raw material for biodiesel production.

## APPENDIX B

Appendix B – Formulário de Avaliação de Impactos encaminhado para especialistas.

O formulário foi aplicado tanto para a análise do processo por catálise química (convencional), como para análise do processo pela tecnologia de plasma

**Fig. 16** Escopo do formulário de avaliação de impacto.

# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

Olá pessoal,

Peço um tempinho de vocês para responder com atenção o formulário abaixo sobre os impactos potenciais da produção convencional de biodiesel (catálise química).

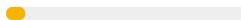
Basta clicar nos aspectos que vocês acharem relevantes de cada impacto. Lembrando que em cada questão deverá ser assinalada 08 (oito) alternativas, classificando cada um dos impactos! Não esqueçam de deslizar a barra de rolagem na parte inferior do questionário, onde aparecerão mais opções de respostas!

As etapas a que se referem os impactos são:

- 1) Coleta, transporte e armazenamento do óleo de fritura
- 2) Pré tratamento do óleo de fritura
- 3) Caracterização do óleo de fritura (análises químicas)
- 4) Produção do biodiesel (catálise química)
- 5) Purificação do biodiesel
- 6) Caracterização do biodiesel produzido (análises químicas)
- 7) Armazenamento do biodiesel tratado

Peço que façam com atenção, pois será discussão da minha tese de doutorado!  
Muito obrigada!!

PRÓXIMA



Página 1 de 12

# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

## Explicando os quesitos...

### FORMA

- impacto direto, quando resultante de uma simples relação de causa e efeito;
- impacto indireto, quando é parte de uma cadeia de manifestações.

### DURAÇÃO

- impacto temporário, quando sua manifestação tem duração determinada;
- impacto permanente, quando, uma vez executada a intervenção, sua manifestação não cessa ao longo de um horizonte temporal conhecido.

### TEMPORALIDADE

- impacto curto prazo, quando se manifesta no instante em que se dá a intervenção;
- impacto médio prazo, quando se manifesta em um tempo intermediário à intervenção;
- impacto longo prazo, quando se manifesta certo tempo depois de realizada a intervenção.

### REVERSIBILIDADE

- reversível, quando o fator ambiental afetado, cessada a ação, tem capacidade de retornar às suas condições originais;
- irreversível, quando, uma vez ocorrida a ação, o fator ambiental afetado não possui capacidade de retornar às suas condições originais em um prazo previsível.

### ABRANGÊNCIA

- impacto local, quando sua manifestação afeta apenas a área sobre a qual incidem as ações geradoras;
- impacto regional, quando sua manifestação afeta toda a região, além do local das ações geradoras;
- impacto global, quando sua manifestação afeta globalmente.

### MAGNITUDE


- Refere-se ao grau de incidência de um impacto sobre o fator ambiental, em relação ao universo desse fator ambiental.

### PROBABILIDADE

- A probabilidade de um impacto será alta se sua ocorrência for quase certa ao longo de toda a atividade, média se sua ocorrência for incerta, e baixa se for quase improvável que ele ocorra.

### NATUREZA

- impacto positivo: quando sua manifestação resulta na melhoria da qualidade ambiental;
- impacto negativo: quando sua manifestação resulta em dano à qualidade ambiental.

[VOLTAR](#)[PRÓXIMA](#) Página 2 de 12



# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

## Impactos relacionados a Água

Marque 08 (oito) opções para cada impacto. Não esqueça de deslizar a barra de rolagem para as laterais!

Classifique os impactos ambientais quanto aos quesitos apontados abaixo:

	Impacto Direto	Impacto Indireto	Impacto permanente	Impacto temporário	Impacto de longo prazo	Impacto de médio prazo	Impacto de curto prazo	Impacto irreversível
Poluição das águas	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Contaminação da água subterrânea	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Diminuição da disponibilidade do recurso hídrico	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Interferência na qualidade dos recursos de água subterrânea	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Interferência na diversidade de espécies aquáticas	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Geração de efluentes	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

◀          ▶

VOLTAR

PRÓXIMA

Página 3 de 12

# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

## Impactos relacionados ao Solo

Marque 08 (oito) opções para cada impacto. Não esqueça de deslizar a barra de rolagem para as laterais!

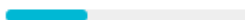
Classifique os impactos ambientais quanto aos quesitos apontados abaixo:

	Impacto Direto	Impacto Indireto	Impacto permanente	Impacto temporário	Impacto de longo prazo	Impacto de médio prazo	Impacto de curto prazo	Impacto irreversível
Poluição do solo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Manutenção da qualidade do solo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

◀ [Barra de rolagem] ▶

VOLTAR

PRÓXIMA



Página 4 de 12

# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

## Impactos relacionados ao Ar

Marque 08 (oito) opções para cada impacto. Não esqueça de deslizar a barra de rolagem para as laterais!

Classifique os impactos ambientais quanto aos quesitos apontados abaixo:

	Impacto Direto	Impacto Indireto	Impacto permanente	Impacto temporário	Impacto de longo prazo	Impacto de médio prazo	Impacto de curto prazo	Impacto irreversível
Poluição do ar	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Geração de material particulado	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

◀ [Barra de rolagem] ▶

VOLTAR

PRÓXIMA

Progresso: [Barra de progresso] Página 5 de 12

# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

## Impactos relacionados às Florestas

Marque 08 (oito) opções para cada impacto. Não esqueça de deslizar a barra de rolagem para as laterais!

Classifique os impactos ambientais quanto aos quesitos apontados abaixo:

	Impacto Direto	Impacto Indireto	Impacto permanente	Impacto temporário	Impacto de longo prazo	Impacto de médio prazo	Impacto de curto prazo	Impacto irreversível
Manutenção dos recursos florestais **não utiliza sementes virgens - soja, milho, etc**	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Manutenção dos recursos agrícolas **não usa a terra para agricultura**	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Redução no uso de defensivos agrícolas	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Queimadas **devido ao vazamento de óleo**	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

◀          ▶

VOLTAR

PRÓXIMA



Página 6 de 12

# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

## Impactos relacionados aos Insumos da Produção

Marque 08 (oito) opções para cada impacto. Não esqueça de deslizar a barra de rolagem para as laterais!

Classifique os impactos ambientais quanto aos quesitos apontados abaixo:

	Impacto Direto	Impacto Indireto	Impacto permanente	Impacto temporário	Impacto de longo prazo	Impacto de médio prazo	Impacto de curto prazo	Impacto irreversível
Alteração na quantidade de reagentes utilizados	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Alteração no tempo de duração do processo produtivo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Geração de subprodutos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Alteração no volume de água utilizado no processo produtivo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Mudança no tempo de vida útil dos aterros **devido a geração de resíduos**	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Mudança na necessidade por serviços de coleta de resíduos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Reutilização de resíduos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Valorização de resíduos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

VOLTAR

PRÓXIMA

Página 7 de 12

# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

## Impactos relacionados a Energia

Marque 08 (oito) opções para cada impacto. Não esqueça de deslizar a barra de rolagem para as laterais!

Classifique os impactos ambientais quanto aos quesitos apontados abaixo:

	Impacto Direto	Impacto Indireto	Impacto permanente	Impacto temporário	Impacto de longo prazo	Impacto de médio prazo	Impacto de curto prazo	Impacto irreversível
Modificação da disponibilidade por fontes fósseis de energia **devido ao uso do óleo como fonte energética**	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Preservação dos recursos energéticos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Inserção de alternativa energética	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Modificação da disponibilidade de recursos energéticos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

◀ [Barra de rolagem] ▶

VOLTAR

PRÓXIMA

Página 8 de 12



# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

## Impactos relacionados a Sociedade

Marque 08 (oito) opções para cada impacto. Não esqueça de deslizar a barra de rolagem para as laterais!

Classifique os impactos ambientais quanto aos quesitos apontados abaixo:

	Impacto Direto	Impacto Indireto	Impacto permanente	Impacto temporário	Impacto de longo prazo	Impacto de médio prazo	Impacto de curto prazo	Impacto irreversível
Poluição sonora	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Interferência na segurança do trabalhador	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Melhoria da qualidade de vida	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Mudança nos setores sociais locais **modificação de 'status' social**	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Dinamização da disponibilidade de serviços locais	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Perturbação da vizinhança	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Pressão no sistema viário	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

◀          ▶

VOLTAR

PRÓXIMA

Página 10 de 12



# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel

## Impactos relacionados a Economia

Marque 08 (oito) opções para cada impacto. Não esqueça de deslizar a barra de rolagem para as laterais!

Classifique os impactos ambientais quanto aos quesitos apontados abaixo:

	Impacto Direto	Impacto Indireto	Impacto permanente	Impacto temporário	Impacto de longo prazo	Impacto de médio prazo	Impacto de curto prazo	Impacto irreversível
Geração de emprego e renda	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Redução nos índices de desemprego	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Geração de custos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

◀          ▶

VOLTAR

PRÓXIMA

 Página 11 de 12

# Impactos Ambientais da produção convencional de biodiesel


**Chegamos ao final.. Obrigada!!**

Caso tenha sentido falta da identificação de algum impacto, por favor, descreva-os abaixo.

Sua resposta

VOLTAR

ENVIAR

 Página 12 de 12

Fonte: Elaborado pelo Autor

([https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSfoY28FEe5FiICWNzZg76yg01UZQZPJ2xF\\_kFB-cwciKHaQow/formResponse](https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSfoY28FEe5FiICWNzZg76yg01UZQZPJ2xF_kFB-cwciKHaQow/formResponse)).

### 4.3 ARTIGO 3: O PROCESSO DE CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM ÉSTERES ATRAVÉS DA TECNOLOGIA DE PLASMA

#### 4.3.1 Experimentos realizados no ‘Piloto 1’ – Biodiesel production using fatty acids from food industry waste using corona discharge plasma technology

##### **Abstract**

This article aims to describe an alternative and innovative methodology to transform waste, frying oil in a potential energy source, the biodiesel. The biodiesel was produced from fatty acids, using a waste product of the food industry as the raw material. The methodology to be described is the corona discharge plasma technology, which offers advantages such as acceleration of the esterification reaction, easy separation of the biodiesel and the elimination of waste generation. The best conditions were found to be an oil/methanol molar ratio of 6:1, ambient temperature (25°C) and reaction time of 110 min and 30 mL of sample. The acid value indicates the content of free fatty acids in the biodiesel and the value obtained in this study was 0.43 mg KOH.g<sup>-1</sup>. Peaks corresponding to octadecadienoic acid methyl ester, octadecanoic acid methyl ester and octadecenoic acid methyl ester, from the biodiesel composition, were identified using GC–MS. A major advantage of this process is that the methyl ester can be obtained in the absence of chemical catalysts and without the formation of the co-product (glycerin).

##### 4.3.1.1 Introduction

Waste oils and fats should not be discarded in the public sewage system, because they can cause significant environmental impact (GIRAÇOL et al., 2011). Oils in rainwater and sanitary sewage systems emulsify with organic matter, causing blockages in grease traps and pipes. Due to their immiscibility with water and lower density, there is a tendency toward the formation of oily films on the water surface, inhibiting the exchange of gases with the atmosphere. This leads to the depletion of oxygen and anaerobic conditions in water bodies, resulting in the death of fish and other aerobic organisms (REIS et al., 2007).

In the public sewage system, blockages can cause pressure to build up, leading to the infiltration of sewage into the soil, groundwater pollution and/or surface reflux% (REIS et al., 2007). Furthermore, in areas where sewage treatment is installed, when waste oil enters the

system it interferes with the treatment processes and increases the cost by up to 45% (REIS et al., 2007).

As a result of impacts and environmental damage caused by the improper disposal of frying oils, it is necessary to treat these wastes final disposal or, in the reuse of this waste. The utilization of frying oils for biodiesel production is a form of reuse, which is through the transesterification reactions which can be performed through homogeneous catalysis with use of a basic catalyst or acid, enzyme catalysis (biocatalyst) heterogeneous catalyst (zeolites, clays) or in the absence of catalyst, with the use of an alcohol in supercritical conditions (DEMIRBAS, 2006; RANGANATHAN et al., 2008), or by using corona discharge plasma as a catalyst for reactions.

Biodiesel is the fuel obtained from vegetable oils or animal fat, which can substitute petroleum diesel, total or partially in car engines, trucks, tractors, and also in stationary engines, such as electricity generators, motor pumps, among others (SILVA and FREITAS, 2008).

Rodrigues and Lunkes (2011) point out that the production of biodiesel does not compete economically with mineral diesel due to its high cost of production, however, offers advantages in environmental and social aspects. In the environmental scope, it shows a reduction in the amount of pollutants emitted upon firing, such as carbon monoxide, sulfur oxides and carbon dioxide. In the social as a means of social inclusion of family farming in the production chain and the economy as a whole, benefiting from the creation of jobs and income.

The use of waste frying oil as a feedstock for biodiesel production can therefore reduce the cost of the final product, besides being environmentally friendly. Due to the rapid decline in crude oil reserves, the use of vegetable oils for the production of diesel fuels is being promoted in many countries. Depending on the climatic and soil conditions, different nations are looking into different vegetable oils for diesel fuel production. For example, soybean oil in the USA, rapeseed and sunflower oils in Europe, palm oil in Southeast Asia (mainly Malaysia and Indonesia), and coconut oil in Philippines are being considered as substitutes for mineral diesel (ELSOLH, 2011).

The world production of waste oils and fats in 2008 was around 154 million tons. A variety of raw materials can be used to produce biodiesel (MPCO, 2008). These include virgin oil feedstock (U.S ENERGY INFORMATION, 2013), waste vegetable oil (WVO), animal fats (LEONARD, 2007), algae (KIONG, 2006), oil from halophytes such as *Salicornia bigelovii* (GLENN et al., 1998) and sewage sludge (CASEY, 2010). Many researchers have suggested that WVO is the best

raw material to produce biodiesel, but since the available supply is considerably less than the amount of petroleum based-fuel that is burned for transportation and home heating globally, this local solution does not scale well.

However, oils and fats undergo several physical and chemical changes when used repeatedly in the frying process. The physical changes observed in vegetable oil after frying include: (i) increased viscosity, (ii) increased specific heat, (iii) a change in the surface tension, and (iv) a change in the color (CVENGROS and CVENGROSOVA, 2004).

During the frying process, different types of reactions occur in the oils, for instance, thermolytic, hydrolytic and oxidative (KULKARNI and DALAI, 2006; BENSMIRA et al., 2007; CVENGRO AND CVENGROOVÁ, 2004). These reactions can lead to the formation of undesirable compounds which are harmful to human health, such as free fatty acids (FFA). These polar compounds – FFA significantly affects the conversion to alkyl esters (biodiesel) in the conventional transesterification process with basic catalysts. In the transesterification of vegetable oils, a triglyceride reacts with an alcohol in the presence of a strong acid or base, producing a mixture of fatty acids, alkyl esters and glycerol (SCHUCHARDT et al., 1998).

Among the most commonly used alkaline catalysts in the biodiesel industry are potassium hydroxide and sodium hydroxide flakes which are inexpensive, easy to handle in transportation and storage, and are preferred by small producers (SINGH et al., 2016). However, these catalysts are now considered to be outdated, since even when using refined vegetable oils with a low content of free fatty acids and low water content, small amounts of soap are formed, promoting the entrainment of esters with varying amounts with glycerin phase, thereby reducing the ester yield in the light phase containing glycerin and generating more contaminants. In biodiesel production carried out through traditional processes the amount of glycerol generated is equivalent to 10% of the biodiesel produced, and this negatively influences the national and international market for glycerin (DASARI et al., 2005).

In this article, different biodiesel production processes which involve the use of a corona plasma reactor are described. For this purpose, a pilot corona discharge plasma system was built for the production of biodiesel, appropriate pilot conditions being set to obtain the best rates for the conversion of waste into biodiesel. The batch production of biodiesel occurred without the use of acid or alkaline catalysts, while the biofuel samples were subjected to chromatography analysis (GC–MS) to confirm the presence of esters. This technology is considered to be more

promising than the conventional catalytic processes due to a shorter reaction time, no formation of glycerin and ease of biodiesel separation.

The corona plasma process is also known as corona plasma, as well as dielectric barrier (RAGAZZI et al., 2014), plasma jet, electron beam, etc. (FRIDMAN, 2008; FRIDMAN et al., 2007; KIM, 2004; PREIS et al., 2013; PANKAJ et al., 2014). The corona discharge plasma comprised of a partially ionized gas, in which the average energy of the electrons is considerably higher than the energy of the ions and the gas molecules. Plasma discharges are widely used for processing and are indispensable in many technological applications (MILOSAVLJEVIC' et al., 2007).

The plasma discharge is formed by applying an intense electric field, which causes the formation of an electronic self-propagating arc within the gas volume. Once the ionized gas is generated, the electrons collide with molecules, creating chemically-active species known as radicals. Radicals, once produced, can replace the conventional chemical form of the catalyst during transesterification reactions, facilitating the separation of the biodiesel formed (ISTADI, 2006; ISTADI et al., 2009; KOGELSCHATZ, 2003).

The corona discharge plasma reactor technology offers advantages related to the production of biodiesel compared to conventional methods due to faster reaction times and the easy separation of the final product (ISTADI et al., 2009).

#### 4.3.1.2 Methodology

##### 4.3.1.2.1 *Raw material acquisition and preparation*

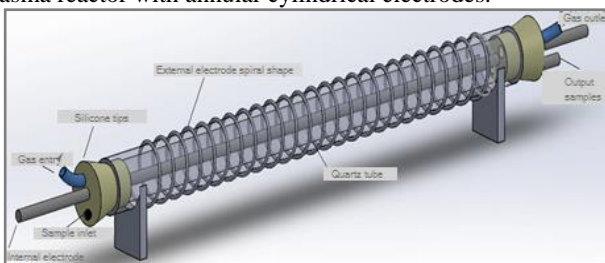
The raw material, waste frying oil originating from the food frying process, was purchased from local restaurants. The oils and fats initially underwent a pretreatment step with heating to 50°C and filtering for the removal of impurities.

Before starting the experiments to obtain biodiesel, the raw material was characterized by determining the acidity number by titration (AOAC n. 940.28, 2005) and the water content by using the Karl-Fischer method (ISO 12937, 2000). Saponification and peroxide values were determined by the AOAC official method 920.160 and 965.33, respectively. The AOAC official method 993.20 (Wijs method) was used to determine the Iodine values.

#### 4.3.1.2.2 Corona discharge reactor

The body of the reactor was comprised of a cylindrical quartz tube (300 x 110 mm), wrapped with a spiral of stainless steel 250 mm in length, which served as an electrode. A stainless steel screw (400 x 5 mm) in the center of the quartz tube was used to seal the exits and keep the second electrode (screw) in the center of the tube (Fig. 17).

**Fig. 17** Plasma reactor with annular cylindrical electrodes.

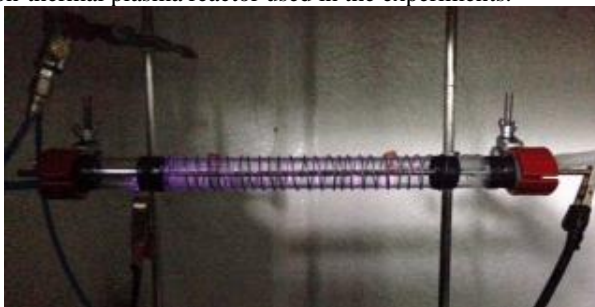


Source: Author.

The used frying oil with methanol and water was introduced into the reactor through an access positioned at the right side of the reactor cap, throughout the process was injected  $1 \text{ L}^{-1}\text{min}$  of argon into the reactor. The final product, methyl ester (biodiesel), is pulled across the reactor and a source of alternating current voltage of 17 kV is used to generate the plasma.

A photo of the system transporting the waste frying oil can be seen in Fig. 18 (note the violet fluorescence emitted by the plasma).

**Fig. 18** Non-thermal plasma reactor used in the experiments.



Source: Author.

#### 4.3.1.2.3 Pilot optimization

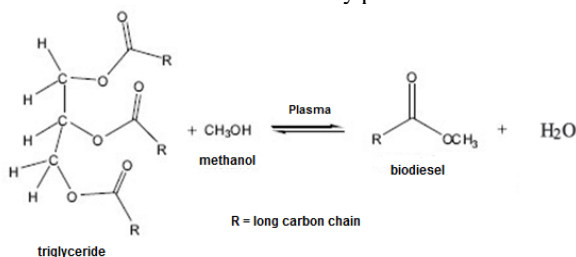
To establish the appropriate conditions for the pilot and obtain better oil to biodiesel conversion rates using the corona discharge plasma technology, tests were carried out varying the residence time of the sample in the reactor (15–120 min), and the sample quantity in the reactor (20 and 30 ml), keeping the molar fraction of methanol:oil equal to 6:1.

#### 4.3.1.2.4 Biodiesel production process

In the production of biodiesel using plasma technology, the transesterification reaction occurred inside the corona discharge plasma reactor after mixing the raw material with a short-chain alcohol (99.8% methanol, obtained from Audaz Brasil), gas argon ( $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). The corona discharge plasma reactor promoted the transesterification reaction, where the highly energetic plasma atmosphere promotes the formation of methyl esters in the absence of a chemical catalyst, thereby replacing chemical catalysis.

The transesterification reaction that may occur in the plasma process can be seen in Fig. 19.

**Fig. 19** Biodiesel transesterification reaction by plasma.



Source: DEBACHER, et al. (2015).

#### 4.3.1.2.5 Methyl esters (biodiesel) characterization

To characterize the biodiesel the following parameters were determined: peroxide and acid number according to AOCS (2005), color, appearance and miscibility in diesel oil, as recommended by the Brazilian Agency of Petroleum (ANP) and Resolution n. 45/2014 (BRAZIL, 2014). The composition of the biodiesel products were analyzed using a ThermoFinnigan Gas Chromatograph, model Trace GC Ultra, Milan, Italy, coupled to a Finnigan Polaris Q mass spectrometer with a capillary



column (RTX-5 MS 30 m x 0.25 mm and thickness of 0.25  $\mu\text{m}$ ), using helium as the carrier gas with a flow rate of 1.2  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . The analysis was performed in split mode. The temperature program used for the GC analysis was: 60°C, held for 5 min, increased at a heating rate of 6°C $\cdot\text{min}^{-1}$  to 300°C, held for 15 min. The total chromatographic analysis time was 60 min. The temperatures of the injector and the ion source were 280°C and 200°C, respectively. The transfer line was maintained at 250°C.

#### 4.3.1.3 Results and discussion

##### 4.3.1.3.1 Waste frying oil properties

The sample of waste frying oil used in the production of biodiesel through the cold plasma technology contained high concentrations of free fatty acids and high levels of peroxides, as shown in Table 16.

**Table 16** Properties of the waste frying oil used in the production of biodiesel through an innovative process of non-thermal plasma - corona discharge.

<i>Properties</i>	<i>Value</i>
<b>Acid value (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>2.16</b>
<b>Peroxide value (mEq.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>19.60</b>
<b>Moisture (%)</b>	<b>0.58</b>
<b>Saponification value (mgKOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>174.89</b>
<b>Iodine value (g iodine.100g sample<sup>-1</sup>)</b>	<b>106.03</b>
<b>Density at 20°C (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>0.9276</b>

Source: Author.

The peroxide value (19.60  $\text{mEq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) and the content of free fatty acids (2.16%) indicate that changes in the waste frying oil occurred during its use. These changes are expected for this type of oil, which is generally discarded since it is unfit for food preparation. Frying oil should not be used when the content of free fatty acids exceeds 0.9% (BRAZIL, 2004). Yuan et al. (2008) recommends that the content of free fatty acids for the production of ethyl and methyl esters (biodiesel) with alkaline chemical catalysis should be less than 2% and the oil must be pretreated in order to decrease the amount of acidity.

The saponification number is an indication of the relative amount of fatty acids of high and low molecular weight present in the oil composition. The iodine value is a measure of the amount of fats present and is expressed in terms of the number of centigrams of iodine absorbed per gram of sample (% of absorbed iodine). This value indicates the

amount of unsaturated fatty acids, such as linolenic acid ( $C_{18}H_{30}O_2$  – C18:3), linoleic acid ( $C_{18}H_{32}O_2$  – C18:2) and oleic ( $C_{18}H_{34}O_2$  – C18:1), present in the oil (SINGH and SINGH, 2010).

#### 4.3.1.3.2 Methyl ester (biodiesel) production

The operation variables were oil/methanol molar ratio (3:1 e 6:1), water concentration (0.0–1.0 wt%), and reaction time (15–120 min), and in all experiments the reactions were carried out in the absence of catalysts and the alcohol used was metanol (fixed parameters).

The reaction between the waste frying oil and methanol, assisted by corona discharge plasma, was monitored by thin-layer chromatography (TLC) and retention factor value of 0.8 verified the formation of methyl esters.

The best conditions were found to be an oil/methanol molar ratio of 6:1, ambient temperature (25°C) and reaction time of 110 min and 30 mL of sample and 1 ml of  $H_2O$ .

Table 17 shows the properties of the biodiesel obtained from the waste frying oil. The acid value indicates the content of free fatty acids in the biodiesel and the value obtained in this study was 0.43 mg KOH/g. The presence of free fatty acids can lead to corrosion and may be a symptom of water in the fuel (GERPEN, 2005).

**Table 17** Waste frying oil methyl ester - biodiesel properties.

<i>Properties</i>	<i>Value</i>
<b>Acid number (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>0.48</b>
<b>Peroxide value (m<sub>eq</sub>.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>9.60</b>
<b>Retention factor</b>	<b>0.82</b>
<b>Aspect</b>	<b>Clear and free of impurities</b>

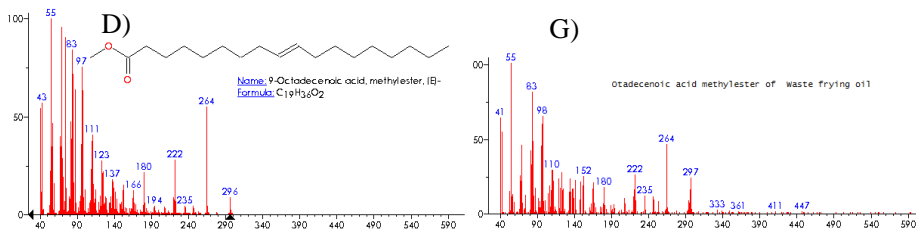
Source: Author.

The acid value of 0.48 mg KOH.g<sup>-1</sup> complies with the ANP Resolution n° 45 of 25/8/2014 which deals with the biodiesel specifications, with regard to marketing, certification and tax documents (Brazil, 2014).

#### 4.3.1.3.3 Identification of esters by chromatography (CG–FID and CG–MS)

The NIST (National Institute of Standards and Technology) library was used in the GC–MS to confirm whether the peaks matched with





The free fatty acids in the oils were transesterified using the non-thermal plasma technology. Fig. 20 shows the GC–FID (Fig. 20-A) and CG–MS chromatograms obtained for the waste frying oil methyl esters. The GC–MS analysis showed the three fatty acid components of the esters: octadecadienoic acid methyl ester (C18:2 – D9,12) (Fig. 20-E), octadecanoic acid methyl ester (C18:1– D9) (Fig. 20-F) and octadecenoic acid methyl ester (C18:0) (Fig. 20-G).

The nonexistence of specific papers in the literature on the application of plasma corona discharge to produce biodiesel hampers the description of the exact mechanism of plasma biodiesel forming reaction, but studies of possible reactions of the non-thermal plasma (DEBACHER et al., 2015) suggest that the high-energy atmosphere of plasma facilitates the breakage of the double bonds and hydroxyl groups, which leads to the conclusion that, besides the formation of the methylated esters, there is the formation of H<sub>2</sub>O present in a small percentage of methanol which does not react with triglyceride and appears with biodiesel formed in the end of the process (Fig. 19).

The addition of water molecules in biodiesel production processes with discharge leads to generation of H<sup>+</sup> and OH via dissociation, ionization and vibrational/rotational excitation of water molecules. In the reaction with organic compounds is generated three basic mechanisms of reaction, are hydrogen abstraction, the unsaturated electrophilic addition reaction and electron transfer (JIANG et al., 2014). In the case of compounds having aliphatic hydrocarbons such as waste cooking oil, the hydrogen abstraction is the primary mechanism for producing methylated esters and water. (JIANG et al., 2014).

#### 4.3.1.4 Conclusions

Based on the results of this study, it is possible to produce biodiesel from waste frying oil (saturated) using corona discharge plasma technology. Gas chromatography (GC–FID) was used to verify the

formation of methyl esters of fatty acids. Peaks corresponding to octadecadienoic acid methyl ester, octadecanoic acid methyl ester and octadecenoic acid methyl ester, from the biodiesel composition, were identified using GC–MS. A major advantage of this process is that the methyl ester can be obtained in the absence of chemical catalysts and without the formation of the co-product (glycerin).

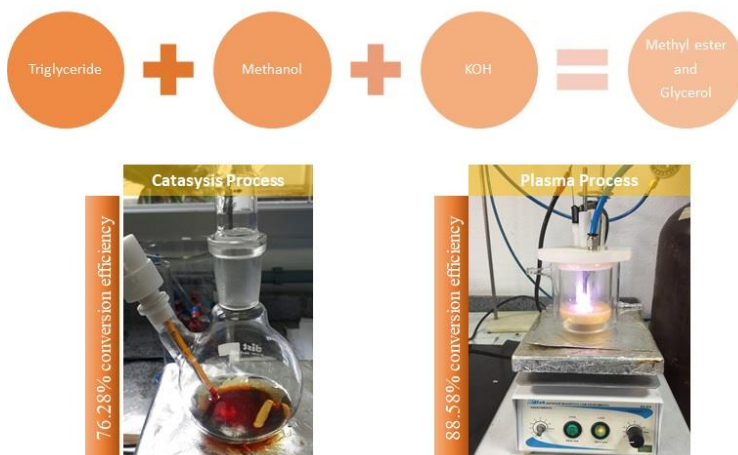
This study showed that corona discharge plasma is a promising technology, since it does not require a catalyst and the formation of a co-product does not occur. Thus, with the use of waste frying oil as a raw material and the application of the innovative technology of cold plasma an environmentally-friendly product.

### Acknowledgements

The authors acknowledge UNISUL, UFSC and financial support from Foundation for Research and Innovation of Santa Catarina State – FAPESC (Brazil).

### 4.3.2 Experimentos realizados no ‘Piloto 2’ - Catalytic process for biodiesel production using waste oil: Plasma technology process and chemical catalysis

#### Graphical Abstract



## Abstract

The use of residues, to produce biodiesel represents a new step towards sustainability, since it allows the generation of energy from potentially polluting waste. This article presents a new technology to produce biodiesel - plasma technology - and verify the conversion rates of the triglycerides into esters by plasma and catalysts processes, using the same sample parameters and laboratory conditions. For this, 32 ml of waste cooking oil, 6.4 ml of methanol and amounts of KOH, as catalyst, were used from 0.15 to 0.5 g, the chemical catalysis process being carried out for a period of up to 120 minutes, and the plasma production process was carried out in times of 15 and 30 min. The samples were characterized as acid value, density, saponification value, insensitive matters, peroxide, moisture content and esters conversion rate. It was observed that the best conversion rates of triglycerides into esters in the conventional catalytic process was in a time of 30 min, with 76.28% conversion efficiency, in the other hand, the plasma process obtained a conversion of 88.58% in 30 min of reaction. The major advantage of plasma process is the ease in the separation of the formed products, shorter reaction time, higher conversion rate and less amount of glycerin formed. Plasma technology showed a gain of approximately 14% in the ester conversion rate and 66% less in glycerin formed relative to conventional catalysis, leading to the conclusion that plasma technology is effective in the biodiesel production process with environmental advantages.

**Keywords:** Waste cooking oil. Methyl esters. Plasma. Catalyst process. Biodiesel.

### 4.3.2.1 Introduction

The search for new forms of energy to fulfill the increasing demand of fuel is always a defiance task. First stage research for biodiesel production employed common vegetable oils, as raw material, and performing a reaction known as transesterification (BRITO, 2013; LIMA, 2011). Afterward, research on used oils gained prominence in the scientific environment, as for recycle and circular economy considering environmental profits. Currently, these studies show excellent results in relation to the quality of the biodiesel obtained, as well as the positive environmental impact that these researches have brought to society (CANAKCI, 2007).

The use of residues oils for biodiesel production represents a new step towards sustainability; since it allows the generation of energy from

potentially polluting waste which is usually not properly discarded in the environment (YAN et al., 2012). Cetinkaya et al. (2005) have proved that the use of biodiesel originated from waste cooking oil can be recommended as an alternative to diesel mainly during the winter due to the low temperature of the gases resulting from the combustion.

These studies present distinct stages of technological advance in relation to the conventional chemical catalysis process. However, what is known about the production of biofuels is based on the conventional process, where the transesterification reaction occurs through chemical catalysis (MOECKE et al., 2016). Methyl transesterification in homogeneous alkaline medium is the most common biodiesel production process (RAMOS et al., 2011). Metal alkoxides are the most commonly used catalysts, which can be added directly to the reaction medium or produced in situ by the dissolution of potassium hydroxide in the alcohol used as a transesterification agent, where methanol is used in alcoholysis (RAMOS et al., 2011).

According to Ramos et al. (2011), the direct addition of metal alkoxides to the reaction medium is desirable because the reaction of the hydroxide ions with the alcohol generates alkoxide and water, and this hydrolyses fatty esters, thereby decreasing the yield of the alcohololysis. The alkoxide ions, added directly to the reaction medium or produced, make a nucleophilic attack on the carbonyl carbon of triacylglycerol, leading to the formation of a tetrahedral intermediate. This intermediate eliminates a methyl ester molecule and forms another alkoxide ion which will give rise to a diacylglycerol. However, the use of basic catalysis presents as an inconvenience the great sensitivity to the presence of water and free fatty acids, which, even at low levels, affect the yield of the reaction and leads to the formation of soap and gel (saponification), besides compromising the quality of the final product.

The production of biodiesel by plasma is a new process that has been studied by some researchers (ISTADI et al., 2009; HYUN et al., 2012; ISTADI et al., 2014) and it has presented superior results to the conventional technology, because it has advantages such as less reaction time, less amount of water in the production, ease in product separation, decrease of glycerine formation (CUBAS et al., 2016). The cold plasma process is formed by a partially ionized gas, in which the discharge is formed by the application of an intense electric field, which causes the formation of electronic self-propagation within the gas volume, once the ionized gas is generated, the electrons collide with the molecules, these high energy electrons present in the plasma generate free radicals, including reactive oxygen species (ROS) and ions (FRIDMAN, 2008).

According to Istadi et al. (ISTADI et al., 2009; ISTADI et al., 2014) plasma-generated biodiesel can release 10 times less particulate matter than that produced by conventional processes. The characteristics of biodiesel produced by plasma are better than conventional biodiesel, because it has lower viscosity, less impurities and low glycerol production (CUBAS et al., 2016).

In this article is presented two different biodiesel production processes which involves the use of chemical catalysis and plasma technology to convert waste cooking oil into esters. For this purpose, was verified the conversion rates of the triglycerides into esters by these two processes, using the same sample parameters and laboratory conditions, and was identified the main by-products formed and their quantities, to obtain a catalytic process type guideline.

#### 4.3.2.2 Methodology

##### 4.3.2.2.1 *Raw material Preparation*

The raw material used was waste cooking oil originated from the food frying process. It was purchase from local restaurants, in Palhoça, Santa Catarina/Brazil. The waste cooking oils initially underwent a pretreatment step with heating to 50°C and filtering for the removal of impurities. The raw material was characterized by determining the acidity number by titration (AOCS n. 940.28, 2005), moisture content by Karl-Fischer method (ISO 12937, 2000), saponification by the AOCS official method 920.160, insaponificable matter by Ca 6a-40 and density by Cc 10a-25.

A quantity of 32 ml of waste cooking oil was heated until boiling for removal of water. It was added 0.15, 0.25 and 0.5 g of basic catalyst (KOH) dissolved in 6.4 ml of alcohol (methanol) – catalytic mixture, using a molar ratio of 6:1. The raw material was used in two different technologies: plasma process and chemical catalysis, in times to 15, 30 and 120 minutes.

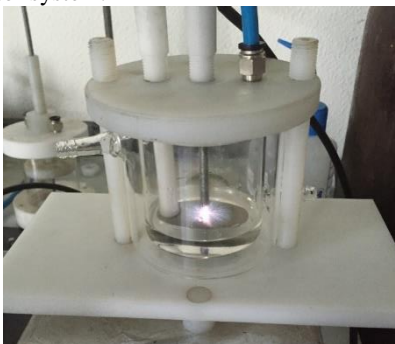
##### 4.3.2.2.2 *Plasma Reactor*

The plasma reactor is cylindrical of the hybrid type gas-liquid at atmospheric pressure, the geometry used of the metallic electrodes was tip-plane. The internal and external surfaces of the reactor were constructed in borosilicate with a cooling jacket to keep the temperature of the solution constant during the experiments. A high voltage (max.  $\pm$



17 kV) and current 30 mA was used to generate the plasma in a space between two electrodes of, approximately, 3 cm (Fig. 21).

**Fig. 21** Plasma reactor system.



#### 4.3.2.2.3 Biodiesel production process using plasma technology

The oil-alcohol sample (6:1) was introduced into the reactor, under mechanical stirring (2.0 rpm) and temperature (60°C) and gas argon flow (3L.min<sup>-1</sup>), until complete conversion to esters, through the transesterification reaction, while a voltage of 7.7kV was performing.

Variations in the amount of catalyst and periods of exposure of the sample to the plasma technology were used according to Table 18.

**Table 18** Variations in the amounts of catalyst and time used in the samples in plasma technology process.

Samples	Reaction time (min)	Catalyst added (g)
1	15	0.25
2	15	0.5
3	30	0.15
4	30	0.25
5	30	0.5

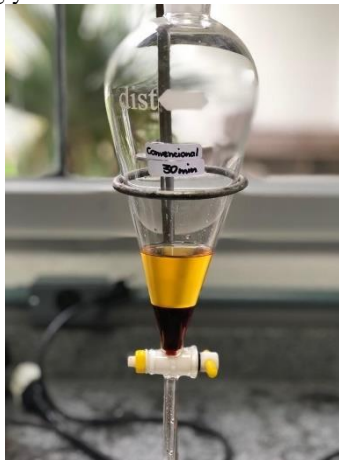
After exposing the sample to plasma technology in times of 15 and 30 min, formation of biodiesel and glycerin was present. After that, it was proceeded to clean up biodiesel samples.

#### 4.3.2.2.4 *Biodiesel production process using chemical catalysis process*

Waste cooking oil was lead to its boiling point to remove water content. After cooling, it was filtered and transferred to the biodiesel reactor. The conventional biodiesel production process was used, from the reaction of transesterification through the chemical catalysis, with addition of basic catalyst (KOH), in times of reaction of 30 and 120 minutes. The transesterification reaction of a triglyceride with methanol was carried out with 32 ml of waste cooking oil and 0.5 g of basic catalyst (KOH) dissolved in 6.4 ml of alcohol (methanol) in a molar ratio of 6:1. The oil and catalytic mixture remained in the reactor under mechanical agitation and temperature at 50°C until complete conversion into methyl esters, where about 11.5 liters of water were consumed in the condensation reactor.

The transesterification reaction generates a two phases product, which were separated by decantation and centrifugation (Fig. 22). The heavier phase of this product is composed of crude glycerin and the less dense phase consists of a mixture of methyl esters. This separation is an important step in the production of biodiesel. Glycerol in its pure form is seen as a byproduct of the reaction, but to maintain the competitiveness of the cost of production, the removal and resale of glycerol is essential.

**Fig. 22** Biodiesel and glycerol formed.



After the production process, the products formed - biodiesel and glycerol - remained under decantation for 12 hours. After separation, the

biodiesel was washed by a three-times washing process to remove excess water, and catalyst. Complete settling took 15 h. After settling was complete, water was added at the rate of 5.5% by volume of the methyl ester of oil and then stirred for 5 min, and the glycerine was settle again.

#### 4.3.2.2.5 *Methyl esters (biodiesel) characterization*

To characterize the biodiesel the following parameters were determined: peroxide and acid number according to AOCS (2005) and saponifiable determined by AOCS Cd 3-25, as recommended by the Brazilian Agency of Petroleum (ANP) and Resolution n. 45/2014 (BRASIL, 2014). The composition of the biodiesel products was analyzed using a ThermoFinnigan Gas Chromatograph, model Trace GC Ultra, Milan, coupled to a Finnigan Polaris Q mass spectrometer with a capillary column (RTX-5 MS 30 m x 0.25 mm and thickness of 0.25  $\mu\text{m}$ ), using helium as the carrier gas with a flow rate of 1.2  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . The temperature program used for the GC analysis was: 60°C, held for 5 min, increased at a heating rate of 6  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  to 300  $^{\circ}\text{C}$ , held for 15 min. The total chromatographic analysis time was 60 min. The temperatures of the injector and the ion source were 280°C and 200°C, respectively.

The methyl ester pattern was performed on the Shimadzu Co GC-2010AF gas chromatograph equipped with a FAMEWAX (30 m x 0.25 mm x 0.1  $\mu\text{m}$ ) capillary column with flame ionization detector. The injector and detector temperatures were maintained at 250°C. After injection (1  $\mu\text{L}$ , split 80:1) the column temperature was maintained at 150°C for 1 min, then increased to 240°C at 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Retention times were used to identify fatty acids, although fatty acids were expressed as a percentage of total fatty acids present in the standard.

The determination of methyl esters was performed according to the EN 14103 (2003) using a Shimadzu GC-2010AF gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) and a capillary column (RTX- 5, 60 m long x 0.25 mm ID x 0.25  $\mu\text{m}$  thick). The injector and detector temperatures were set at 310 and 305°C, respectively. The initial temperature of the column was 160°C for 0.50 min. The injection volume was 1  $\mu\text{L}$ . The identification of fatty acid methyl esters was based on the Supelco 37 Component FAME Mix fatty acid pattern. Methyl heptadecanoate (C 17:0) was used as an internal standard. The standard EN 14103 (2003) was used to calculate the conversion of the reactions, using the total area of the peaks obtained by gas chromatography, the area of the internal standard and the molecular weight of the oil and the esters, according to (Equation 5).

$$\% \acute{E}ster = \frac{\varepsilon A - AC_{17IS}}{AC_{17IS}} + \frac{CE_1 * VE_1}{m} * 100$$

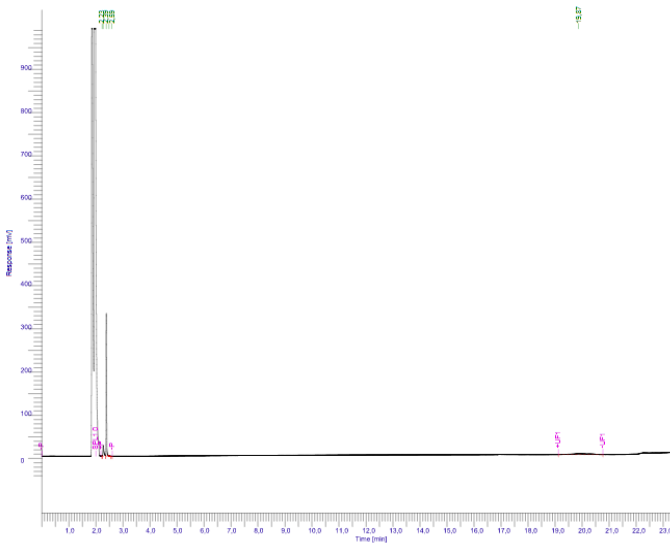
(Equation 5)

### 4.3.2.3 Results and Discussion

#### 4.3.2.3.1 Waste cooking oil properties

The sample of waste oil used in the production of biodiesel through the cold plasma technology comes from a blend of vegetable oils used in high concentrations of free fatty acids, as shown in Fig. 23 and Table 19.

**Fig. 23** Waste cooking oil chromatogram.



Source: CENTEC – Technology Center/Environmental Solutions Laboratory (UNISUL).

Table 19 presents the main characteristics of frying oil.

**Table 19** Physical properties of the waste cooking oil used in the production of biodiesel.

Properties	Value
Acid value (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	1.97 ± 0.15
Density (g.cm <sup>-3</sup> )	0.379 ± 0.033
Saponification value (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	129.02 ± 3.83
Insaponible matters (%)	0.0039 ± 0.16
Peroxide (meq.kg <sup>-1</sup> )	34.502 ± 0.015
Moisture content (g.kg <sup>-1</sup> )	0.914 ± 0.071

In the waste cooking oil, this higher value can be explained by the free fatty acids content from the hydrolysis of the triglycerides during the frying process, facilitated by the presence of water in the foods and by the elevated temperature. The density is directly linked to the molecular structure of the chemical component, and the longer the carbon chain in the alkyl chain, the greater the density; however, this value will decrease as the number of unsaturations present in the molecule increases (VOLZ et al., 2000; ISLAM and BEG, 2004; MELO, 2014).

The saponification number is inversely proportional to the average molecular weight of the fatty acids present in the glycerides, and the lower the molecular weight of the fatty acid, the higher the saponification index. However, the unsaponifiable matter represents the components that are not triglycerides, that is, what is not oil and, therefore, cannot be transformed into biodiesel. Thus, high levels of unsaponifiables suggest a low ester content in the final product, which depletes biodiesel, causing damage to combustion engines.

The peroxide content is an indication of the deterioration of the oil samples. The rate of hydroperoxide formation exceeds its rate of decomposition during the initial stage of oxidation, and this reverts to later stages. Therefore, the peroxide index is an indicator of the initial stage of oxidative changes (FARHOOSH et al., 2009). Thus, the higher the initial peroxide value of the oil, the greater the fragility of the sample to the oxidation reactions (WHITE et al., 2000).

Moisture represents one of the most important control parameters for oils, fats and oilseeds, since it is known that the stability of these foods decreases with increasing moisture content (KAJISER et al., 2000). It is reported that high rates of acidity and humidity can reduce the yield of the reaction and that the acceptable values to produce biodiesel are 3.0 mgKOH.g<sup>-1</sup> water content less than 5000g.kg<sup>-1</sup> (CAVALCANTI et al., 2009; NAZ et al., 2004; CANAKCI and GERPEN, 2001).

#### 4.3.2.3.2 Biodiesel production using plasma technology

The operation variables were waste oil/methanol molar ratio (6:1), 15 and 30 minutes of reaction time, and 0.15 to 0.5 g of basic catalyst (KOH). The reaction between the waste frying oil and methanol, assisted by plasma, was monitored by thin-layer chromatography (TLC). Table 20 shows the quantity of biodiesel and glycerol formed and the conversion rates of each sample produced.

**Table 20** Conversion of waste cooking oil samples into methyl esters.

<b>Samples</b>	<b>Reaction time (min)</b>	<b>Catalyst added (g)</b>	<b>Biodiesel formed (ml)</b>	<b>Glycerol formed (ml)</b>	<b>Conversion rate (%)</b>
1	15	0.25	28	2.7	64.63
2	15	0.5	30	4.2	76.48
3	30	0.15	26	2.0	25.00
4	30	0.25	29	2.0	54.23
5	30	0.5	22	2.4	88.58

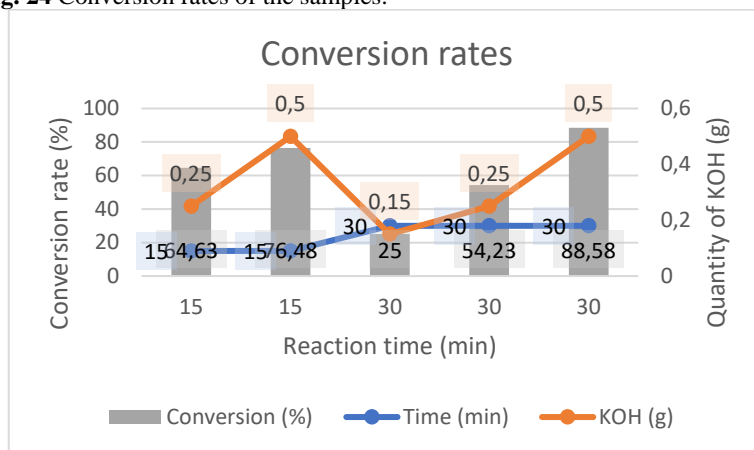
According to Table 20, it's perceptible that longer reaction times, in general, provide smaller amounts of glycerin formed and higher yield of biodiesel, while the reaction time of 15 minutes presents lower yield rates, proportionally higher amounts of glycerin formed; possibly due to the time of exposure to plasma technology, and consequent degradation of the triglycerides into esters. It is also observed that the amount of catalyst used is proportional to the amount of glycerin formed. Moreover, samples with lower catalyst additions (KOH) present low conversion rates into methyl esters.

Regarding time, variations were found ranging from 54.23 to 64.63%, and 76.48 to 88.58% in the conversion rates, using the same amount of catalyst at different times (Fig. 24). Furthermore, when using 0.25g of KOH decrease of 16.09% in the conversion to esters is observed, increasing the reaction time from 15 to 30 min. However, with a higher amount of catalyst - 0.5g KOH - there is an increase of 13.66%, increasing the time from 15 to 30 min.

It is considered the fact that the plasma inserts a large amount of energy in the system and that the oil used is waste cooking oil that has instaurations, secondary reactions such as chain breakage or even the saponification of the fatty acids with the catalyst may have happened. This oscillation can also be attributed to the fact that transesterification is

a reversible reaction and that its behavior and its constants in a plasma reactor are unknown. Thus, the oscillation in the conversions, although within a good range of general conversions, is a factor to be investigated in kinetic studies considering also the structure of the fatty acid to be transesterified.

**Fig. 24** Conversion rates of the samples.



Source: Authors, 2018.

According to Table 20 and Fig. 24, the sample that presented the highest conversion percentage into methyl ester was sample 5 which had an exposure to the plasma reactor for 30 min and an addition of 0.5 g of catalyst (KOH) resulting in an ester conversion rate of 88.58%. This sample was characterized for acid value, peroxide and saponification value (Table 21).

**Table 21** Physical properties of the methyl esters produced using plasma technology.

Properties	Value	Standard Limit	Standard
Acid value (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	0,378	Max. 0.5	ASTM-D-6751; EN-14214; IS-15607; ANP 45/2014
Peroxide value (meq.kg <sup>-1</sup> )	19.95	--	--
Saponification value (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	177.04	--	--

The acid value of  $0.378 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  complies with the ANP Resolution n° 45 (BRASIL, 2014) which deals with biodiesel specifications, regarding marketing, certification and tax documents. The acidity in the biodiesel produced by the plasma technology had a reduction of 80.8% in comparison with the waste cooking oil used, facilitating the use of the biodiesel produced in engines, because it does not present potential to the corrosion.

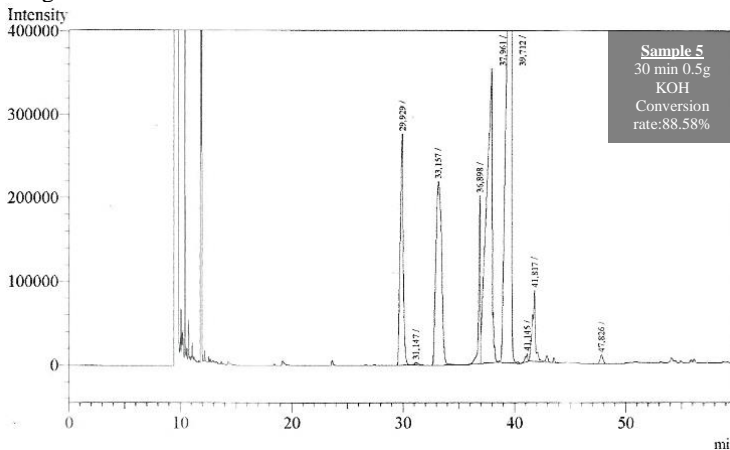
According to Ramalho and Jorge (2006), it is probable that the main free radical generating is the decomposition of hydroperoxides (ROOH), formed from the reaction of the liquid molecule with oxygen in the presence of catalysts. In this way, the plasma technology uses the potential difference between two electrodes propagated through an ionizing energy, which acts as a catalyst, initiating the self-propagation of free radicals. Thus, it is observed that there was a reduction of 42.18% in the peroxide index in biodiesel produced by plasma, which leads to the conclusion that the plasma acts as a catalyst for the reaction and encourages the propagation of free radicals, which assist in the transesterification reaction. Since free radicals are formed, oxygen consumption will be faster because the peroxides are formed and will act as propagators of the reaction, so the higher the stability of the compound, the longer the oxidative induction time (RAMALHO and JORGE, 2006).

The saponification value increased by 37.22% in the biodiesel sample produced by plasma technology. According to Silva (2011b), saponification is a problem in obtaining biodiesel, since it implies a greater emulsification between the esters and the glycerol, being able to disturb in the phase separation or even occurring loss of the esters at the time of the separation of the glycerol with the biofuel.

The NIST (National Institute of Standards and Technology) library was used in the GC-MS to confirm whether the peaks matched with known standards (considering both the retention times and structural details) and, additionally, to identify novel peaks in our samples using the highest probability methods. Fig. 25 shows the CG-MS chromatograms obtained for the waste frying oil methyl esters that present the best conversion rates, others were on Supplementary data material (Appendix C).



**Fig. 25.** Biodiesel samples chromatogram – plasma technology – Sample 5 – 30 min 0.5g KOH.



Source: CENTEC – Technology Center / Environmental Solutions Laboratory (UNISUL).

It is possible to observe the elution of the methyl esters produced being the order of elution from the least molecular weight to the highest molecular weight. In the case of two similar esters such as oleate and ethyl linoleate the elution occurs almost simultaneously. Thus, palmitate peaks (C16:0), linoleate (C18:2), oleate (C18:1), heptadecanoate (C17:0) (internal standard) and ethyl (C18) ethyl stearate (C18:0) in proportions according to the natural abundance in the oil according to their fatty acid profile. There are also a few minor peaks referring to these methyl components produced from primary fatty acids, but which represent only traces in the main composition of the biodiesel produced.

According to Istadi et al. (2009), using plasma technology to produce biodiesel provides the interference of the electrochemical reaction at carbon-carbon (C-C) bonds, while chemical catalysis presents carbon-oxygen (C-O) bond breakage processes. High electrochemical energy attacks the double bonds of unsaturated triglycerides through oxygenation. Oxygen molecules can be supplied by methanol during the reaction, where they replace each C-C double bond by a saturated molecule containing higher thermal stability (ISTADI et al., 2014).

The production of biodiesel through plasma has been explored recently, and therefore it lacks research publications. Istadi et al. (2009) conclude that biodiesel obtaining is possible by replacing chemical catalysis with plasma technology, bringing out a maximum conversion

rate of 36%. Authors used DC high voltage source (400 - 1200 kV) and the plasma reactor in times to 2.9 to 17.1 min. They also realized that the determining factor is the applied voltage, and the higher the voltage applied, the higher the conversion rate to esters. This fact shows that the energetically activated electrons predominate in the reactions, however, the reaction should be controlled to regulate the energetic power to prevent the excess of breaks in the chemical bonds of the methylated esters, recommending using a shorter time of exposure to the plasma and higher voltage.

Hyun, Mok and Jang (2012) applied plasma technology with the addition of basic catalyst (KOH), obtaining a conversion rate of 95% with 5 min reaction using camelina oil, and 98% conversion rate in 15 minutes using rapeseed oil. Authors diversified some parameters, such as molar ratio of 3:1, 5:1 and 8:1, content of catalyst KOH of 0.4, 0.6 and 0.8 wt% and applied voltage of 18, 23 and 28 kV. Regarding the voltages, the authors noted that the optimum voltage is 23 kV, where there was a conversion of 98% in esters in 15 min, and the voltage equal to 28 kV did not result in significant increases in the conversion to esters. The authors realized that the higher the molar ratio, the more methoxide ions are formed by the attraction of electrons activated in methanol, obtaining a conversion of 98% in a molar ratio of 5:1 in 15 min. similar conditions also apply for catalyst content, the best result being a ratio of 0.6 wt% KOH in 15 min. The authors also concluded that a temperature of 28°C is less efficient than the process carried out at a temperature of 65°C.

Istadi et al. (2014) studied the synthesis of biodiesel from palm oil using electrocatalysis through plasma technology in a dielectric barrier discharge reactor to verify possible mechanisms of the reaction pathways during the plasma electrocatalysis process. The reactor used had a continuous electric current of 15 kV; a 6:1 molar ratio was performed, varying some parameters: a) 6kV, 8kV and 10 kV, with an electrode gap of 1.5 cm and reaction time of 120 seconds; b) Increasing gap between the electrodes to 1.5, 2.5 and 3.5 cm, and maintained the molar ratio of 6:1, 10 kV and a reaction time of 120 seconds. The best result reached by the authors was a conversion rate of 75.65% in 120 seconds, and it is recommended by authors that a shorter exposure time of the samples be established to the plasma, but, using a high voltage and low current.

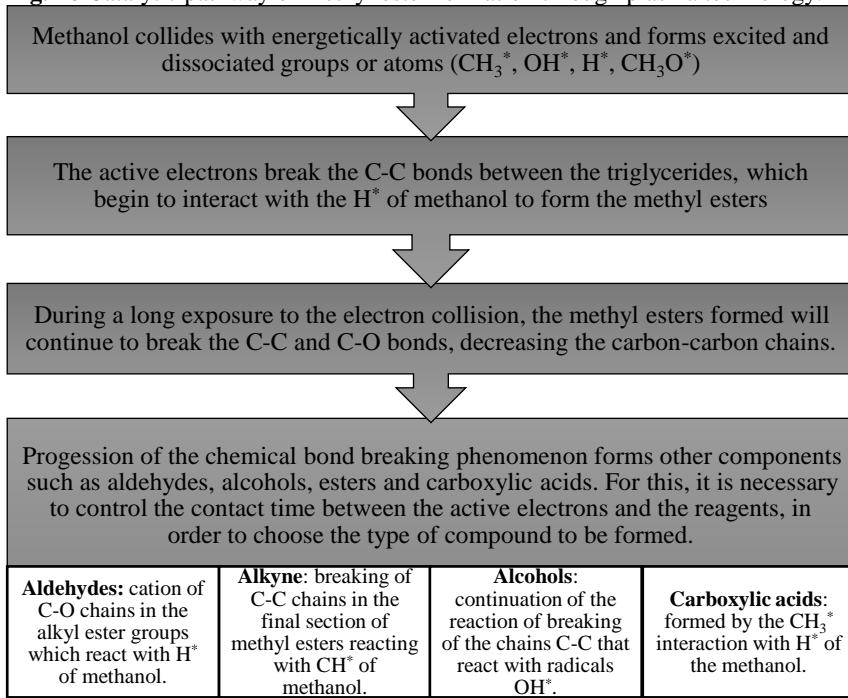
The authors (ISTADI et al., 2014) observed that initially the energetically charged electrons collide with the sample molecules providing excitation, dissociation and/or ionization reactions, forming stable atoms and compounds. When the electric current is high enough to initiate the bond breaks, a large amount of microdischarges begin, causing

these active atoms and metastable compounds to collide with the molecules of the reactants. This collision may result in the formation of various chemicals, such as methyl esters, aldehydes, alkynes, alcohols, esters and carboxylic acids.

Istadi et al. (2014) pointed out that electrons energized by high voltage electrodes have an internal energy of 1 to 10 eV, depending on the energy of the chemical bond; C-C have 3.6 eV; C-O 3.7 eV; C-H 4.3 eV; H-H 4.5 eV; O-CO 4.8 eV; C=C 6.3 eV; C=O 7.7 eV and  $C\equiv C$  8.7 eV. Therefore, electrons energy must be higher than the energy of the chemical bonds to certify breaking covalent bonds. However, this mechanism is not easily controlled as in the systems of production of chemical catalysis, since the covalent connections of low energy are easier to be broken than those that have high energy.

According to Istadi et al. (2014) the route of the chemical reactions is based as shown in Fig. 26.

**Fig. 26** Catalytic pathway of methyl ester formation through plasma technology.



Source: Adapted from Istadi et al. (2014).

Cubas et al. (2016) used a pilot plasma reactor to produce biodiesel as a substitute for chemical catalysts. For this, a 17 kV corona discharge plasma reactor with argon injection of 1L min<sup>-1</sup> was used, in times of 15 to 120 minutes. The amount of sample submitted to the plasma reactor was 20 and 30 ml, with molar ratio of oil and methanol of 3:1 and 6:1, water concentration up to 1%, without addition of chemical catalysts. The best result obtained by the authors was in a molar ratio of 6:1, with 30 ml of sample and 1 ml of water, in a time of 110 minutes. Some advantages of biodiesel production were highlighted by means of plasma technology, such as the shortest reaction time, the ease of separation of products and the absence of by-products.

Abdul-Majeed, Thani and Al-Sabahi (2016) used a non-thermal plasma generator flying jet to treat frying oil samples prior to the transesterification process through chemical catalysis. Three different sample types were analyzed: Sample 1 - transesterification catalysis using 0.8wt% NaOH; Sample 2 - plasma treatment on the sample and transesterification catalysis using 0.8 wt% NaOH; Sample 3 - no catalyst addition and transesterification reaction occurred just using plasma reactor in 40, 60, 80 and 100 min, 30-90 W, 1.5 and 2.5 kV and 30 kHz, in an argon flow rate at 100 ml.min<sup>-1</sup>. The authors obtained conversion rates of 93.2% for Sample 1, 95.4% for Sample 2 and 72.3% for Sample 3, showing that pretreatment of the frying oil with plasma results in better results, and that the plasma acting as a catalyst does not have the same efficiency as the chemical catalyst. However, they pointed out that glycerin formation was lower in Sample 3 (less than 5%), while Samples 1 and 2 obtained by-product formation of 20 and 30%, respectively.

The authors (ABDUL-MAJEED, THANI and AL-SABAHI, 2016) also report that the divergencies between the Sample 1 and 2 is based in the difference of the alkyl group in the oil, the first stage being the deprotonation of the alcohol by the basic catalyst and formation of methoxide (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>), causing the methoxide presents particles with negative charges, and some elements of the triglycerides present positive charges. In the second stage there was attraction between positive and negative charges through electromagnetic forces, especially positively charged hydrogen atoms attracting negatively charged oxygen atoms in fatty acids and forming glycerin, while methylated esters are formed as main products. Sample 3 provided the plasma actuation as a catalyst, where the energetically activated electrons attacked the methanol, exciting OH, leading to methoxide formation, which initiated the transesterification process. Authors emphasize that there are many

radicals with plasma activation: OH, NO, NO<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, and their presence stands for plasma as a high-performance catalysis agent.

Outcomes from this study are satisfactory when brought into comparison with previous studies; higher conversion rates were found than those obtained by Istadi et al. (2009) and Istadi et al. (2014), at about 59% and 14%, respectively. Huyn, Mok and Jang (2012) presented conversion rates higher than those presented in this research. However, no waste cooking oil was used as feedstock and the voltage used was 23 kV in a molar ratio of 5:1 and 0.6 wt% of KOH.

#### 4.3.2.3.3 Biodiesel production using chemical catalysis process

The process of chemical catalysis of waste cooking oil into biodiesel using basic catalyst are resumed in Table 22. Only with respect to the sample conversion rate, the sample with the shortest reaction time performed 23.15% yield, higher than the sample with 120 min of reaction.

**Table 22** Conversion of waste cooking oil samples into methyl esters – chemical catalysis process.

Sample s	Reaction time (min)	Catalyst added (g)	Biodiesel formed (ml)	Glycerol formed (ml)	Conversion rate (%)
1	30	0.5	29.5	6.0	<b>76.28</b>
2	120	0.5	29.0	7.0	<b>58.62</b>

Base-catalyzed transesterification is a faster reaction because the methoxide anion is nucleophile far more powerful than methanol, which facilitates the attack on the triglyceride ester group, resulting in faster biodiesel formation. Catalyst employment may lead to the possibility of parallel reactions by generating byproducts, and therefore reducing the selectivity of the desired reaction. This is undesirable in chemical processes, because byproducts imply in further purification steps, and thus decrease the process yield and increase the cost of the product (RINALDI et al., 2007). Sahoo et al. (2007) pointed out that ester formation increased from 72.7% to 95.0% when there was an increase in the catalyst from 1 to 5%, and the ester conversion rate increased from 87.8% to 95.5% when there was an increase in reaction time from 48 to 96 hours.

Thus, the transesterification of triglycerides does not occur in a single step; in general, triglycerides rapidly turn into diglycerides and

monoglycerides. However, conversion of the monoglyceride to methyl or ethyl ester constitutes a slow reaction step. Kapil et al. (2011) state that initially the surface of the catalyst is composed of empty sites, which are converted into adsorbed methanol. The reaction of methanol with a high concentration of triglycerides is rapid. Thus, most of the adsorbed methanol is converted to adsorbed diglyceride, while a fraction of the adsorbed diglyceride is subsequently converted to adsorbed monoglyceride and finally to glycerol over the reaction time of approximately 180 min.

Table 22 illustrates the instability of the transesterification reaction. It is observed that for an equal amount of catalyst used, a higher formation of glycerin occurs with longer reaction time. Therefore, lower ester yield is achieved. Moreover, it is observed that the transesterification reaction occurs rapidly in the initial minutes, with stabilization and/or losses in the times after reaching its degradation limit.

Highest conversion rate (76.28%) was characterized by acid value, peroxide value, saponifications value and mono, di and triglyceride (Table 23).

**Table 23** Physical properties of the methyl esters produced using catalysis process.

Properties	Value	Standard Limit	Standard
Acid value (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	0,378	Max. 0.5	ASTM-D-6751; EN-14214; IS- 15607; ANP 45/2014
Peroxide value (meq.kg <sup>-1</sup> )	17.96	--	--
Saponification value (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	172.01	--	--

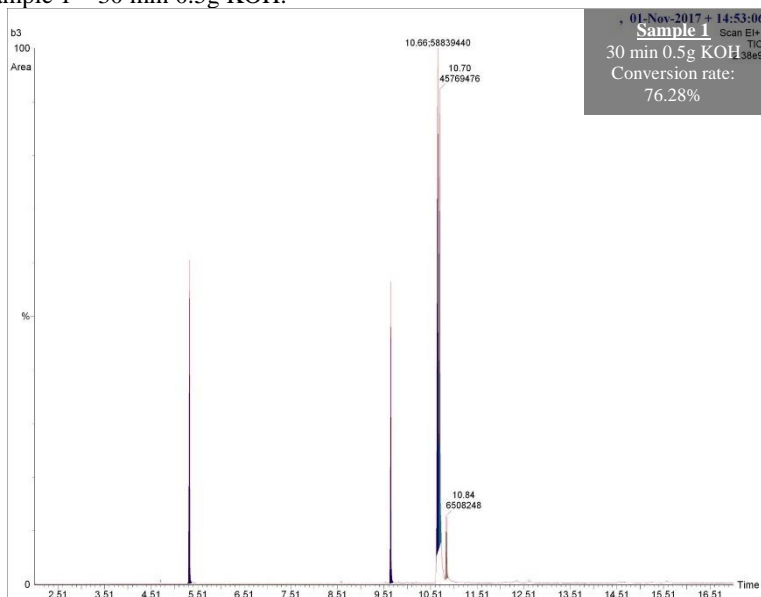
The basic catalysis process resulted in 80,8% reduction of the acid value and 47,94% of peroxide, when comparing biodiesel with the raw material. As observed, peroxide acts as a propagator of the reaction, therefore, the greater the stability of the compound, the longer the oxidative induction time. The reduction of the peroxide index can be related to the oil temperature - which is around 60°C at the beginning of the production process - which encourages the production of hydroperoxides (ROOH), because of hydroxides decomposition.

According to Fattah et al. (2014) description, the peroxide value a limit and then they are reduced into secondary oxidation products, carboxylic compounds. These secondary compounds are degraded in aldehydes, ketones and carboxylic acids; which are undesirable compounds. Sorate and Bhale (2015) state that the degradation compounds can damage the fuel supply system, filter clogging and injector nozzle, as well as aggravate corrosion problems and stimulate motion components melting.

The saponification value of 172,01 mg KOH.g<sup>-1</sup> represents a 33.32% increase in the biodiesel sample produced through chemical catalysis. This percentage may influence the loss of biodiesel yield. However, according to Rocha Júnior (2013), the negative effects of the presence of soaps in the reaction mixture can be minimized depending on the metal cation that is associated to the catalyst.

According to Fig. 27 the peaks of palmitate (C16:0), linoleate (C18:2), oleate (C18:1), heptadecanoate (C17:0) (internal standard) and ethyl stearate (C18:0) appear in proportions according to the natural abundance in the oil and there are smaller peaks that represent traces in the main composition of the biodiesel produced (Appendix D).

**Fig. 27** Biodiesel samples chromatograms – chemical catalysis process – Sample 1 – 30 min 0.5g KOH.



Source: CENTEC – Technology Center / Environmental Solutions Laboratory (UNISUL).

#### 4.3.2.3.4 Possible uses for biodiesel

The use of waste cooking oils for biodiesel production is promising, mainly considering its low cost. However, waste cooking oils present high levels of oxidized compounds affecting directly the oxidative stability of the biofuel produced. The most common problems with fuel quality are (1) the biodiesel may contain some "unconverted" vegetable oil (incomplete processing), (2) traces of chemicals from the making of the biodiesel (e.g., methanol, lye) can remain in the biodiesel, (3) products of the reaction (e.g., glycerin, soaps) may not be completely removed from the biodiesel, (4) excess of water content which was used to "wash" the fuel, and (5) the fuel can polymerize/oxidize due to long-term storage or exposure to moderate to high temperatures (CIOLKOSZ, 2018).

Therefore, the low quality of biodiesel can influence the operability of the vehicle, mainly due to the increase of the damage in fuel pumps and injectors (ALMEIDA, 2018). Other mechanical problems associated with the degraded mixture are filter clogging, piston ring rupture, fuel pump damage, corrosion of metal parts due to the presence of water and acids formed in the oxidation process (ALMEIDA, 2018).

It is important to consider other applications for biodiesel whenever its quality do not accomplish ASTM and EN 14103 (96.5% of ester content) parameters. Therefore, further to transportation, biodiesel can be used in other sectors such as electric power generation in stationary engines and in navigations (MOECKE et al., 2016) that use low quality oil on boats.

An alternative that has proven to be a great worldwide trend is distributed generation, through the construction of small generation power plants in locations close to urban centers, without the need to build large transmission lines, which reduces costs and energy losses. In the other hand, small or medium-sized generating units distributed or not along the interconnected electrical system, may also supply electricity to isolated communities. A diesel engine that is used in an automotive vehicle can be coupled to an electricity generator. The burning of the fuel in the engine produces the mechanical energy that will be transmitted to the generator and converted into electrical energy, which is denominated as motor-generator groups.

#### 4.3.2.4 Conclusions

It was observed that the best conversion rates of triglycerides to esters in the conventional catalytic process was in a time of 30 min, with



76.28% yield. Regarding the plasma process, it was obtained a conversion of 88.58% in 30 min of reaction. The major advantage of plasma process is the ease in the separation of the formed products, shorter reaction time, higher conversion rate and less amount of glycerin formed. Plasma technology demonstrated an approximately gain of 14% in the ester conversion rate and 66% less glycerin formed when compared to conventional catalysis in similar conditions of production; which leads to the conclusion that plasma technology is effective in the biodiesel production process presenting also advantages in environmental concerns.

Based on the results of this study, main contributions of plasma technology to biodiesel production were the attack on methanol, excitation of the OH group, formation of methoxide ions, and the production of methylated esters with a low amount of by-product. In addition, it has been observed that the biodiesel produced can be used for power generation and it can be used in engines which may accept lower quality fuel.

According to the Brazilian National Institute of Energy Efficiency (INEE, 2004), the use of distributed generation is justifiable, with several advantages, among them, the reduction of expenses in the construction of new power stations and transmission lines and the reduction of transmission losses. The losses in transmission and distribution represent about 9.7%, 3% in transmission and 6.7% in energy distribution.

Thus, with the use of waste cooking oil as a raw material and the application of the innovative technology of cold plasma it was possible to produce an environmentally and socially-friendly product. Biodiesel produced by plasma presents environmental advantages and potential use to improve human-being quality of life as for energy generation, especially in small, remote and difficult access communities.

### **Acknowledgements**

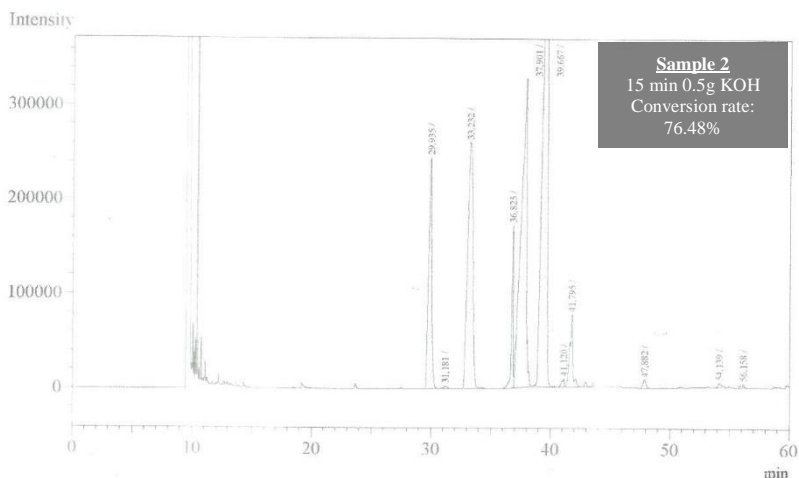
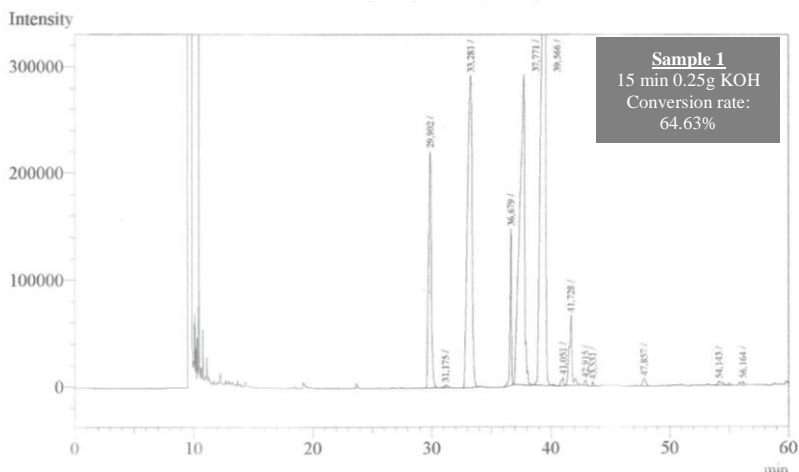
The authors acknowledge UNISUL, UFSC and financial support from Foundation for Research and Innovation of Santa Catarina State - FAPESC 3896/2013 (Brazil).

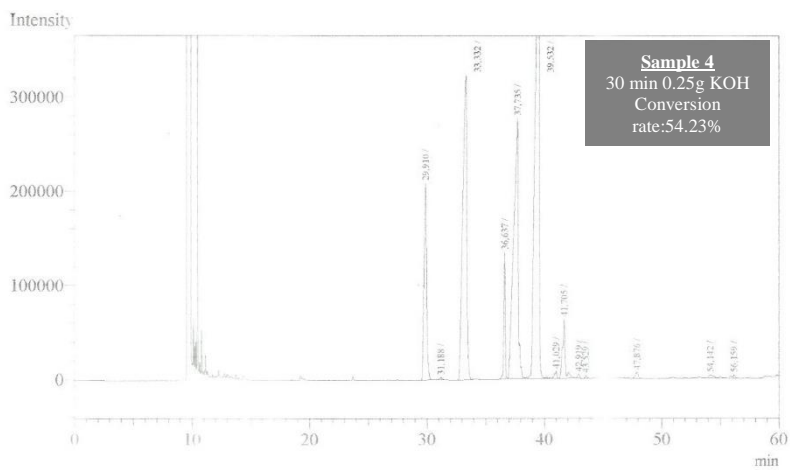
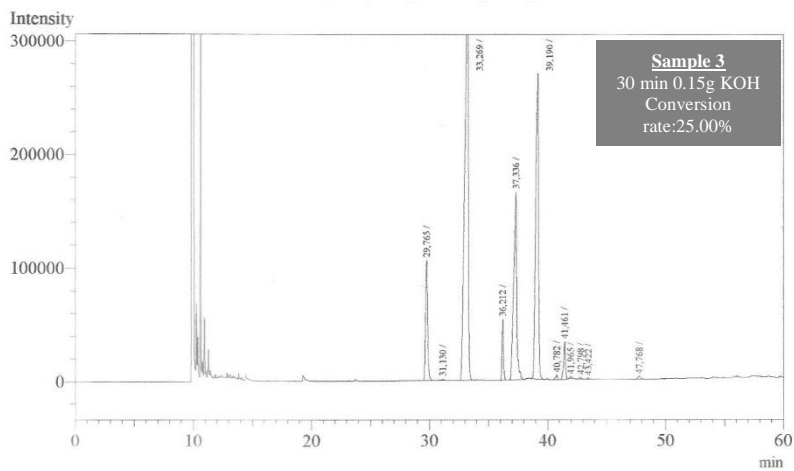


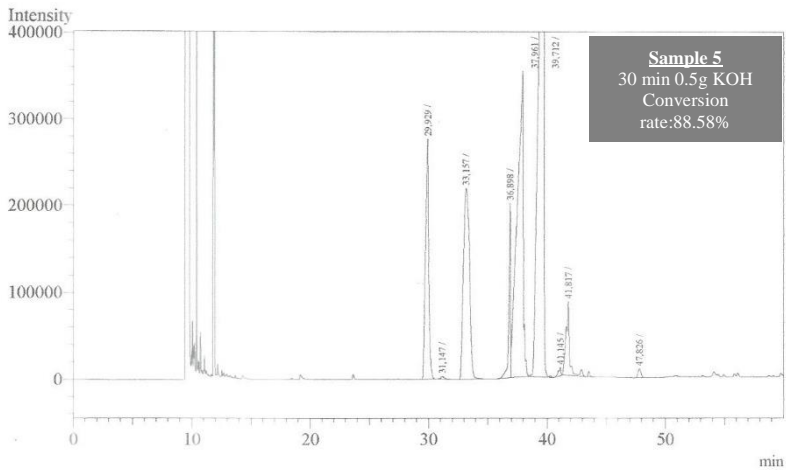
## APPENDIX D

Appendix C - Cromatografia das amostras de biodiesel submetidas ao processo de catálise por plasma.

**Fig. 28** Biodiesel samples chromatogram – plasma technology. a) Sample 1 – 15 min 0.25g KOH; b) Sample 2 – 15 min 0.5g KOH; c) Sample 3 – 30 min 0.15g KOH; d) Sample 4 – 30 min 0.25g KOH; e) Sample 5 – 30 min 0.5g KOH.







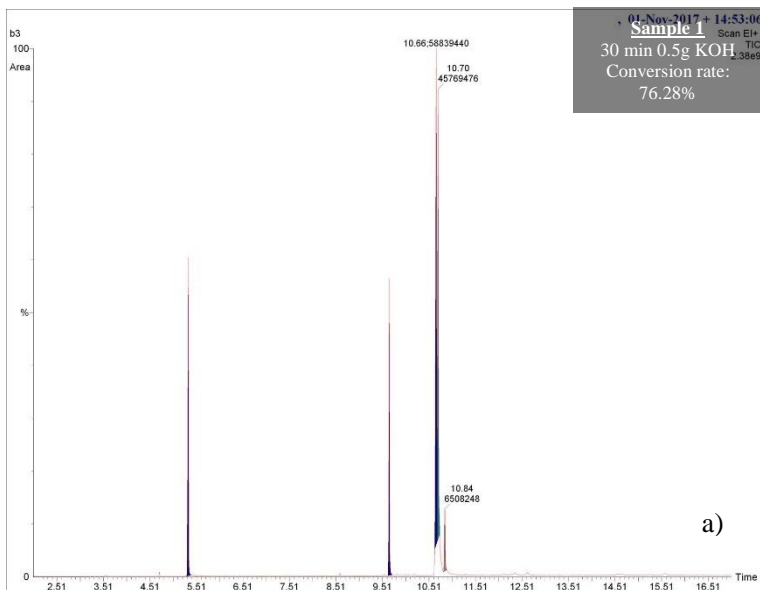
Source: CENTEC – Technology Center / Environmental Solutions Laboratory (UNISUL).

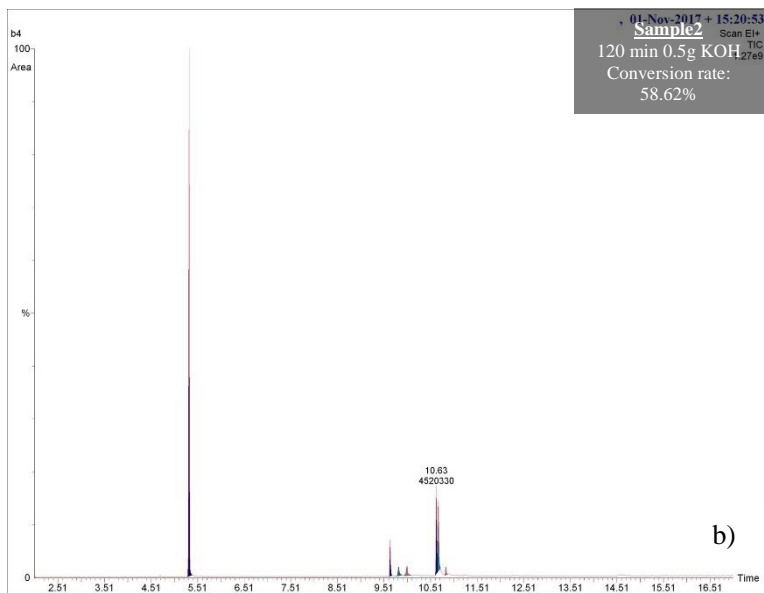


## APPENDIX E

Appendix D – Cromatografia das amostras de biodiesel submetidas ao processo de catálise química.

**Fig. 29** Biodiesel samples chromatograms – chemical catalysis process. a) Sample 1 – 30 min 0.5g KOH; b) Sample 2 – 120 min 0.5g KOH.





Source: CENTEC – Technology Center / Environmental Solutions Laboratory (UNISUL).



#### 4.4 ARTIGO 04: POTENCIAL DE SUSTENTABILIDADE DA TECNOLOGIA DE PLASMA PARA CONVERSÃO DE ÓLEO VEGETAL RESIDUAL EM ÉSTERES

### **SUSTAINABLE PRODUCTION POTENTIAL OF PLASMA TECHNOLOGY AS NA ALTERNATIVE FOR BIODIESEL PRODUCTION**

#### **Abstract**

Attentiveness to efficiency use of natural resources to achieve sustainability by private and governmental organizations has been a key driving force to reach competitiveness in global markets. On this behalf, investments in research and new technologies have been oriented to accomplish the sustainable development paradigm. As for energy production great challenges must be fulfilled, raw material usage, processes, disposal of subproducts, etc. For biodiesel production, innovation in technologies and proceses may stablish new competitive and comparative advantages. Plasma is characterized as an innovative technology to be exploited as a catalyst in the biodiesel production process. The objective of this research is to evaluate plasma technology as an alternative method of biofuels production, taking into consideration its environmental performance, under the physical, biotic and anthropic environments, and its economical feasibility, evaluating its production costs. It was performed an economical cost comparisson between plasma technology and conventional production system; it was determinated a global impact value as a measure of the environmental aspects raised and finally an aggregate value of sustainability (sustainable production potential, SPp) was adressed. For this, 32 ml of biodiesel were produced under chemical catalysis and plasma technology, where all the productive inputs of the process were evaluated. Subsequently, the Global Environmental Impact Value (GEIV) methodology was performed to mensurate environmental impacts and biodiesel production costs were raised. Both indicators were used to determine the sustainable production potential (SPp). Results demonstrated a biodiesel production (BP)/ glycerin production (GP) rate of 9.17 for the plasma process, and 4.92 for the catalytic process, demonstrating plasma technology advantages. Plasma technology performed a GEIV of +58.02, with production cost of 0.075 USD.L<sup>-1</sup>. The Sustainable production potential was performed trough a Process Sustainability score methodology. The chemical process obtained a Process Sustainability Score (ProcSs) categorized as weak sustainability and plasma technology performed as a relative

sustainability classification. Plasma technology assessment scored 39.4% more environmental advantages and in the social dimension, the gains were reflected in 60.1%. Results demonstrate environmental and social advantages of plasma technology, and also lower production costs.

**Keywords:** Biodiesel. Plasma Technology. Environmental Impact Assessment. Biodiesel feasibility. Sustainable Production Potential.

#### 4.4.1 Introduction

The environment has taken place as the basis for human development, unconscious use of natural resources has led to actual environmental crisis, which is related to the finiteness of natural resources and social injustices (MOURA et al., 2004). In this context, according to Menezes (2010) description, companies invest resources, technologies and knowledge to develop new products and processes to minimize their impact on ecosystems when addressing their always increasing demand and pressure to address sustainability's three pillar basis.

In addition, necessity for environmental preservation and mitigation/adaptation to global warming effects have driven the search for renewable energy sources and energy efficiency in the business field (Camargo et al., 2017). Several scientific initiatives (CAMARGO et al., 2017; CASAGRANDE, 2004; CAVALETT, 2010; IGLESIAS et al., 2012; KHANA et al., 2009; MORET et al., 2009; PRADHAN et al., 2009; ROCHA et al., 2014; SOUZA et al., 2012; TSOUTSOS et al., 2010) have proposed methodologies of minimizing the social and ecological problems caused by anthropic actions in productive processes.

Discussions about sustainability began in 1987, when the "Our Common Future" report was published; where sustainable development/sustainability is conceptualized as "meeting the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own" (SOUSA et al., 2005). In this perspective, the concept of sustainability refers to a final objective of a development that can be supported or maintained (SICHE et al., 2007) and, therefore, constitutes a widely used term, with several meanings and few explanations and practical operations (SILVA et al., 2015). However, the term in question has mostly incorporated the articulation between the social, economic and environmental dimensions, mainly, proposing a new form of development that goes beyond the simple idea of economic growth to new beliefs, values and parameters in the relations between nature and society

(CÂNDIDO, 2010; SACHS, 2000; VAN BELLEN, 2007; VEIGA, 2005).

This articulation was emphasized in the world agenda adopted at the United Nations Summit on Sustainable Development in September 2015 in New York, when the new Sustainable Development Goals (SDG's) were established. The SDG's comprises 17 objectives and 169 goals to be achieved by 2030 to obtain sustainable development (UNDP, 2017). Moreover, Climate action for global warming is also a major driving force for environmental concerns, and as a one of the 17 Goals to be achieved when addressing Sustainable development (13<sup>o</sup> SDG – Climate Action); accomplishment of the 2015 Paris Agreement at COP21 must be considered by any organization.

According to the Paris Agreement, changes in agriculture, energy, transport, industry, cities and forests protection should be promoted to create new directions for the low-carbon economy. One of the goals of the Agreement is to limit the global average temperature increase by 1.5°C in relation to pre-industrial levels, as well as to provide a low-emission economic and financial development, increase the capacity to adapt to the impacts negative impacts of climate change, as well as promoting resilience to climate change through NDC (MME, 2017a).

The objectives established in the Paris Agreement will be evaluated through a Strategic Planning Models and Satellites Models approach that encompasses five models: decarbonization credit price simulation model, inflation impact model, socio-environmental impact model, impacts model health, investment model and input-output matrix model (COELHO, 2018).

However, there is a need to evaluate the environmental management systems in which sustainability practices are encompassed. This evaluation can be done through sustainability indicators that act as instruments used to monitor sustainable development, which are responsible for rescuing trends to inform decision makers, guide the development and monitoring of policies and strategies (KEMERICH et al., 2014). Nonetheless, an indicator itself is only a measure, not a predictive instrument, or a definitive statistical measure, nor an evidence of causality; they only notice a situation (MARZALL; ALMEIDA, 2000).

Among these already developed indicators, the GRI guidelines parameters to be accomplished by any organization when publishing their sustainability report. Moreover, the economic dimension of sustainability refers to the organization's impacts on the economic conditions of its stakeholders at local, national and global levels; the environmental dimension addresses the impacts of the organization on living and non-

living natural systems; and social performance refers to the impact that an organization has on the social systems in which it operates (GRI, 2006). The RSB is another sustainability initiative on projects, based on a sustainability certification system for biomaterials production where certified companies have their operations carried out in a responsible manner, including the protection of natural ecosystems, food security, respect for human rights and land use, adequate management of water resources and appropriate working conditions (RSB, 2016).

There are also procedures to evaluate the sustainability practices of a productive activity (CALLADO, 2010; CAVALETT, 2010; IGLESIAS et al., 2012; MARZALL, ALMEIDA, 2000; PRADHAN et al., 2009; ROCHA et al., 2014; SÁNCHEZ, 2013; SILVA et al., 2015; SOUZA et al., 2012; VILLAZON MONTALVAN et al., 2018), through the evaluation of its environmental aspects and impacts, in relation to the environmental, economic and social dimensions. According to Glasson et al. (1999), environmental impact assessment is a systematic process that examines in advance the environmental consequences of human actions and aims to identify, predict, interpret and communicate information about the consequences of a given action on health and human well-being (MUNN, 1975).

According to Sánchez (2013) the objectives of an environmental impact assessment are to assure that environmental considerations are explicitly addressed and incorporated into the decision-making process of the activity, to anticipate, avoid, minimize or compensate for relevant negative biophysical, social and other negative effects, as well as to protect productivity and capacity of natural systems and ecological processes that maintain their functions, promote sustainable development and optimize the use and opportunities of resource management.

In addition to the sustainability aspects and objectives, in a global market where competition is increasing, innovation can also provide a competitive advantage by producing and delivering superior products and services to other companies. Innovation helps companies to produce more, in a more sustainable way and at a lower cost. Casagrande (2004) observes that innovation is a generator of changes in the economic, environmental and social dimensions. According to Feldmann (2003), producing with less impact on the environment by the efficient use of natural resources and minimization of post-consumer waste, innovation must also be understood in the social context.

In the other hand, considering that the transport sector is responsible for 23% emissions of pollutants with GWP, resultants of engines' combustion process (IEA, 2016). The transport sector is of

fundamental importance in achieving the SDG's and the 2015 Paris Agreement; requirement of finding alternative sources of energy to replace fossil fuels is evident.

Biofuels appear as the most viable alternative, as they do not require new pumping infrastructure, are compatible with the storage, transport, distribution and replenishment infrastructure of vehicles that already exist. Specifically, in the Brazilian context, The National government intends to reduce greenhouse gas emissions by 37% in 2025 and aims to reach the percentage of 43% in 2030, based on 2005 (MME, 2017a). Considering that National emissions reached a level of 43%, according to the balance of the Ministry of Mines and Energy held in 2016 (FGV, 2018b).

Associated with this, according to the United Nations Food and Agriculture Organization (FAO, 2017), by 2050 the world population is expected to reach 9.1 billion people, with a production of over 70% to feed the entire population. These data point to the commitment to maintain arable land for food use, ruling out the possibility of planting seeds to produce biofuels.

Biodiesel production innovation may be accomplished by introducing new technologies into the production process, allowing incorporate diverse raw materials rather than sugar cane, soybean, etc, and allowing the land to be used for food-growing purposes. Recent studies in technologies in the production and transesterification of methylated esters (ISTADI et al., 2009; HYST et al., 2012; ISTADI et al., 2014; CUBAS et al. 2016) encompasses plasma technology as one of great potential of application and innovation when producing biodiesel. Plasma acts as a catalyst in the process of biodiesel production, where the partially ionized gas, in which the discharge is formed by the application of an intense electric field, causes the formation of electronic self-propagation within the gas volume, that generate free radicals, including ROS and ions, allowing to produce biodiesel with low viscosity, less impurities and low glycerol production (CUBAS et al., 2016; FRIDMAN, 2008).

In this context, this paper presents an evaluation of the sustainable production potential of plasma technology as an alternative to biofuel production. Assessment was elaborated using an aggregate value of the environmental impact dimension; under the physical, biotic and anthropic environments, and the economical dimension; evaluating the biodiesel production costs. Findings were contrasted in the light of relevant literature, comparing the technology with the conventional production systems, and determining a global value of impact as a measure of the

environmental aspects studied, as well as the sustainable production potential.

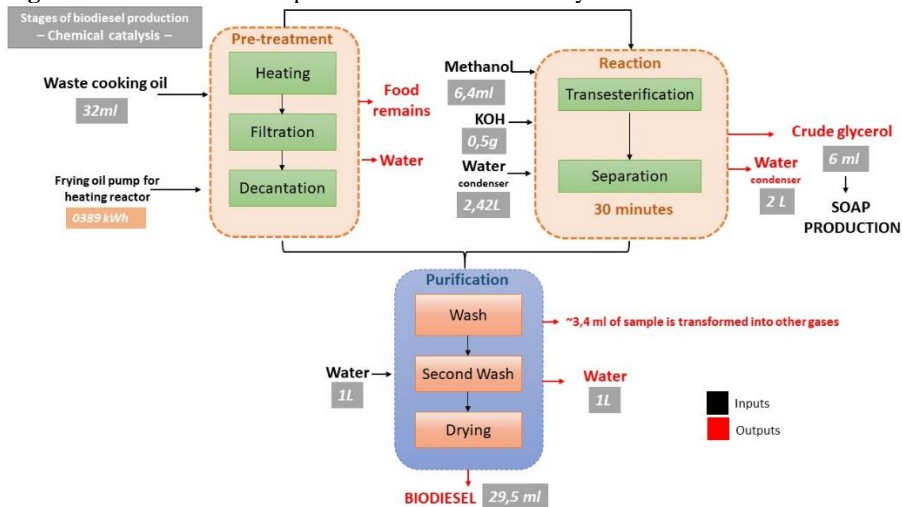
#### **4.4.2 Methodology**

##### **4.4.2.1 Process of conversion of waste cooking oil into biodiesel**

The process of biodiesel production from waste oil was carried out through two different processes: chemical catalysis (Fig. 30) and conversion process using plasma technology (Fig. 31). The waste cooking oil used for the analysis was composed of a mixture of several vegetable oils collected in restaurants in Pinheira beach, Palhoça municipality, Santa Catarina, Brazil. Characterization of the biodiesel produced by the Cd 3d-63 method (AOCS, 2009), and saponification and peroxide values were determined by the AOAC official method 920.160 and 965.33, respectively. After collection, the waste oils were mixed and received a pre-treatment composed of filtration through sieves, to remove residues from the food preparation processes.

The chemical catalysis process used an amount of 32 ml of frying oil which was placed in a water condenser equipped with mechanical stirring and heated up to 50°C until boiling for removal of water. A catalytic mixture of 0.5 g of KOH was dissolved in 6.4 ml of methanol, satisfying a molar ratio of 6:1 (Table 24). The oil and catalytic mixture remained in the condenser under magnetic stirring at a temperature of 60°C until complete conversion into methyl esters (biodiesel), in an approximate time of 30 minutes. The reaction mixture was separated by decantation, thus obtaining biodiesel and glycerin. After separation, biodiesel was purified in three-step washes, which used 1 L of water, to remove impurities in the sample.

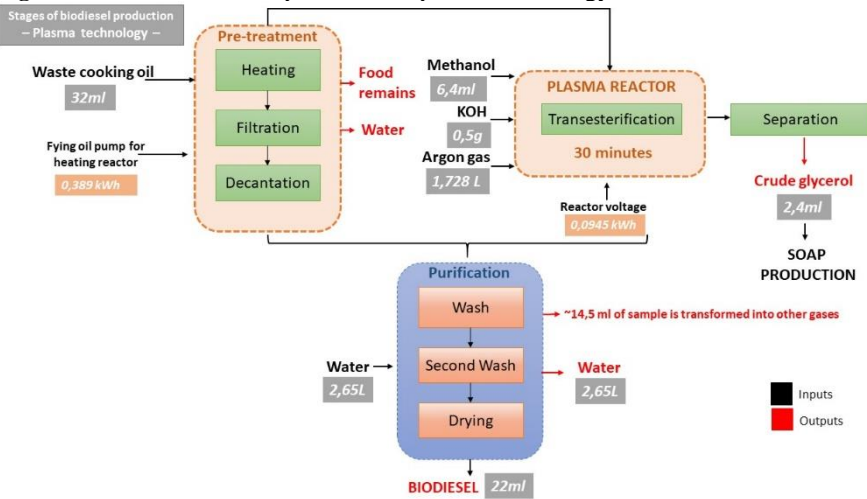
**Fig. 30** Process of biodiesel production – chemical catalysis.



Source: Authors, 2018.

In the production of biodiesel using plasma technology, the transesterification reaction occurred inside the plasma reactor after mixing the raw material with a short-chain alcohol and argon gas, using inputs showed in Table 24. The plasma reactor promoted the transesterification reaction, where the highly energetic plasma atmosphere promoted the formation of methyl esters (biodiesel), replacing chemical catalysis. The oil-alcohol sample (6:1) was introduced into the reactor, under mechanical stirring (2.0 rpm) and temperature (60°C), until complete conversion to esters, through the transesterification reaction, while a voltage of 7.7kV was performed (Fig. 31). The reaction mixture was separated by decantation, thus obtaining biodiesel and glycerin, and after separation phase, biodiesel was purified with three-steps washes, that used 2.65 L of water, to remove impurities in the sample. The devices used, and their power are shown in Table 25.

**Fig. 31** Process of biodiesel production – plasma technology.



Source: Authors, 2018.

**Table 24** Input data considered for samples in chemical catalysis and plasma technology production processes.

Input data	Chemical Catalysis	Plasma Technology
Oil (ml)	32	32
Methanol (ml)	6.4	6.4
KOH (g)	0.5	0.5
Reaction time (min)	30	30
Argon gas (L.min <sup>-1</sup> )	0	1.728
Water (L)	2.0	2.65
Energy consumption (kWh)	0.3254	0.412

Source: Authors, 2018.

**Table 25** Power and time that the devices were connected in both production processes – chemical catalysis and plasma technology.

Devices	Chemical Catalysis	Plasma technology
Frying oil pump for water tank (kWh)	0.01	0.01
Frying oil pump for heating reactor (kWh)	0.054	0.054
Catalytic Mixing Engine (kWh)	0.389	0.483



Transesterification reactor agitator motor (kWh)	0.0	0.0945
<b>TOTAL</b>	<b>0.389</b>	<b>0.483</b>

Source: Authors, 2018.

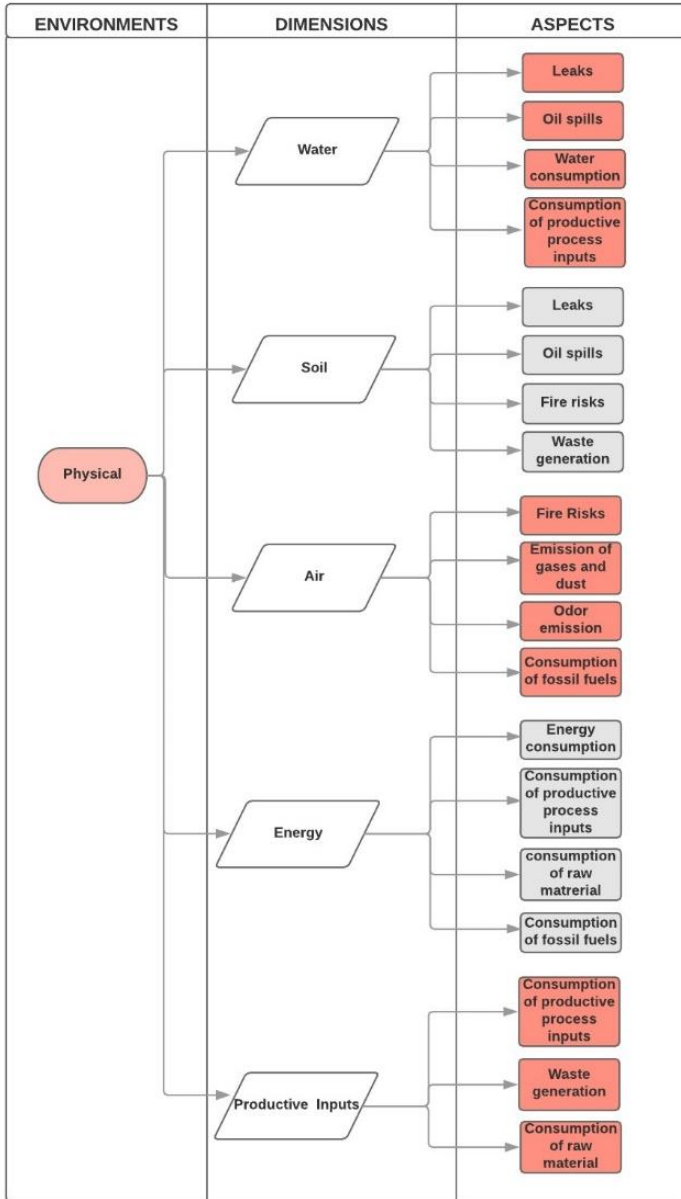
#### 4.4.2.2 Global environmental impact value assessment related to biodiesel production using plasma technology

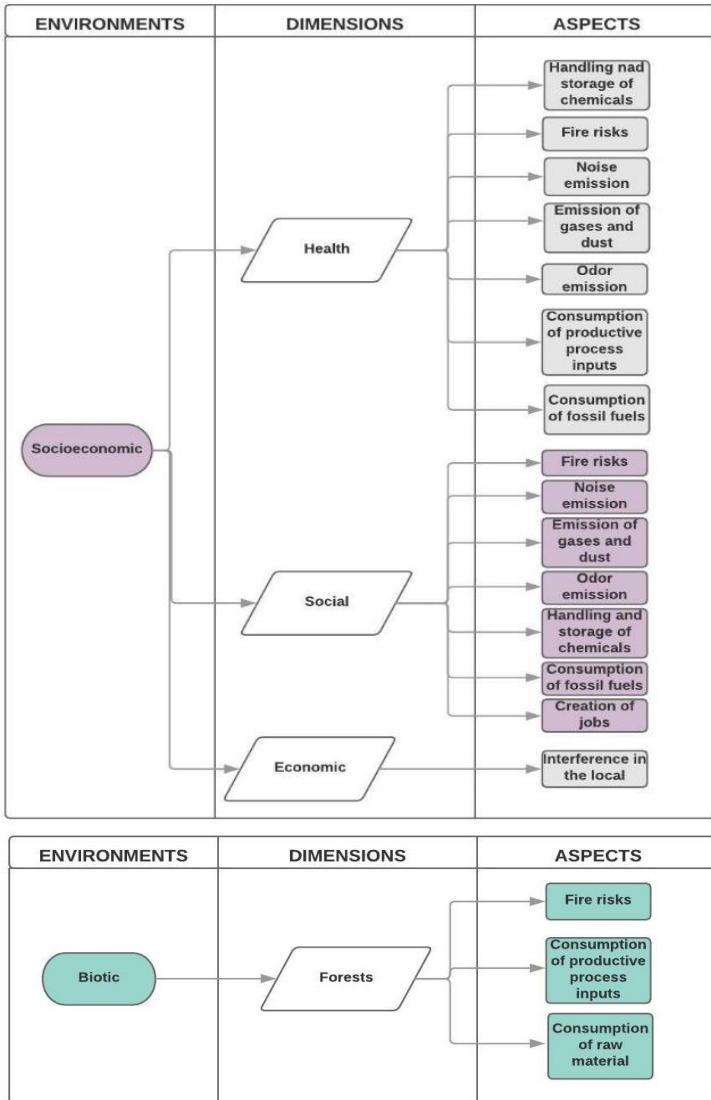
The Global Environmental impact value of conventional production was developed using a methodology adapted from Sánchez and Hacking (2002), Villazon Montalvan et al. (2018). The matrix consists of two interrelated sub-matrices, where the environmental aspects<sup>3</sup> are the common elements. Fig. 32 presents the relation between environments, dimensions and aspects. The physical environment was divided in five impact dimensions: water, soil, air, energy and productive inputs; the biotic environment featured one impact dimension, forests, and the socioeconomic environment listed three impact dimensions: health, social and economic aspects.

---

<sup>3</sup> Environmental aspect understood under ISO 14.001:2015 definition. “environmental aspect is an element of an organization's activities, products, or services that interacts or may interact with the environment.”

**Fig. 32** Relation between environments, dimensions and aspects of the productive process of waste cooking oil conversion to biodiesel.





Source: Authors, 2018.

The matrix (Table 26) correlates biodiesel production activities (1) collecting, transporting and storing frying oil, (2) pre-treatment of frying oil, (3) characterization of frying oil, (4) stages of biodiesel production (pre-treatment and reaction), (5) purification of biodiesel (Fig. 30 and Fig.

31), (6) characterization of biodiesel and (7) biodiesel storage; with environmental aspects to identify pertinence of environmental aspects considered, and correlates environmental aspects with possible environmental impacts, grouped into nine dimensions (Fig. 32).

**Table 26** List of stages and activities *versus* environmental aspects.

STAGE / ACTIVITY							ENVIRONMENTAL ASPECTS	ENVIRONMENTAL IMPACTS
1	2	3	4	5	6	7		
Collecting, transporting and storing frying oil	Pre-treatment of frying oil	Characterization of frying oil	Stages of biodiesel production	Purification of biodiesel	Characterization of biodiesel	Biodiesel storage		
X			X			X	Leaks	Water pollution Contamination of groundwater Interference in the diversity of aquatic species Soil pollution Maintenance of soil quality
X			X			X	Oil spills	Water pollution Contamination of groundwater Interference in the diversity of aquatic species Soil pollution Maintenance of soil quality
X			X			X	Fire risks	Soil pollution Maintenance of soil quality Air pollution Generation of particulate matter Loss of fauna Interference in workers health Accidents at work Interference in workers safety
X			X				Noise	Interference in workers health Noise pollution Neighborhood nuisance
X			X				Gases and dust	Air pollution Generation of particulate matter Interference in workers health Accidents at work Interference in workers safety
X			X				Odor	Air pollution Interference in workers health

									Accidents at work
									Soil pollution
	X		X	X	X			Waste generation	Change in the useful life of landfills
									Change in the need for waste collection services
									Water pollution
									Depletion of energy resources
									Preservation of energy resources
									Modifying the availability of energy resources
									Maintenance of forest resources
X		X	X	X	X			Consumption of productive process inputs	Maintenance of agricultural resources
									Reduction in the use of pesticides
									Change in amount of reagents used
									Change in the duration of the production process
									Generation of by-products in the productive process
									Reduction of proliferation of disease vectority
									Water pollution
	X		X	X				Water	Decreased availability of water resources
									Interference in the quality of groundwater resources
									Insertion of alternative energy
									Maintenance of forest resources
									Maintenance of agricultural resources
						X		Raw material	Reduction in the use of pesticides
									Change in the need for waste collection services
									Reuse of waste
									Waste assessment
									Modification of the availability of fossil energy sources
									Preservation of energy resources
									Modifying the availability of energy resources
									Air pollution
X								Fossil fuels	Modifying the availability of energy resources
									Accidents at work
									Interference in workers safety

									Noise pollution
									Neighborhood nuisance
									Pressure in the road system
								Handling and storage of chemicals	Interference in workers health
	X	X	X			X	X		Accidents at work
									Interference in workers safety
									Improvement of the quality of life
X			X					Creation of jobs	Change in local partner sectors
									Streamlining the availability of local services
									Generation of employment and income
X		X	X			X		Interference in the local economy	Reducing unemployment rates
									Generating costs for the entrepreneur

Source: Authors, 2018.

Once the environmental impacts were identified, they were quantified according to given weights in indicators of attribute, magnitude, probability and nature. This characterization reflects the mode of 10 assessments made by experts, composed by biodiesel production workers and/or researchers (Appendix B).

The attribute indicator is a composite parameter which intends to characterize the impact assessed according to its scope, duration, term, reversibility and coverage. A procedure of assigning values 1, 2 or 3 for each variable was adopted (VILLAZON MONTALVAN et al., 2018). The final value of the attribute indicator was calculated by the direct sum of the characteristics of the weighted variables (Equation 6).

$$Attribute = Form + Duration + Temporality + Reversibility + Spatial\ extent \tag{Equation 6}$$

Then, this value was complemented with its weighted value of nature (positive/negative), magnitude (irrelevant, low, medium, high) and probability (low, medium, high), using values from 1 to 4 (VILLAZON MONTALVAN et al., 2018), providing another parameter that is the Relevance Factor (Rf) for each environment impact and dimensions (Equation 7).

$$Rf_j = \left( \sum_1^5 Attribute \right) \times Magnitude \times Probability \times Nature \tag{Equation 7}$$

Finally, after assessing all impacts, the Global Environmental Impact Value (GEIV) was obtained by (Equation 8).

$$GEIV = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n Rf_j$$

(Equation 8)

Where:

“n” is the total number of identified impacts, and  
“j” represents the impact assessed.

GEIV aggregate value varies from -180 to +180, where zero may be understood as neutral, negative values closer to the extreme are considered worst in terms of negative impact (Table 27), while positive values closer to the positive extreme are desirable (VILLAZON MONTALVAN et al., 2018).

**Table 27** GEIV classification of the relevance of impacts.

GEIV Interval	Classification
5-40	Very low
41-76	Low
77-112	Medium
113-148	High
149-180	Very High

Source: Adapted from Villazon Montalvan et al., 2018.

#### 4.4.2.3 Costing of biodiesel production

The costing of biodiesel production (chemical scale catalysis and plasma technology) considered the cost of raw material (WCO) and biodiesel production inputs (potassium hydroxide (KOH), methanol, water and energy).

Energy consumption of each equipment used was collected and the period that each equipment was connected during the process was measured to obtain electricity costs.

Cost survey in BRL currency and literature review cost obtained in any other currency rather than USD were converted to USD using the annual exchange rate average of the currencies found (BRL and EUR to USD) for 2016 (The World Bank - official exchange rate (local current unit - LCU per USD, period average), 2018).

Cost survey was then deflationated to a 2011 basis in order to obtain real values for comparison. Deflation index was developed using the WB database on regards of consumer prices (annual %) (The World Bank - Inflation, consumer prices (annual%), 2018) and. Table 28 presents the values considered for the production inputs.

**Table 28** Market price of inputs.

<b>Input</b>	<b>Price</b>	<b>Unit</b>	<b>Source</b>
<b>Waste oil</b>	0.143	USD. L <sup>-1</sup>	ABRASEL, 2016
<b>Methanol</b>	4.038	USD. L <sup>-1</sup>	Hexis, 2016
<b>KOH</b>	46.405	USD. kg <sup>-1</sup>	Sigma Aldrich, 2016
<b>Water</b>	2.959E <sup>-06</sup>	USD. m <sup>-3</sup>	CASAN, 2016
<b>Electric energy</b>	0.132	USD. KW.h <sup>-1</sup>	CELESC, 2016

Source: Authors, 2018.

(Equation 9 explicites calculation used to verify the cost ratio of each input (except for electric energy) for the proportional production of one (1) liter of biodiesel. For electricity, it was considered that its consumption is independent of the amount of biodiesel produced.

$$Input\ cost\ \left(\frac{USD}{L}\right) = \frac{Inp}{Prod} \times 1.000 \times \left(\frac{ml}{L}\right) \times P_{inp}$$

(Equation 9)

Where:

Inp → Amount of Input [unit];

Prod → Product quantity[L];

P<sub>inp</sub> → Input Price [USD/unit].

#### 4.4.2.4 Process Sustainability Score (ProcSs)

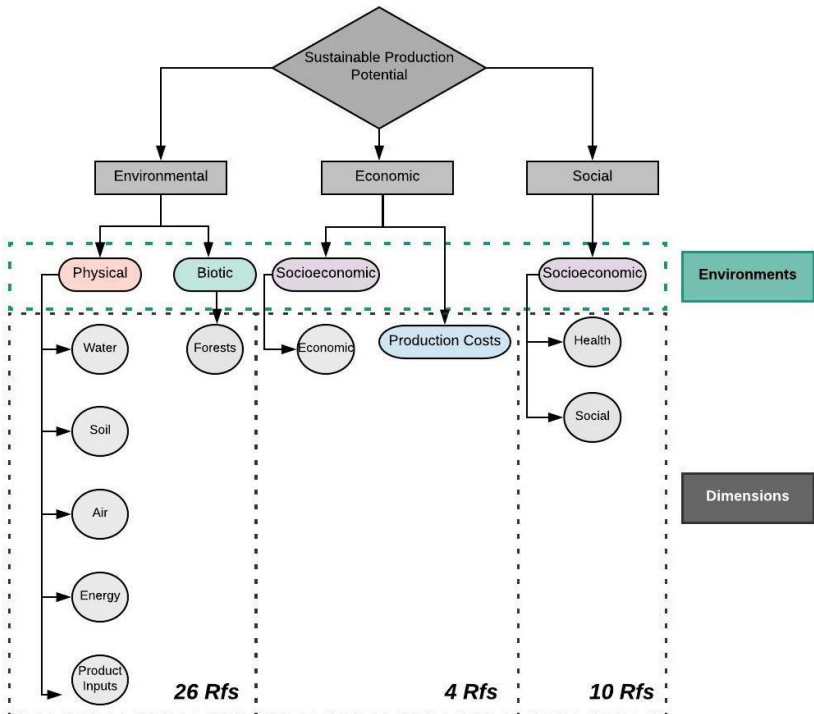
The relationship of dimensions assessed as fundamental for sustainable development were the economic, social and environmental dimensions. For the measurement of the Process Sustainability Score (ProcSs), an Enterprise Sustainability Grid (ESG) model was adapted from Callado (2010), which considers an integrative perspective of three dimensions of sustainability (environmental, economic and social).

The environmental, economic and social dimensions used were the environments and their dimensions, defined in the evaluation of the



Global Environmental Impact Value (GEIV), being: physical, biotic and socioeconomics (Fig. 33).

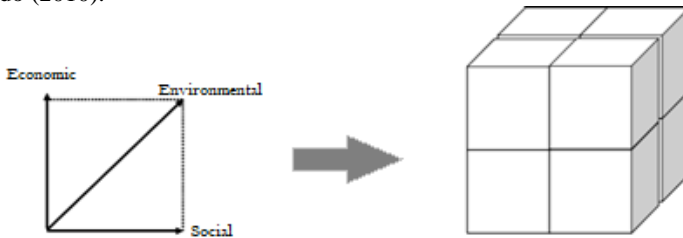
**Fig. 33** Sustainability assessment factors to determine the Sustainable Production Potential.



Source: Authors, 2018.

When the dimensions are analyzed together, they assume a three-dimensional representation that integrates these aspects (Fig. 34). From the three-dimensionality of these analyzed components, it is possible to locate spatially, through results of performance indicators, the index of sustainability of a process.

**Fig. 34** Representation of the Enterprise Sustainability Grid proposed by Callado (2010).



Source: Callado, 2010.

According to Callado (2010), the operationalization of the ESG is carried out from the development of the following steps: calculation of Partial Sustainability Scores (PSs); calculation of Corporate Sustainability Score (CSs), which was specifically treated as Process Sustainability Score (ProcSs); integration of PSs by locating the sustainability indicator in the ESG.

The PSs of the environmental, economic and social dimensions are obtained by the absolute value of the Relevance Factor (Rf). The values of the PSs results categories were formulated according to the minimum and maximum possible values for each impact, according to (Equation 10 (Equation 11 and (Equation 12 and described in Table 29.

The input cost for the economic environment, specifically, is treated in the calculation as a fourth value of [Rf] in the economic category, with minimum, average and maximum values being calculated according to the market value for biodiesel production through waste oil from 0.75 to 1.0 USD. L<sup>-1</sup> (IEA, 2007). These values were deflationated to a 2011 basis in order to obtain real values for comparison, using WB database on consumer prices (annual%) for 2018.

$$PSS_{env[min]} = [Rf_{min}] \times \text{number of impacts on environment} \quad (\text{Equation 10})$$

$$PSS_{env[med]} = [Rf_{med}] \times \text{number of impacts on environment} \quad (\text{Equation 11})$$

$$PSS_{env[max]} = [Rf_{max}] \times \text{number of impacts on environment} \quad (\text{Equation 12})$$

**Table 29** Results categories of Sustainable Dimension.

Sustainable Dimension	Results categories		
	Minimum	Medium	Maximum
Environment	$PS_{env}^{[min]}$ = 5 points × 26 impacts	$PS_{env}^{[med]}$ = 70 points × 26 impacts	$PS_{env}^{[max]}$ = 180 points × 26 impacts
	<b>130</b>	<b>1820</b>	<b>4680</b>
Social	$PS_{soc}^{[min]}$ = 5 points × 10 impacts	$PS_{soc}^{[med]}$ = 70 points × 10 impacts	$PS_{soc}^{[max]}$ = 180 points × 10 impacts
	<b>50</b>	<b>700</b>	<b>1800</b>
Economic	$PS_{econ}^{[min]}$ = 5 points × 4 impacts	$PS_{econ}^{[med]}$ = 70 points × 4 impacts	$PS_{econ}^{[max]}$ = 180 points × 4 impacts
	<b>20</b>	<b>280</b>	<b>720</b>
	<b>Input Cost &gt; 1.0USD. L<sup>-1</sup></b>	<b>0.75USD. L<sup>-1</sup> ≤ InpCost ≤ 1.0USD. L<sup>-1</sup></b>	<b>Input Cost &lt; 0.75USD. L<sup>-1</sup></b>

Source: Author, 2018.

The values of PSs assume two values: 0 (zero), when the analyzed process performs less than the average score of a dimension; and 1 (one), when the analyzed process shows a performance equal to or greater than the average score of a dimension.

The Process Sustainability Score (ProcSs) is defined as the sum of the values referring to PSs of the environmental, economic and social dimensions (Equation 13).

$$ProcSs = PSs_{env} + PSs_{soc} + PSs_{econ} \quad (\text{Equation 13})$$

Where,

$ProcSs$  is Process Sustainability Score;

$PSs_{env}$  is Partial Environmental Sustainability Score;

$PSs_{soc}$  is Partial Social Sustainability Score;

$PSs_{econ}$  is Partial Economic Sustainability Score.

The model proposed by Callado (2010) classifies the companies analyzed through ProcSs, from four distinct sustainability lanes, namely: Satisfactory Sustainability, Relative Sustainability, Weak Sustainability and Insufficient Sustainability (Table 30). This classification was directly related to the biodiesel production processes in this paper.

**Table 30** Classification and Significance of Process Sustainability Scores.

<b>Process Sustainability Score (ProcSs)</b>	<b>Classification</b>	<b>Significance</b>
<b>ProcSs = 3</b>	Satisfactory Sustainability	Processes that reconcile good performance in the three dimensions of sustainability, suggesting that balance of actions to achieve the sustainable development.
<b>ProcSs = 2</b>	Relative Sustainability	Processes with good results in two of the three dimensions sustainability, but they still need to improve actions to achieve the sustainable development.
<b>ProcSs = 1</b>	Weak Sustainability	Processes with good results in only one of the three dimensions sustainability and need to direct actions to achieve the sustainable development.
<b>ProcSs = 0</b>	Sustainability Insufficient	Processes that do not have good results in any of the dimensions sustainability and need significant actions to achieve sustainable development.

Source: Adapted from Callado (2010).

The interactions between the possible Partial Sustainability Scores (PSs) with the four sustainability bands (*ProcSs*, *PSs<sub>env</sub>*, *PSs<sub>soc</sub>*, *PSs<sub>econ</sub>*) result in eight spatial positions that make up the ESG (Table 31 and Fig. 35).

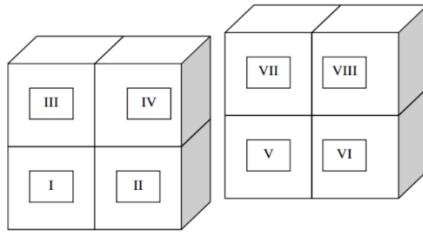
**Table 31** Grid spatial of Enterprise Sustainability Grid (ESG).

<b>Results</b>				<b>ESG position</b>	<b>Process Characteristics</b>
<i>PSs<sub>econ</sub></i>	<i>PSs<sub>soc</sub></i>	<i>PSs<sub>env</sub></i>	<i>ProcSs</i>		
<b>0</b>	0	0	0	I	→Low economic performance →Bad social interaction →Uncommitted with the environmental aspects
<b>0</b>	0	1	1	II	→Low economic performance →Bad social interaction

<b>Results</b>				<b>ESG position</b>	<b>Process Characteristics</b>
<i>PSS<sub>econ</sub></i>	<i>PSS<sub>soc</sub></i>	<i>PSS<sub>env</sub></i>	<i>ProcSs</i>		
					→Committed with the environmental aspects
0	1	0	1	III	→Low economic performance →Good social interaction →Uncommitted with the environmental aspects
1	0	0	1	IV	→Good economic performance →Bad social interaction →Uncommitted with the environmental aspects
1	1	0	2	V	→Good economic performance →Good social interaction →Uncommitted with the environmental aspects
0	1	1	2	VI	→Low economic performance →Good social interaction →Committed with the environmental aspects
1	0	1	2	VII	→Good economic performance →Bad social interaction →Committed with the environmental aspects
1	1	1	3	VIII	→Good economic performance →Good social interaction →Committed with the environmental aspects

Source: Adapted from Callado (2010).

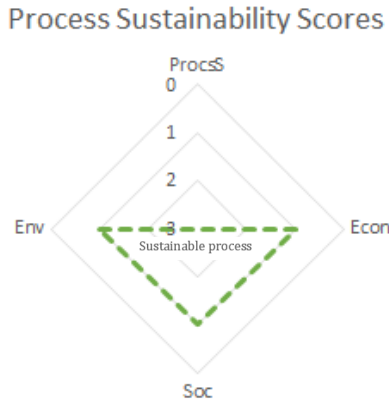
**Fig. 35** Grid spatial of Enterprise Sustainability Grid (ESB).



Source: Callado, 2010.

The Enterprise Sustainability Grid of Callado (2010) was presented through the radar chart representation (Fig. 36), in order to allow a better understanding of the results and presented the four axes discussed: Process Sustainability Score (ProcsS), Partial Environmental Sustainability Score ( $PS_{S_{env}}$ ), Partial Social Sustainability Score ( $PS_{S_{soc}}$ ), Partial Economic Sustainability Score ( $PS_{S_{econ}}$ ).

**Fig. 36** Process Sustainability Scores and Sustainable process identification.



Source: Authors, 2018.

### 4.4.3 Results and discussion

#### 4.4.3.1 Biodiesel Characterization

The acid value found was 0.378 mg, which satisfies one of the conditions for the sample to correspond to biodiesel. The peroxide value ( $17.96 \text{ mEq.kg}^{-1}$  and  $19.95 \text{ mEq.kg}^{-1}$ ) indicates that changes in the waste

cooking oil occurred during its use. These changes are expected for this type of oil, which is generally discarded since it is unfit for food preparation. The saponification number ( $172.1 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  and  $177.04 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ ) is an indication of the relative amount of fatty acids of high and low molecular weight present in the composition of the oil.

Table 32 shows the characterization of biodiesel and their limits from international standards for biodiesel.

**Table 32** International standards for neutralization value, peroxide and saponification number.

Characteristics	Unity	Value (chemical catalysis)	Value (plasma techn)	Limits		
				AOCS methods (Cd 3d-63)	United States Quality Specification NBB/ASTM D664	European Standard EN 14104
Neutralization value	mg	0.378	0.378	max. 0.5	max. 0.8	max. 0.0
Peroxide value	$\text{mEq.kg}^{-1}$	17.96	19.95	--	--	--
Saponification number	$\text{mg KOH.g}^{-1}$	172.1	177.04	--	--	--

Source: Authors, 2018.

#### 4.4.3.2 Environmental and social impacts of the productive process using plasma technology

The Global Environmental Impact Value (GEIV) of the production process of conversion of WCO to biodiesel using plasma technology was determined, reaching a value equal to +64.66 (Table 33). This value may be perceived as an overall positive/beneficial impact, reflecting low magnitude according to the scale impact, according to the environmental impacts evaluated.


**Table 33** Environmental Aspects and Global Impact Value (GEIV), according to the physical, biotic and socioeconomic means for the biodiesel production through plasma technology.

		CHEMICAL CATALYSIS			PLASMA TECHNOLOGY			Gains (%)
Environme nts	Dimensions of environmental impacts	[Rf]	Rf for dimensions (Rf/n. impacts)	GEIV per environ	[Rf]	Rf for dimensions (Rf/n. impacts)	GEIV per environ	
Physical	Water	130	-21.67	38.96	35	-5.83	66.70	41.59
	Soil	130	65.00		130	65.00		
	Air	15	-7.50		10	-5.00		
	Energy	624	156.00		624	156.00		
	Production Inputs	24	3.00		987	123.37		
Biotic	Forests	345	86.25	86.25	345	86.25	86.25	0.00
Socioeconomic	Health	130	43.33	49.92	68	22.66	41.03	17.8
	Social	24	3.43		24	3.43		
	Economic	412	103.00		388	97.00		
<b>Total GEIV</b>				<b>+58.37</b>		<b>--</b>	<b>+64.66</b>	<b>--</b>




Source: Authors, 2018.


The GEIV, according to the physical, biotic and socioeconomic were also evaluated according to SDG’s and Paris Agreement. In this relationship were considered the economic activity, income and personnel employed; agricultural sector and industrial sector; health and social impacts; air quality, water consumption, waste generation and occupation of areas (Table 34).

**Table 34** Relation with SDG’s and dimension and environmental impacts of biodiesel production.

SDG’S	DIMENSION	ENVIRONMENTAL IMPACTS
	Energy	Modification of the availability of fossil energy sources Preservation of energy resources Modifying the availability of energy resources



SDG'S	DIMENSION	ENVIRONMENTAL IMPACTS
 <p>8 DECENT WORK AND ECONOMIC GROWTH</p>	Creation of jobs	Improvement of the quality of life Change in local partner sectors Streamlining the availability of local services
	Interference in the local economy	Generation of employment and income Reducing unemployment rates
 <p>9 INDUSTRY, INNOVATION AND INFRASTRUCTURE</p>	Consumption of productive process inputs	Change in amount of reagents used Change in the duration of the production process
	Raw material	Insertion of alternative energy
 <p>12 RESPONSIBLE CONSUMPTION AND PRODUCTION</p>	Waste generation	Change in the useful life of landfills Change in the need for waste collection services Depletion of energy resources Preservation of energy resources
	Consumption of productive process inputs	Modifying the availability of energy resources Maintenance of forest resources Maintenance of agricultural resources Reduction in the use of pesticides
	Raw material	Reuse of waste Waste assessment
	Consumption of productive process inputs	Maintenance of forest resources Maintenance of agricultural resources

SDG'S	DIMENSION	ENVIRONMENTAL IMPACTS
	Raw material	Insertion of alternative energy
	Energy	Modification of the availability of fossil energy sources Modifying the availability of energy resources Preservation of energy resources
	Leaks and Oil Spills	Maintenance of soil quality Maintenance of forest resources
	Consumption of productive process inputs and Raw Material	Maintenance of agricultural resources Reduction in the use of pesticides
	Energy	Preservation of energy resources

Source: Authors, 2018.

The greatest number of impacts were identified in the physical environment, followed by the socioeconomic environment and, finally, the biotic environment. However, when referring to the significance of the impact, the biotic environment impact determined was calculated as medium, although presenting the smallest number of impacts (4 impacts). It presented a GEIV of +86.25 since it has three positive impacts potentials, such as the maintenance of forest resources, the maintenance of agricultural resources and the reduction in the use of pesticides. GEIV positive impact may be understood as a positive consequence by the reuse of frying oil for biodiesel production; then vegetable oils from cultivated oleaginous crops are not used, minimizing pressure for forest, as well as the extinction of the uses of pesticides.

In Brazil, soybean is the main input for biodiesel production. Soybean production is performed in large-scale monoculture systems to ensure economical feasible. Therefore, the participation of small-scale family farmers is insignificant, as performing rotational crops systems is less feasible. According to Biomercado (2015) description, Family farming in the production of biodiesel has been deficient, due to

difficulties in accessing resources, technology and capital, which are a clear limiting factor for the expansion of the use of grains in energy production.

According to Khana et al. (2009), the cultivation of products to produce biofuels competes with traditional agriculture for food, generating food insecurity; it involves the transformation of forest land into agricultural land, causing deforestation, as well as the conversion of humid areas, damaging biodiversity. Considering that it is practiced on a large scale, employment of nitrogen-based chemical fertilizers affects water quality and release nitrogen oxide.

Under these circumstances, utilization of agricultural and forestry waste and others into biofuels seems to be the most consensual alternative, since it does not imply reconversion of agricultural land and contributes to the reuse of materials that are considered waste and rubbish.

In addition, according to Obermaier et al. (2017) another issue is the climatic risk for agricultural production that tends to increase with climate change. For example, by a greater incidence and frequency of extreme climatic events that can lead to losses in agricultural production or induce a new demand for irrigation in areas of water stress, and thus increase conflicts over water resources or food security, as there would be greater competition for agricultural land between food production and biofuels. According to the authors, a growing crop of raw materials for biofuels production could generate positive impacts for the GDP, but in the absence of other measures it would also make food prices to increase, which could make the poorer classes of the population more vulnerable. On the other hand, a growing demand for irrigation to produce soy or sugarcane could cause conflicts with other uses, especially human consumption.

In comparison to SDG's, the impacts observed in the biotic environment are related to the goals 12, 13 and 15, since they address the maintenance of soil quality, maintenance of forest resources, maintenance of agricultural resources and reduction in the use of pesticides (Table 34).

The second most influential GEIV environment refers to the physical environment, which presents a GEIV of +66.70; where the most negative impacts dimensions identified were water (-5.83) and air (-5.00). Impacts such as water pollution, water contamination groundwater, with consequent interference in the quality of the water resource and in the diversity of aquatic species; and air pollution and particulate matter generation, can be perceived in the handling stages of the frying oils and in the biodiesel production process, since there is oil heating and the

operation of the plasma reactor that can generate gases such as O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, mainly.

Nevertheless, the negative impacts of the physical environment are considered very low and may reflect the fact that the reduction of greenhouse gases is higher than atmospheric pollution, more specifically, biodiesel can reduce gas emissions by 78% carbon dioxide (Lima, 2004, apud, Delatorre et al., 2011). In 2017 in Brazil, the biodiesel content added to diesel oil was of 8% per liter. According to Peterson Solutions (2015), when B7 (7% biodiesel content in diesel) was introduced, around 7.3 million tonnes of CO<sub>2</sub> emissions were avoided. Therefore, the insertion of a biofuel into the Brazilian energy matrix assists in the preservation of the environment, since the generation of pollutants by a logistics and mass transport fleet using diesel is reduced. Additionally, the use of a residue as the waste cooking oil can further contribute to the availability of biofuels and provide new benefits to the environment.

The physical environment has the most significant impact dimensions: productive inputs (123.37) and energy (156.00). The reuse of waste and the recovery of waste are the most significant impacts, followed by changes in the duration of the production process, generation of by-products and the amount of water used in the process, when compared to the production process carried out through chemical catalysis. Impacts related to the non-disposal of waste in landfills and/or other forms of waste treatment - change in the useful life of landfills and a change in the need for waste collection services - are also addressed, since the residues of waste cooking oil are fully reused in the production process.

Rocha et al. (2014) discussed the evaluation of the main environmental impacts and energy balance of the ethanol and biodiesel production systems in the Brazilian conditions, using the LCA methodology and results were compared with previous studies published in the literature (CAPAZ, 2009; ORTEGA, 2010, TSOUTSOS et al., 2010, PRADHAN et al., 2009, CARRARETO et al., 2004). In the biodiesel production process, specifically in the transesterification stage, a percentage of water consumption from 1.11E<sup>-02</sup> a 2.62E<sup>-02</sup> kg/MJbiodiesel, 2.29E<sup>-03</sup> a 5.74E<sup>-03</sup> kg/MJbiodiesel of methanol, 1.28E<sup>-04</sup> a 5.90E<sup>-05</sup> kg/MJbiodiesel of catalyst (NaOH) and 1.79E<sup>-03</sup> a 5.13E<sup>-04</sup> kWh/MJbiodiesel of electricity, to produce 2.56E<sup>-02</sup> kg/MJbiodiesel of biodiesel and 1.89E<sup>-03</sup> a 5.41E<sup>-03</sup> kg/MJbiodiesel of glycerol.

According to Iglesias et al. (2012) to produce 1 kg of biodiesel, 1.09 kg of waste oil is needed. As a result, the production of biodiesel, employing waste food oils, allows to reuse and reduce by 88% the volume

of these residues, being 2% solid raw material, 10% glycerin and 88% energetic ester (NATIONAL ASSOCIATION FOR THE CONSERVATION OF NATURE, 2002).

Moreover, currently developed technology to remove impurities present in biodiesel, coproduction of the by-product glycerol, is based on high temperature and low-pressure distillation process. However, since glycerol is subjected to contact with methanol, it is unsuitable for distillation process (PAGLIARO et al., 2009). Furthermore, disposal of low value crude glycerol is an environmental issue, as it may be understood as an environmental passive. Incineration is the current method of disposal for the surplus glycerol in which it is used to produce energy (ANUAR et al., 2016).

Regarding the energetic aspect, the most significant impacts are due to the modification of the availability of fossil energy sources and the preservation of energy resources, as well as the insertion of an alternative energy source and the modification of the availability of energy resources.

According to EPA (2013), replacing fossil fuels with biofuels - fuels produced from renewable organic material - may auxiliate to reduce some undesirable aspects of fossil fuel production and use. Second and third generation biofuels have significant potential to reduce GHG emissions relative to conventional fuels because feedstocks can be produced using non-agricultural land. Moreover, in the case of waste biomass, no additional agricultural production is required, and indirect market-mediated GHG emissions can be minimal if the wastes have no other productive uses.

The U.S. Energy Information administration (EIA, 2018) related that biodiesel combustion produces fewer sulfur oxides, less particulate matter, less carbon monoxide, and fewer unburned and other hydrocarbons.

Another reason in the interest of replacing fossil fuels with biofuels is the reduction of external dependence on oil, due to the uncertainty about the future availability of nonrenewable resources and the geopolitical tensions between the oil producing regions (MME, 2017b).

According to Table 33, relating to physical environment, soil dimension (65.00) features a negative impact - soil pollution - due to the risk of possible spillage of stored waste cooking oil, and a positive impact value related to the maintenance of soil quality category. Since waste oil is reused in the production process, installation or enlargement of oilseed plants and land area for crop production is dispensable, therefore maintaining the quality and characteristics of the soil. In addition, according to Oliveira (2015), only one liter of oil contaminates up to one

million liters of water. Therefore, recovering waste cooking oil (WCO) results in an important positive impact.

The impacts discussed in the physical environment can be related to the SDGs 7, 9, 12 and 13, since they address the modification of the availability of fossil energy sources and energy resources, preservation of energy resources, innovations in productive process and insertion of alternative energy and changes in waste generation and reuse.

Regarding the socioeconomic environment, it was determined a GEIV of +41.03, where the health (22.66), social (3.43) and economic (97.00) dimensions were those that performed positive impacts. As to the social dimension, the positive significant impacts were: improvement of the quality of life, change in the local social sectors and the dynamization of the availability of local services, all of which can be correlated with each other. Positive impact can be understood by the fact that the reuse of WCO encourages new market options for fuels, as well as the sale of by-products such as glycerin, soap and animal feedstuffs, thus providing diversification in trade and increase of local employability, impacting on the expansion of the quality of life of those directly affected.

Souza et al. (2012) presented an analysis of the social impacts of biodiesel production, where two aspects were considered: (1) job and income generation, and (2) environmental education of the local population. On regards of the first evaluated aspect, two positive results were identified, direct jobs created from the operation of the pilot plant and indirect jobs created (in cooperatives) for collecting WCO. In terms of environmental education, authors related the project minimized the risk of pouring WCO down the sink into the sewage system in hotels, restaurants, and by, offering a sustainable alternative that brought economic benefits and helped protecting the environment. This project also encouraged people living in the district to collect the cooking oil they use at home to send it to the cooperatives.

Relating to the economic dimension, employment and income generation result in a great positive impact. The cost generated considered in every productive process represents a great negative impact to the entrepreneur's point of view. The health dimension lists the impacts of interference on workers' health as well as work-related accidents, punctuating them as small negative impacts, since the raw materials used do not present potential risks. However, plasma technology, because it operates through high voltage, is the most important factor regarding accidents at work. Therefore, the focus is on the means and safety equipment for workers to reduce the risks to which they are exposed.

The impacts discussed in the socioeconomic environment can be related to the SDG's 8, since they address the improvement of the quality of life, change in local partner sectors, local services grow, generation of employment and income and reducing unemployment rates.

When compared to biodiesel production using the chemical catalysis, the plasma process features a major advantage in the physical environment of 41.59% of significance of positive impacts, justified, mainly, by the aspects of the inputs of the production process and energy. Plasma process uses less water and results in a lower proportion of by-product production, such as glycerin (Table 35). Regarding the aspect of energy, plasma technology also presents itself as an innovative and promising energy alternative for the conversion of conventional chemical processes.

**Table 35** Biodiesel and glycerin production by biodiesel production processes.

<b>Quantities</b>	<b>Chemical catalysis process</b>	<b>Plasma technology process</b>
<b>Biodiesel production - BP (ml)</b>	29.5	22.0
<b>Glycerin production - GP (ml)</b>	6.0	2.4
<b>BP/GP rate</b>	4.92	9.17

Source: Authors, 2018.

In the socioeconomic environment, the production process using the chemical catalysis presents a gain of 17.80% in relation to the plasma technology, mainly with respect to the health and safety of the workers, since the plasma process, because it works with high voltages and process of high energy transfer, offers more risks to workers. However, regarding social gains, the two processes are quite equivalent, since they offer a dynamization of the economy and diversify the amount of local labor opportunities. Although not expected, the economic aspects are also very close, and the plasma process presented a higher initial investment, however, due to the decrease of by-products generated and the smaller amount of inputs used, it reflects significant savings for the entrepreneur.

The production process through the chemical catalysis resulted in a GEIV of 58.37, and the plasma process, GEIV of 64.66.

#### 4.4.3.3 Costing of the production processes

The amount of biodiesel (76.82%) and by-product (15.62%) resulted in a loss of 36.46% in relation to the inputs used (Table 36). It featured a 92.44% of product formed in relation to the inputs used, with a yield decrease of approximately 7.56% of the chemical catalysis process; and the amount of biodiesel (57.29%) and by-product (6.25%) of plasma technology process (Table 36). This decrease can be related to the breaking bonds of chemical processes and washes performed to resulting biodiesel.

**Table 36** Biodiesel and Glycerin yields by technology.

Techniques processes	Products	Sample (ml)	Amount of products formed (%)	Loss (%)
<b>Chemical Catalysis</b>	Biodiesel	29.5	76.82	<b>7.56</b>
	Glycerin	6.00	15.62	
<b>Plasma Technology</b>	Biodiesel	22.00	57.29	<b>36.46</b>
	Glycerin	2.40	6.25	

Source: Authors, 2018.

Applying (Equation 9, it was possible to obtain the costs of the biodiesel samples of the two different processes. The producing cost per liter of biodiesel under chemical catalysis was USD 0.096.L<sup>-1</sup>, considering the inputs described in Table 37 and USD 0.075 per liter of biodiesel produced under plasma technology. It was noticed that the main cost-increasing contributors were the electric energy in chemical catalysis, methanol and KOH, used as a catalyst in plasma process.

**Table 37** Cost required per liter of biodiesel produced.

<b>CHEMICAL CATALYSIS</b>		<b>PLASMA TECHNOLOGY</b>	
<b>Input</b>	<b>Costs for biodiesel [USD.L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Input</b>	<b>Costs for biodiesel [USD.L<sup>-1</sup>]</b>
<b>Waste cooking oil</b>	0.0046	<b>Waste cooking oil</b>	0.0046
<b>Methanol</b>	0.0258	<b>Methanol</b>	0.0258
<b>KOH</b>	0.0232	<b>KOH</b>	0.0232
<b>Water</b>	2.96E <sup>-06</sup>	<b>Water</b>	7.84E <sup>-06</sup>
<b>Electric Energy</b>	0.0428	<b>Eletric Energy</b>	0.0124



<b>Biodiesel value (USD.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>0.096</b>	<b>Biodiesel value (USD.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>0.075</b>
<b>Product (B) / Costs (C) rate</b>	<b>0.305</b>	<b>Product (B) / Costs (C) rate</b>	<b>0.291</b>

Source: Authors, 2018.

Considering a safety factor of 10% in relation to the total cost obtained to produce 1 L of biodiesel, the total value to be considered USD 0.096 to 0.105, in chemical catalysis and USD 0.075 to 0.082, in plasma technology. According to the costs obtained, it was possible to notice that plasma technology presents a 21.87% lower production cost than the catalytic process, which can be reflected in the higher water consumption and the higher energy expenditure due to the use of electrical equipment by a larger period.

However, plasma technology performs a reduction of generated products of approximately 25% relative to the production process through chemical catalysis. It was observed a ratio of production cost and formed product of 0.291, and of the catalytic process of 0.305. This ratio demonstrated less than 5% of the difference between the products generated and costs of the both conversion processes. Then it may be affirmed that the studied processes are similar proportionally, with respect to volumes produced, having plasma technology gains due to lower cost and lower quantity of by-products.

#### 4.4.3.4 Process Sustainability Score

The Process Sustainability Scores (ProcSs) was obtained using (Equation 10, (Equation 11 and (Equation 12, which relates the Partial Sustainability Scores of environmental ( $PS_{S_{env}}$ ), social ( $PS_{S_{soc}}$ ) and economical ( $PS_{S_{econ}}$ ) dimensions. Table 38 presents the absolute values of Partial Sustainability Scores of environmental obtained.

**Table 38** Partial Sustainability Scores of environmental (PSs).

<b>Partial Sustainability Scores (PSs)</b>		<b>Chemical Catalysis</b>	<b>Plasma Technology</b>
<b>Environmen tal <math>PS_{S_{env}}</math></b>	Water	1008	2131
	Soil		
	Air		
	Energy		

<b>Economic PSS<sub>econ</sub></b>	<b>Production Inputs</b>			
	Forests			
	Health		154	92
	Social			
	Economic		412	388
	Input Cost			

Source: Authors, 2018.

According to the methodology, the absolute values of the PSs that are below the average value will obtain ProcSs equal to zero, and the values above the average value will obtain ProcSs equal to 1 (one). (Equation 13 lists the PSs and shows the absolute value of ProcSs).

In this way, Table 39 represents the values entered for the ProcSs for the processes of chemical catalysis and plasma technology.

**Table 39** Process Sustainability Score (ProcSs).

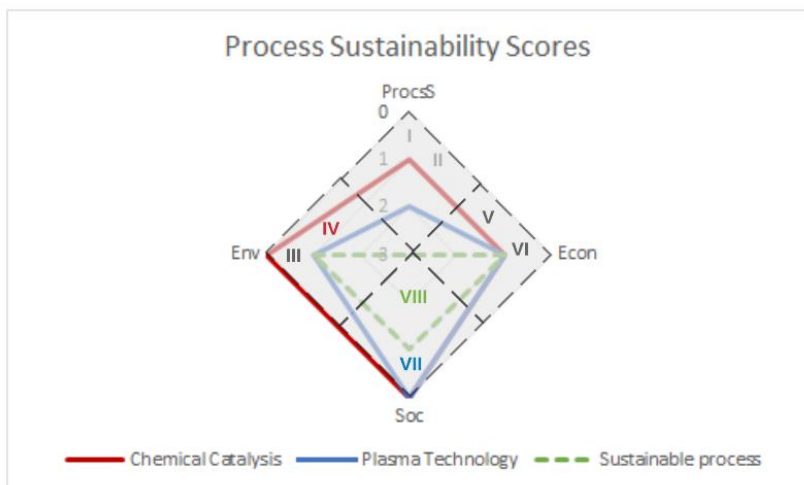
<b>Partial Sustainability Scores (PSs)</b>	<b>Chemical Catalysis</b>	<b>Process Sustainability Score (ProcSs)</b>	<b>Plasma Technology</b>	<b>Process Sustainability Score (ProcSs)</b>
<b>Environmental PSS<sub>env</sub></b>	1008	0	2131	1
<b>Social PSS<sub>soc</sub></b>	154	0	92	0
<b>Economic PSS<sub>econ</sub></b>	412	1	388	1
<b>Total ProcSs</b>	<b>1</b>		<b>2</b>	

Source: Authors, 2018.

According to Table 39 and relating it to the process through the chemical catalysis showed ProcSs equal to 1, demonstrating a Weak Sustainability, with good results in only one of the three dimensions sustainability and need to direct actions to achieve the sustainable development. However, the process using plasma technology also presented ProcSs equal to 2, which demonstrates a relative sustainability, related to processes with good results in two of the three dimensions sustainability, but that still need to improve actions to achieve the sustainable development.

The ESG (Fig. 37) for the process through chemical catalysis was classified as IV, demonstrating a good economic performance, bad social interaction and actions uncommitted with the environmental aspects. The plasma process was classified as VII, presenting a good economic performance, bad social interaction and processes that are committed with the environmental aspects. The results are consistent with those presented by the GEIVs, since environmental and economic gains go beyond the social-related earnings scales, once these aspects could only be rigorously assessed on an industrial and market scale.

**Fig. 37** Enterprise Sustainability Grid (ESG) of chemical catalysis and plasma technology.



Source: Adapted from Callado (2010).

Moret et al. (2009) analyzed sustainability, addressing it as a result of the synergy of environmental, social and economic dimensions. Each dimension incorporated four elements of analysis: the environmental dimension analyzed atmospheric emissions, the application of Clean Development Mechanism (CDM), land use and residual inputs; in the social dimension, family farming, employment and income generation, as well as participation and social organization and energy service were evaluated; and in the economic dimension the energy balance, the avoided costs, the use of by-products and the investments in the production chain are evaluated.

The authors obtained a sustainability percentage of 75% in the Economic Dimension, 48.8% in the Environmental Dimension and 43.8% in the Social Dimension, concluding that the sustainability of the biodiesel production chain depends on the adequate targeting of environmental, social and environmental externalities. incorporating in the assessments of feasibility, not only technical or economic information or data, reaffirming that the productive chain must be conducted on a sustainable basis. The results of Moret et al. (2009) differ from those achieved in this research, where the biotic and physical dimensions represent a greater percentage of interference in the Sustainable Production Potential compared to the economic dimension.

According to the results presented, the plasma technology performed higher PSs value in the environmental dimensions, and the PSs of the social and economic dimension was higher for the chemical catalysis process, due to the relation of costs to the entrepreneur. In this context, some differences were observed between the processes, with the environmental dimension resulting in 52.69% of plasma process gains. In the social dimension, gains are reflected in 40.26% for the catalytic process and in the economic dimension, the catalytic process has a gain of only 5.82% compared to plasma technology. This gain can be attributed to the modification of the availability of fossil energy sources, preservation of energy resources, insertion of alternative energy, modification of the availability of the energy resource, generation of by-products in the production process, alteration of the volume of water used in the production process, reuse of solid waste, maintenance of forest and agricultural resources, generation of employment and income, and reduction of unemployment rates.

#### **4.4.4 Conclusion**

This paper presents discussions regarding the main environmental aspects and impacts as well as production costs and sustainable propention of biodiesel production under plasma technology and chemical catalysis technology. Biodiesel production from WCO is assessed considering the stages of collecting, transporting and storing of the WCO, pre-treatment of WCO, characterization of WCO, stages of biodiesel production, purification of biodiesel, characterization of biodiesel and biodiesel storage.

Regarding to environmental and social impacts, it was observed that plasma technology featured some advantages, such as the

modification of the availability of fossil energy sources, preservation of energy resources, insertion of alternative energy, modification of the availability of energy resources, generation of production process, reuse of solid waste, maintenance of forest and agricultural resources, generation of employment and income, and reduction of unemployment rates, reflecting a higher GEIV value (+64.66) than the chemical catalysis process (+58.37).

These results reinforce the fact that alternative sources of energy, such as biodiesel, reduce the use of fossil energy sources, such as diesel, by modifying the availability of fossil energy sources; and still promoting positive modifications to current energy matrix, mainly related to an innovative alternative, such as plasma technology.

Assesment made remark that the conventional catalytic process produced samples of biodiesel with an approximately yield of 77%, and the plasma process obtained a yield of about 57%, demonstrating a disadvantage in relation to the chemical process. On the other hand, while the chemical catalysis process generated approximately 15% of by-products, which require treatment after final destination, at a final product value of USD 0.096.L<sup>-1</sup>; the plasma process generated only 6% by-product, which reflects in a savings by the producers, at a biodiesel cost value of USD 0.075.L<sup>-1</sup>. In this way, it can be affirmed that plasma technology offers an economy in terms of the generation of fewer by-products and lower production value.

Regarding the sustainable production potential, plasma technology exceeds the catalytic process, since environmental gains are larger and the production costs are lower, resulting in a product with 52.69% of environmental gains and just 5.82% of disadvantages in economic dimension.

In this way, it can be concluded that the use of biodiesel production is a form of energy production that performs a positive environmental impact, and when comparing production processes, the process under plasma technology offers greater environmental advantages with acceptable and similar production costs than catalytic process.

## **Acknowledgement**

The authors acknowledge CAPES, UFSC, UNISUL and financial support from Foundation for Research and Innovation of Santa Catarina State – FAPESC 3896/2013 (Brazil).



**CAPÍTULO 5**  
**CONSIDERAÇÕES FINAIS**





## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS

### 5.1 CONCLUSÕES

O estudo do Potencial de Sustentabilidade da conversão de ésteres, a partir de óleos residuais de fritura, através da tecnologia de plasma, permitiu levantar algumas conclusões que serão debatidas neste Capítulo.

A partir do estudo dos processos convencionais de conversão de óleo vegetal residual em ésteres, notou-se que o biodiesel é uma das possibilidades de combustível mais estudadas pelos pesquisadores com a finalidade de produzi-lo a um custo menor e com ótimas propriedades de combustível. Diante disso, o custo de produção é um fator desafiador, que vem sendo tratado através da modificação no uso de catalisadores e de matérias-primas. Percebeu-se o uso crescente de óleos residuais como alternativa aos óleos vegetais, e ainda a utilização de catalisadores heterogêneos que promovam os processos de esterificação e transesterificação simultaneamente. Há ainda a constatação de que os catalisadores homogêneos são ainda os mais utilizados, uma vez que as reações ocorrem com maior velocidade do que quando utilizados os catalisadores heterogêneos.

Foi possível obter um biodiesel, através do processo de catálise química, com uma taxa de conversão de 76.28%, com uma eficiência de produção de 76.82% e 15.62% de formação de subprodutos com um tempo de reação de 30 minutos. O valor de produção foi de 0.096 USD.L<sup>-1</sup>. Com relação a avaliação dos impactos ambientais do processo produtivo convencional obteve-se um Valor Global de Impacto (VGI) de +29.51, classificando o processo como positivo, porém, como o valor da avaliação foi de baixa escala, entende-se o processo como neutro, com ganhos pouco significativos na dimensão ambiental, sendo esses relacionados, principalmente, ao meio biótico, com relação a manutenção das florestas e dos recursos florestais, bem como a redução de queimadas de uso dos defensivos agrícolas; ao meio físico relacionando a conservação da energia. Os resultados encontrados na avaliação ambiental, social e econômica permite afirmar que a utilização dos óleos residuais como matéria-prima para produção de biodiesel é viável e ambientalmente segura.

A partir da confecção das duas geometrias diferentes dos reatores de plasma foi possível obter resultados positivos de picos de ésteres nas amostras analisadas. Além disso, através da caracterização do óleo vegetal utilizado, foi possível conhecer a composição química da mistura de óleos vegetais residuais. Dentre elas a densidade, acidez, índice de

saponificação, índice de peróxidos e o perfil de ácidos graxos do óleo vegetal in natura.

Os resultados do 'piloto 1' permitiram concluir que é possível produzir biodiesel através da tecnologia de plasma descarga corona, sem adição de catalisadores e, conseqüentemente, sem formação de subprodutos em um período de 110 minutos e com 30 ml de amostra. Através da análise de cromatografia gasosa, observou-se a formação de picos de ésteres metílicos, confirmando a possibilidade de uso da tecnologia de plasma na produção de biodiesel.

Os resultados do 'piloto 2' foi possível obter uma conversão de óleo residual em ésteres de 88.58%, nem tempo de reação de 30 minutos. Foram formados 22 ml de biodiesel e 2.4 ml de glicerina, demonstrando um ganho de 14% da tecnologia de plasma, frente ao processo catalítico convencional e 66% de glicerina formada. Sendo assim, evidenciaram-se as principais vantagens da tecnologia, como sendo a facilidade na separação dos produtos e subprodutos formados, maior taxa de conversão em ésteres e menor produção de glicerina. Desta forma, pode-se afirmar, mais uma vez, que a tecnologia de plasma se mostra efetiva na transformação dos óleos residuais em ésteres e apresenta ganhos ambientais significativos.

Ressalta-se que o resultado de conversão observado, de 88.58%, ainda não se encontra nos parâmetros de qualidade aceitáveis pela Portaria da Agência Nacional de Petróleo (ANP), que exige uma taxa de conversão em ésteres de 96.5%. Entretanto, foram levantados, neste trabalho, uma série de bibliografias referentes a produção de biocombustíveis que não atingem essa taxa de conversão exigidas, e que, apresentam eficiências energéticas comprovadas. A utilização para produção energética em pequenas comunidades, comunidades remotas e/ou distantes dos centros de distribuição, e ainda a utilização em motores alternativos, que permitem o uso de combustíveis de menor qualidade, são os principais artifícios de uso para o produto estudado.

Quanto a avaliação dos impactos ambientais, sociais e econômicos do processo de conversão de óleo vegetal em ésteres através da tecnologia de plasma obteve-se um Valor Global de Impacto de +58.02, que são refletidos em vantagens como a modificação na disponibilidade dos recursos energéticos, reutilização de resíduos, manutenção das florestas e recursos agrícolas, geração de emprego e renda e redução de custos para o empresário.

Foi possível concluir ainda que o custo de produção do biodiesel através do plasma foi de 0.075 USD.L<sup>-1</sup>, o qual demonstra um ganho de 96.61% dos aspectos ambientais, sociais e econômicos, frente ao processo

via catálise química. Diante dos valores bastante próximos, quanto ao custo de produção, dos dois processos catalíticos estudados, é possível afirmar que a tecnologia de plasma apresenta vantagens em decorrência do baixo custo e da pequena contribuição na formação de subprodutos.

Os resultados obtidos com a avaliação ambiental, social e econômica dos processos de conversão também foram atribuídos e relacionados aos Objetivos Globais de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas, onde pode-se observar a contribuição do atendimento de alguns objetivos como a modificação da matriz energética para as energias limpas e sustentáveis, o desenvolvimento econômico e o trabalho digno, a busca por processos inovativos e de produção responsável e consciente e a manutenção de vida nas terras, de modo a preservar e recuperar a fauna e flora.

Diante disso de todos os resultados obtidos, atingiu-se um Escore de sustentabilidade da produção de ésteres através da tecnologia de plasma igual a 2, classificando-o como um processo de relativa sustentabilidade, e para o processo catalítico convencional, o índice foi 1, demonstrando um processo de sustentabilidade fraca. Também pode-se avaliar o grid de sustentabilidade dos processos, onde o processo catalítico apresentou uma boa performance econômica, uma baixa interação social e ações não comprometidas com o meio ambiente. Já o processo através da tecnologia de plasma permitiu uma boa performance econômica, baixa interação social e ações comprometidas com o meio ambiente.

Conclui-se, portanto, que a tecnologia de plasma se mostra favorável e vantajosa frente aos processos convencionais de produção de biodiesel e com boa performance ambiental, já que, levando-se em consideração as semelhanças econômicas dos valores de custo, os ganhos ambientais podem ser percebidos através da alteração no volume de água utilizadas nos processos, reutilização de resíduos, baixa produção de subprodutos, geração de emprego e renda e diminuição de taxas de produção.

## 5.2 RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Diante dos resultados obtidos, recomenda-se para pesquisas futuras:

Quanto aos processos de produção de biodiesel estudados recomenda-se a produção de maior quantidade de biodiesel, de pelo menos um litro, para que os cálculos de custos e, ainda, as proporções da análise ambiental, sejam submetidas a uma análise em escala real. Além

disso, recomenda-se a efetivação das análises químicas de todos os parâmetros de qualidade descritos nas legislações e normativas legais.

Em relação a utilização da tecnologia de plasma, sugere-se o experimento em condições semelhantes às estabelecidas neste trabalho, porém, de modo a avaliar a eficácia de outras geometrias de reator, principalmente reatores com eletrodos submersos, bem como a injeção de diferentes tipos de gases, em tempos distintos e menores tensões. A recomendação visa a maior taxa de conversão dos triglicerídeos em ésteres, e a extinção do uso de catalisadores, de forma que somente a tecnologia de plasma funcione como agente catalisador.

Quanto a avaliação dos impactos ambientais, sociais e econômicos, recomenda-se a criação de uma base de dados referentes as três dimensões, as quais deverão ser coletados através de um número maior de especialistas na área produtiva, assim como o levantamento de dados reais de impactos provenientes da avaliação ambiental de um processo produtivo em escala industrial. Aliado a isto, e de forma a corroborar com a base de dados recomendada, sugere-se que os custos de produção sejam levantados em escala industrial e que sejam levantados, além dos custos, as despesas e a margem de lucros, além dos jutos e variações inflacionárias, para a formação de um preço de venda do biodiesel produzido.

Por fim, sugere-se que o potencial de sustentabilidade da forma como foi abordado, possa servir de subsídio para a avaliação da sustentabilidade de outros processos produtivos. Recomendando-se que se formule uma diretriz com metas pré-definidas que busquem o melhoramento contínuo dos indicadores de sustentabilidade do processo.

Reiterando que a avaliação contínua do potencial de sustentabilidade vai ao encontro dos objetivos globais evidenciados pela ONU, e que, portanto, deve-se buscar fomentar uma parceria junto às instituições públicas de pesquisa e de apoio ao desenvolvimento para implementação de programas e projetos amparados em políticas públicas que auxiliem na transição da matriz energética para tecnologias mais limpas e sustentáveis.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A. L. et al. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Piracicaba, v. 37, n. 1, p. 260-268, jul. 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-35982008001300030>.

ABDUL-MAJEED, W. S.; AAL-THANI, G S.; AL-SABAHI, J. N. Application of Flying Jet Plasma for Production of Biodiesel Fuel from Wasted Vegetable Oil. **Plasma Chemistry and Plasma Processes**, v. 36, n. 6, p. 1517-1531, jul. 2016.

ABIOVE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Alterações no Quadro de Oferta e Demanda** **Alterações no balanço de oferta e demanda do Complexo Soja**. Disponível em: <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>> Acesso em 08 Jan. 2019.

AKBAR, E. et al. Preparation of Na doped SiO<sub>2</sub> solid catalysts by the sol-gel method for the production of biodiesel from jatropha oil. **Green Chemistry**, v. 11, p. 1862–1866, set. 2009.

ALMEIDA, J. K. P. A.; TEIXEIRA, C. C. M.; MELLO, J. R. Caracterizações Físico-Químicas De Óleos Vegetais Utilizados Para Produção De Biodiesel Com Metodologias Alternativas Simples. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO - INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E PROPRIEDADE INTELECTUAL: Desafios da Engenharia de Produção na Consolidação do Brasil no Cenário Econômico Mundial, 26., 2011, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: ABEPRO, 2011. p. 1-14.

ALMEIDA, J. S. **Estudo da estabilidade oxidativa de blendas diesel/biodiesel para uso automotivo**. 2018. 40 f. Monografia (Grauação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

ALNUAMI W. et al. Evaluation of Different Materials for Biodiesel Production. **International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)**, v. 3, n. 8, p. 2278-3075, Jan. 2014.

ANDRADE, J. M. R. **Sustentabilidade Empresarial: um estudo exploratório nas empresas hoteleiras da região metropolitana de Natal/RN**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Contábeis – Programa Multiinstitucional e Inter-Regional de Pós-Graduação em Ciências Contábeis) – Universidade de Brasília (UnB), Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2012.

ANDRADE, R. P. **Física dos gases ionizados: uma proposta para introdução de conceitos e experimentos para estudo do quarto estado da matéria - o plasma no ensino médio**. 2017. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ensino de Física) – Universidade de Brasília (UnB) / Instituto de Física. Brasília, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/>>. Acesso em: 24 Nov. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. **Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional**. Brasília, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). 2016a. **Boletim Mensal Do Biodiesel**. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2016/05/Boletim-ANP-Abril.pdf>>. Acesso em: 12 Mai. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). 2016b. **Sistema de Levantamento de Preços**. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo\\_Por\\_Estado\\_Municipio.asp](http://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo_Por_Estado_Municipio.asp)>. Acesso em: 03 Abr. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). 2018. **Boletim Mensal do Biodiesel – Novembro 2018**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de>>

biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: 08 Jan. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resumo dos leilões**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/distribuicao-e-revenda/leiloes-de-biodiesel/leiloes-de-biodiesel-interna?view=default>>. Acesso em: Jan. 2018.

ANUAR, M R.; ABDULLAH, A. Z. Ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oil using hydrotalcite prepared by combustion method as catalyst. **Applied Catalysis A – General**, v. 514, p. 214-223, Mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.023>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). **Produção de biodiesel por matéria-prima**. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>>. Acesso em: 13 Outubro 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). **Cadeia Produtiva de Oleaginosas e Biodiesel**. 2017. Disponível em: <http://www.abiove.org.br/site/busca.php?tag=&busca=MTk=>. Acesso em: 01 novembro 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BARES E RESTAURANTES (ABRASEL). **Reciclar óleo é garantia de lucro na Grande BH**. Disponível em: <<http://www.abrasel.com.br/noticias/684-290811-reciclar-oleo-e-garantia-de-lucro-na-grande-bh-.html>>. Acesso em: 12 de Dezembro 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 14001: Gestão Ambiental – Avaliação de desempenho ambiental – Diretrizes**. Rio de Janeiro, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 14031: Sistemas De Gestão Ambiental - Especificação e Diretrizes para uso**. Rio de Janeiro, 2004b.

ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIODIESEL NO BRASIL (APROBIO). **Brasil recicla 30 milhões de litros de óleo de cozinha na produção de biodiesel**. 2016. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/2016/01/29/brasil-recicla-30-milhoes-de-litros-de-oleode-cozinha-na-producao-de-biodiesel/>>. Acesso em: 08 Mai. 2017.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1999-2008, 2010.

ASIF S. et al. Cleaner production of methyl ester from non-edible feedstock by ultrasonic-assisted cavitation system. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 1360-1373, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.081>

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2671– 2686, Jun. 2012.

AZCAN, N.; YILMAZ, O. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation. **Fuel**, v. 104, p. 614-619, Fev. 2013.

AWORANTI, O. A.; AGARRY, S. E.; AJANI, A. O. Statistical Optimization of Process Variables for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Heterogeneous Base Catalyst. **British Biotechnology Journal**, v. 3, n. 2, p. 116-132, Fev. 2013.

BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion Management**, v. 49, n. 10, p. 2727–41, Out. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.016>

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 124-127, Jul. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.012>

BARROS, L. P. R. C. **Modificação Superficial do Tecido de malha de ácido polilático (PLA) por tratamento Plasma**. 2013. 120 f.



Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

BARNEBEY, H. L.; BROWN, A. C. Continuous fat splitting plants using the Colgate-Emery process. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 95–99, Mar. 1948.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6-7, p. 1628-1634, Ago-Set, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.09.031>

BENSMIRA, M. et al. Effect of lavender and thyme incorporation in sunflower seed oil on its resistance to frying temperatures. **Food Research International**, v. 40, n. 3, p. 341–346, Abr. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.10.004>

BEZERGIANNI, S.; KALOGIANNI, A.; DIMITRIADIS, A. Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing. **Fuel**, v. 93, p. 638–641, Mar. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.053>

BiodieselBR. **Glicerina bate recorde de preço em fevereiro**. 2016. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-bate-novo-recorde-de-preco-em-fevereiro-060318.htm>>. Acesso em: 12 Dez. 2016.

Biomercado. **Oferta de glicerina e produção de biodiesel**. Disponível em: <[http://biomercado.com.br/not\\_detalhe.php?noticia=1248#](http://biomercado.com.br/not_detalhe.php?noticia=1248#)>. Acesso em: 11 Set. 2018.

BIOX Process. **Biodiesel, Delivered Blends, & the Knowhow Behind them**. 2017. Disponível em: [www.bioxcorp.com](http://www.bioxcorp.com). Acesso em: 08 Mai. 2017.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**. 3 Ed. New York: Springer-Verlag, 2004, 700 p.

BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.

57, n. 4, p. 609-658, Abr. 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547\(01\)00406-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0584-8547(01)00406-2).

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Óleos e gorduras utilizados em frituras**. Inf. Técnico, n. 11, de 5 de Outubro de 2004. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11\\_051004.htm](http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm)>. Acesso em: 10 Nov. 2016.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acesso em: 25 Ago. 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. **Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados**. Brasília, 2006.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 20 de março de 2016. **Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm)>. Acesso em: 20 Nov. 2016.

BRITO, F. O. **Desenvolvimento de Usina de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura usando simuladores de processo: aspectos operacionais e ambientais**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

CADORIN, B. M. **Estudo Químico da Degradação do corante alaranjado de metila por plasma frio de descarga elétrica de alta tensão estabilizada por fluxo de gás**. 2016. 206 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

CALDAS, B. S. et al. Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oil waste using ionic liquid [HMim][HSO<sub>4</sub>] as catalyst.

**Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 289–297, Fev. 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.047>

CALLADO, A. L. C. **Modelo de Mensuração de sustentabilidade empresarial: uma aplicação em vinícolas localizadas na Serra Gaúcha**. 2010. 216 f. Tese (Doutorado em Agronegócios) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010a.

CALLADO, A. L. C., FENSTERSEIFER, J. E. Mensuração De Sustentabilidade Através Do Grid De Sustentabilidade Empresarial (Gse): Um Estudo No Setor Vinícola. 2010. In: CONGRESSO SOBER – SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 48., 2010, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande, 2010.

CAMARGO, C. R. et al. Gestão do uso de energia e do desempenho inovador sustentável na cadeia de suprimentos da indústria mineral: análise de três empresas. In: FÓRUM INTERNACIONAL ECOINNOVAR, 6., 2017, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria, 2017.

CANACKI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions Of The Asae**, v. 5, n. 42, p. 1203-1210, Jul. 1999.

CANACKI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 183–190, Jan. 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.022>

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **ASABE**, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

CÂNDIDO, G. A. **Desenvolvimento sustentável e sistemas de indicadores de sustentabilidade: formas de aplicações em contextos geográficos diversos e contingências específicas**. Campina Grande: Ed. UFCG, 2010. 469 p.

CAPAZ, R. S. **Estudo do desempenho energético da produção de biocombustíveis: Aspectos metodológicos e estudo de caso**. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

CARRARETTO, C. et al. Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations. *Energy*, v. 29, n. 12–15, p. 2195–211, 2009.

CARTER, D. et al. *How To Make Biodiesel*. Pennsylvania: Low-Impact Living Initiative, 2005, 113 p.

CASAGRANDE, E.F. Inovação tecnológica e sustentabilidade: possíveis ferramentas para uma necessária interface. In: ENCONTRO DA ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ADMINISTRAÇÃO, 1., 2004, Curitiba. Anais... Curitiba: Enanpad, 2004.

CASAN – Companhia Catarinense de Águas e Saneamento. **Tarifa aplicada para imóveis destinados ao exercício de atividades industriais**, 2016. Disponível em: <<https://www.casan.com.br/menu-conteudo/index/url/industrial#300>>. Acesso em 12 Dez. 2016.

CASEY, T. The Smell of Change is in the Air with Renewable Biodiesel from Sewage. 2010. Disponível em: <<https://cleantechnica.com/2010/05/29/the-smell-of-change-is-in-the-air-with-renewable-biodiesel-from-sewage/>>. Acesso em: 15 Out. 2016.

CASTANHEIRA, E. G. et al. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 680-691, Fev. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2013.09.062>.

CASTELLANELLI, C. A. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS**. 2008. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

CAVALCANTI K. S. B. et al. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 1172-1176, Nov. 2009.

CAVALETT, O.; ORTEGA, E. Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 1, p. 55–70. Jan. 2010.

CAVANI, C.; ROBERTO, M. **Simulação de uma Descarga de RF com Argônio e Oxigênio pelo método PIC/MCC**. 2001. Disponível em: <http://www.bibl.ita.br/viiencita/Simulacao%20de%20uma%20descarga%20de%20RF.pdf>. Acesso em: 10 Jun. 2016.

CECI, F.; PIETROBON, R.; GONÇALVES, A. L. Turning text into research networks: information retrieval and computational ontologies in the creation of scientific databases. **PloS One**, v. 7, n. 1, e27499, p. 1-9, Jan. 2012.

CELESC – Centrais Elétricas de Santa Catarina. **Taxa tarifária de 2018**. Disponível em: <http://www.celesc.com.br/portal/index.php/duvidas-mais-frequentes/1140-tarifa>>. Acesso em 12 Ago. 2018.

CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa. **Banco de dados de biomassa no Brasil**. Disponível em: <http://infoener.iee.usp.br/cenbio/apresenta.htm>>. Acesso em: 25 Nov. 2016.

CÉSAR, A. S. **A competitividade da produção de biodiesel no Brasil: uma análise comparativa de mamona, dendê e soja**. 2012. 246 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de São Carlos São Carlos, São Carlos, 2012.

CETINKAYA, M. et al. **Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel**. *Energy Conversion & Management* v. 46, p. 1279–1291, 2005. 10.1016/j.enconman.2004.06.022

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes Sputtering and Plasma Etching**. 1 Ed. Wiley-Interscience Publication, 1980. 432 p.

CHENG, T. W. et al. Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology. **Waste Management**, v. 22, n. 5, p. 485-490, Ago. 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x\(01\)00043-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x(01)00043-5).

CHENG, T. W. et al. Production of coloured glass–ceramics from incinerator ash using thermal plasma technology. **Chemosphere**, v. 68, n. 10, p. 1937-1945, Ago. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.046>.

CHEN, Y. et al. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. **Energy Conversion Management**, v. 50, p. 668–73. Jan. 2009.

CHU, J. P. et al. Characterization of vitrified slag from mixed medical waste surrogates treated by a thermal plasma system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 58, n. 1-3, p. 179-194, Fev. 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894\(97\)00130-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894(97)00130-1).

CHUAH, L. F. et al. Intensification of biodiesel synthesis from waste cooking oil (Palm Olein) in a hydrodynamic cavitation reactor: effect of operating parameters on methyl ester conversion. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 95, p. 235-240, Jul. 2015.

CIOLKOSZ, D. **Using Biodiesel Fuel in Your Engine. Penn State Extension - Renewable and Alternative Energy Fact Sheet**. Disponível em: <<https://extension.psu.edu/using-biodiesel-fuel-in-your-engine>>. Acesso em: 22 Jul. 2018.

CORDELLA, M., STRAMIGIOLI, C., SANTARELLI, F. A set of coherent indicators for the assessment of the energy profitability of energy systems. **Journal of Sustainable**, v. 3, p. 40-47, 2013.

COSTA, M. C. et al. High pressure solid–liquid equilibria of fatty acids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 253, n. 2, p. 118-123, Mai. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2007.02.007>.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, Ago. 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000400017>.

CUBAS, A. L. V. et al. Inertization of Heavy Metals Present in Galvanic Sludge by DC Thermal Plasma. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 5, p. 2853-2861, 4 Mar. 2014a. <http://dx.doi.org/10.1021/es404296x>.

CUBAS, A. L. V.; MACHADO, M. M.; MACHADO, M. M. BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene) Degradation by Cold Plasma. **International Journal Of Chemical, Molecular, Nuclear,**

**Materials And Metallurgical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 421-423, 2014b.

CUBAS, A. L. V., MACHADO, M. M., MOECKE, E. H. S., ANDRADE, P. R., inventores; ANEL MARCAS E PATENTES, cessionário. **Aperfeiçoamento Introduzido em Reator de Plasma Descarga Corona**. Brasil BR 202014022677-5 U2. 2014 Setembro, 12. 2014c.

CUBAS, A. L. V. et al. Biodiesel production using fatty acids from food industry waste using corona discharge plasma technology. **Waste Management**, v. 47, p. 149-154, Jan. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.040>.

D'AGOSTINO, R. et al. **Advanced Plasma Technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 457 p.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000300021>.

DÁLIA, W. S. A produção de biodiesel: uma perspectiva para a agroenergia no Nordeste Brasileiro. In: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C. M. P. N. (Coord.). **O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos**. Brasília, DF: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior: IEL, 2006. p. 27-36.

DASARI, M. A. et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, v. 281, p. 225–231, 2005.

DEBACHER, N. A. et al. Nonthermal plasma induced total mineralization of glyphosate in water in the presence of iron II ions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 3, p. 411–419, Mar. 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140292>

DELATORRE, A. B. et al. Produção de Biodiesel: Considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Perceptivas Online: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 1, n. 1, p. 21-47, 2011. <http://dx.doi.org/10.25242/8868112011510>.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress In Energy And Combustion Science**, v. 31, n. 5-6, p. 466-487, Jan. 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2005.09.001>.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion Management**, v. 47, p. 2271-2282, 9 Jan. 2006.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Mixtures of Vegetable Oils and Animal Fat for Biodiesel Production: Influence on Product Composition and Quality. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 3889-3893, 19 Nov. 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/ef8005383>.

DIAS, R. **Gestão Ambiental: responsabilidade social e sustentabilidade**. 2. ed. São Paulo: Editora Atlas, 2006. 232 p.

DUNFORD, N. T. **Biodiesel production techniques**. (2006). Disponível em: <[www.fapc.biz](http://www.fapc.biz)>. Acesso em: 8 Mar. 2017.

DUNN, R. O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1071–85, 2004. [10.1016/j.fuproc.2004.11.003](http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.003)

ECÓLEO. **Reciclagem**. 2017. Disponível em: <<http://ecoleo.org.br/projetos/6766-2/>>. Acesso em: 13 Ago. 2018.

EDWARDS, B. **O guia básico para a sustentabilidade**. 2. ed. Londres: Riba Enterprises, 2005. 224 p.

EIA - U.S. **Energy Information Administration. Biomass and the Environment**. Disponível em: <[https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=biomass\\_environment](https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=biomass_environment)>. Acesso em: 11 Set. 2018.

EHRENFELD, J. R. Eco-efficiency Philosophy, Theory, and Tools. **Journal of Industrial Ecology**, v. 9, n. 4, p. 6-8, Out. 2005.

EL-GENDY, N. S.; HAMDY, A.; AMR, S. S. A. An Investigation of Biodiesel Production from Wastes of Seafood Restaurants. **International Journal of Biomaterials**, v. 2014, n. 609624, p. 1-17. Out. 2014.



EL-GHARABAWY, A. A. S. A. Cost Analysis for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Plant in Egypt. **International Journal of Smart Grid**, v. 1, n. 1, p. 16-25, 2017.

ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U. Modeling and applications of silente discharge plasmas. **Plasma Science – IEEE Transactions On**, v. 19, n. 2, p. 309-323, 1991.

ELIEZER, S.; ELIEZER, Y. **The Fourth State of Matter: An Introduction to Plasma Science**. 2. Ed. Philadelphia: Bristol - Institute of Physics Publishing, 2001. 224 p.

ELSOLH, N. E. M. **The manufacture of biodiesel from used vegetable oil**. 2011. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica e Mecânica) - Faculty of Engineering at Kassel and Cairo Universities for the Master's of Science degree, Kassel, 2011.

EMBRAPA – EMPRESA BRAISLEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Biodiesel em Feira Botânica**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/18127427/biodiesel--em-feira-botanica>>. Acesso em: 10 de Abr. 2016.

ENCINAR, J. M. et al. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 10907-10914, Dez. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.068>.

ENGUÍDANOS, M. et al. **Techno-economic analysis of biodiesel production in the EU: a short summary for decision-makers**. Seville: Institute for Prospective Technological Studies, 2002.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2205-2224, Dez. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.007>.

EPA – Environment Protection Agency. **Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus**. Department of Agriculture and Department of Energy. Final Report May, 1998, 314 p.

EPA - Environmental Protection Agency. **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions**. Draft Technical Report, EPA420P-02-001, 2002.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Economics of Biofuels**. 2013. Disponível em: <<https://www.epa.gov/environmental-economics/economics-biofuels>>. Acesso em 11 Set. 2018.

EUROPEAN STANDARD TEST METHOD. **EN 14103: fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – determination of ester and Linolenic acid methyl ester contents**. Germany, 2003, 10 p.

FAIRBANKS, M. **Revista química e derivados**. Disponível em: <[http://www.uniamericabrasil.com.br/portugues/report\\_glicerina.pdf](http://www.uniamericabrasil.com.br/portugues/report_glicerina.pdf)>. Acesso em: 03 de Abr. 2016.

FANGRUIMA, M. A. H. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

FARHOOSH, R., EINAFSHAR, S., SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, v. 115, n. 3, p. 933-938, 1 Ago. 2009.

FARIAS, R. S.; ROSSATO, M. V.; DORR, A. C. Desempenho Sustentável Empresarial: Um Estudo de Caso. **Desafio Online**, v. 2, n. 3, Set/Dez 2014.

FATTAH, I. M. R. et al. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstock's. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 356-370, Fev. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.026>

FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura. **Estudo revela que Brasil é um dos países mais eficientes no uso da terra e insumos agrícolas em função de sua alta produção**. 2017. Disponível em: <<http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/es/c/1070557/>>. Acesso em: 11 Set. 2018.

FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura. **Biofuels and food security – A report by The High Level Panel of Experts on Food Security and Nutrition**. 2013. 132 f. Disponível em:

&lt;

[http://www.fao.org/fileadmin/user\\_upload/hlpe/hlpe\\_documents/HLPE\\_Reports/HLPE-Report-5\\_Biofuels\\_and\\_food\\_security.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/hlpe/hlpe_documents/HLPE_Reports/HLPE-Report-5_Biofuels_and_food_security.pdf)>. Acesso em: 08 Jan. 2019.

FEIL, A. A.; NAIME, R. H. Mensuração da Sustentabilidade das Corporações com Selo ISE da BM&FBOVESPA via modelo GSE. **Revista Ambiente Contábil**, v. 7, n. 1, Jan/Jun 2015.

FELDMANN, F. A parte que nos cabe: consumo sustentável. In: **TRIGUEIRO, A. Meio ambiente no século 21**. Rio de Janeiro: Sextante, 2003.

FELIPINI, C. L. Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações. **Integração**, n. 41, p. 147-151, Abr./Jun. 2005.

FET, A. M.; MICHELSEN, O. Industrial Ecology and Eco-Efficiency – Na introduction to the concepts. In: **NATO/CCMS Pilot Study on Cleaner Products and Processes**, Vilnius, Lithuania, Mai. 2002.

FERNANDO, S.; HANNA, M. Development of a Novel Biofuel Blend Using Ethanol-Biodiesel-Diesel Microemulsions: EB-Diesel. **Energy Fuels**, v. 18, n. 6, p. 1695-1703. Set. 2004. 10.1021/ef049865e

FGV – Fundação Getúlio Vargas. **Boletim de Conjuntura do setor energético de 2018**. Disponível em: <[https://fgvenergia.fgv.br/sites/fgvenergia.fgv.br/files/boletim\\_marco-2018\\_rev1\\_final.pdf](https://fgvenergia.fgv.br/sites/fgvenergia.fgv.br/files/boletim_marco-2018_rev1_final.pdf)>. Acesso em: 11 Set. 2018a.

FGV – FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS. **A importância do RenovaBio para o Acordo do Clima**. Disponível em: <https://fgvenergia.fgv.br/noticias/artigo-importancia-do-renovabio-para-o-acordo-do-clima>. Acesso em: 16 Set. 2018b.

FIGUEIREDO, N. M. **Paradigmas modernos da Ciência da Informação**. São Paulo: Polis/APB, 1999.

FIPE - Fundação Instituto de Pesquisas Econômicas. **Impactos Socioeconômicos da Indústria de Biodiesel no Brasil**. 2013. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2014/10/Aprobio-FIPE-RelatorioFinal-setembro-2012.pdf>>. Acesso em: Dez. 2017.

FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 2, p. R1-R24, Jan. 2005.

FRIDMAN, G. et al. Comparison of direct and indirect effects of nonthermal atmospheric-pressure plasma on bacteria. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. 4, p. 370–375, Mai. 2007.

FRIDMAN, A. Plasma Chemistry. New York: Cambridge University Press, 2008.

GABRIEL, R.; BRAUNE, A. Eco-efficiency Analysis: Application and User Contacts. **Journal of Industrial Ecology**, v. 9, n. 4, p. 19-21, 2005.

GARCEZ, C. A. G.; VIANNA, J. N. S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. **Energy**, v. 34, n. 5, p. 645-654, Mai. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2008.11.005>.

GARCILASSO, V. P. **Análise entre processos e matérias-primas para a produção de biodiesel**. 2014. 373 f. Tese (Doutorado em Energia) - Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Energia e Ambiente, São Paulo, 2014.

GARDY, J. et al. Synthesis of  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  solid acid nano-catalyst and its application for biodiesel production from used cooking oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 527, p. 81–95, 2016.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097–1107, 2005.

GERRITY, D. et al. An evaluation of a pilot-scale nonthermal plasma advanced oxidation process for trace organic compound degradation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 493-504, Jan. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.029>.

GHARAT, N.; RATHOD, V. K. Ultrasound assisted enzyme catalyzed transesterification of waste cooking oil with dimethyl carbonate. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 900–905, Mai. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.10.011>

GHAYAL, D.; PANDIT, A. B.; RATHOD, V. K. Optimization of biodiesel production in a hydrodynamic cavitation reactor using used frying oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 322-328, 2013.

GIANNELLOS, P. N. et al. Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties. **Industrial Crops and Products**, v. 16, n. 1, p. 1-9, Jul. 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-6690\(02\)00002-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-6690(02)00002-x).

GIRAÇOL, J. et al. Reduction in ecological cost through biofuel production from cooking oils: an ecological solution for the city of Campinas, Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1324-1329, 2011.

GIRISH, N. et al. Utilization of a cost-effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil. **Fuel**, v. 111, p. 653-658, 2013.

GLASSON, J.; THERIVEL, R.; CHADWICK, A. **Introduction to environmental impact assessment**. 2. Ed. London. UCL Press, 1999.

GLENN, E.P.; BROWN, J.J.; O'LEARY, J.W. Irrigating Crops with Seawater. **Scientific American**, v. 279, p. 76-81, Ago. 1998.

GOMEZ, E. et al. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 614-626, Jan. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.017>.

GRI – GLOBAL REPORTING INITIATIVE. **Diretrizes para Relatório de Sustentabilidade 2000-2006**. Disponível em: <<https://www.globalreporting.org/>> Acesso em: 23 Aug. 2018.

GUDE, V. G.; GRANT, G. E. Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication. **Applied Energy**, v. 109, p. 135-144, 2013.

GUDMUNDSSON, J. T. Global model of plasma chemistry in a low-pressure O<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> discharge. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, p. 328-341, 2002.

GUPTA, A. R.; YADAV, S. V.; RATHOD, V. K. Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide

as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound. **Fuel**, v. 158, p. 800–806, 2015.

GUO F. Transesterification mechanism of soybean oil to biodiesel catalyzed by calcined sodium silicate. **Fuel**, v. 93, p. 468–472, 2012.

HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A. Matérias-Primas Alternativas e Tecnologias para a Produção de Biodiesel. In: **KNOTHE et al. Manual de biodiesel**. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

HAJJARI, M. et al. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445–464, 2017.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, R. **Fundamentos de Física**. São Paulo: Editora LTC, 2012.

HAUGSTEN, K.; GUSTAVSON, B. Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration. **Waste Management**, v. 20, n. 2-3, p. 167-176, Abr. 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x\(99\)00325-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x(99)00325-6).

HAYASHI, D. et al. Influence of gaseous atmosphere on corona-induced degradation of aqueous phenol. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 21, p. 2769-2774, 17 Out. 2000. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/33/21/315>.

HAYYAN, A. et al. Esterification of sludge palm oil using trifluoromethanesulfonic acid for preparation of biodiesel fuel. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 6, p. 1229-1234, Jun. 2013.

HEINLIN, J. et al. Plasma applications in medicine with a special focus on dermatology. **Journal of The European Academy of Dermatology and Venereology**, v. 25, n. 1, p. 1-11, 3 Dez. 2010. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1468-3083.2010.03702.x>.

HEXIS. **Álcool metílico**. Disponível em: <<http://www.hexis.com.br/produto/alcool-metilico-pa-ac-s-11>>. Acesso em: 12 Dez. 2016.

HILDEBRAND, D. H.; TERAQ, J.; KITO, M. Phospholipids plus tocopherols increase soybean oil stability. **Journal of The American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 3, p. 552-555, Mar. 1984. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02677029>.

HONGMIN, Y. et al. Characteristics of emissive spectrum and the removal of nitric oxide in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO plasma with argon additive. **Journal Environmental Science**, v. 21, p. 790 – 794, 2009.

HYUN, Y.; MOK, Y.; JANG, D. Transesterification of Vegetable Oils in Pulsed-Corona Plasma Discharge Process. **Journal of Korean Oil Chemists' Society**, v. 29, n. 1, p. 81-87, Mar. 2012.

HUCHARDT, U. L. F.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A. Indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009**. Divulgado em Julho de 2011. Disponível em: <<https://ww2.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/imprensa/ppts/00000005224607182011461828597813.pdf>>. Acesso em: 29 Jan. 2018.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook**. Paris/France, 2006.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Sustainable Production of second-generation Biofuels Potential and Perspectives in Major Economies and Developing Countries**. 2010. Disponível em: <[https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/second\\_generation\\_biofuels.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/second_generation_biofuels.pdf)>. Acesso em: 16 Abr. 2016.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Prospects on Energy Technologies**. 2010. Disponível em: <[http://www.iea.org/techno/etp/etp10/Portuguese\\_Executive\\_Summary.pdf](http://www.iea.org/techno/etp/etp10/Portuguese_Executive_Summary.pdf)>. Acesso em: 08 Mai. 2017.

IGLESIAS, L. et al. A life cycle assessment comparison between centralized and decentralized biodiesel production from raw sunflower oil and waste cooking oils. **Journal of Cleaner production**, v. 37, p. 162-171, 2012.

INEE – INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA.  
**Geração Distribuída: Um negócio e um complemento à Geração Centralizada.** 2004. Disponível em:  
<[http://www.inee.org.br/forum\\_downloads.asp?Cat=gd](http://www.inee.org.br/forum_downloads.asp?Cat=gd)>. Acesso em: 5 Jul. 2018.

ISLAM, M.; BEG, M. R. The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 2, p. 181-186, 2004.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.

ISTADI, I.; AMIN, N. Co-generation of synthesis gas and C<sub>2</sub>+ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review. **Fuel**, v. 85, n. 5-6, p. 577-592, Mar. 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.002>.

ISTADI, I. et al. Biodiesel Production from Vegetable Oil over Plasma Reactor: Optimization of Biodiesel Yield using Response Surface Methodology. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 4, n. 1, p.23-31, 9 Jun. 2009. <http://dx.doi.org/10.9767/bcrec.4.1.7115.23-31>.

ISTADI, I. et al. Electro-Catalysis System for Biodiesel Synthesis from Palm Oil over Dielectric-Barrier Discharge Plasma Reactor. **Bulletin Of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 9, n. 2, p.111-120, 1 ago. 2016. <http://dx.doi.org/10.9767/bcrec.9.2.6090.111-120>.

JIANG, B. et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p.348-368, Jan. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>.

KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, v. 71, p. 67-70, 2000.

KALIA, S. et al. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. **Journal of**



**Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 97-112, Set. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.009>.

KALAM, M.A. et al. Malaysia Emission and Performance Characteristics of an Indirect Ignition Diesel Engine Fuelled with Waste Cooking Oil. **Energy**, v. 36, p. 397-402, 2011.

KAPIL, A. et al. Kinetic modelling studies of heterogeneously catalyzed biodiesel synthesis reactions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 9, p. 4818-4830, 7 Jan. 2011.

KATOU, K. et al. Melting municipal solid waste incineration residue by plasma melting furnace with a graphite electrode. **Thin Solid Films**, v. 386, n. 2, p. 183-188, Maio 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01640-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01640-0).

KAUR M., ALI A. An efficient and reusable Li/NiO heterogeneous catalyst for ethanolysis of waste cottonseed oil. **European Journal of Lipid Science Technology**, v. 117, n. 4, p. 550–560, Set. 2015.

KEMERICH, P. D. C.; RITTER, L. G.; BORBA, W. F. Indicadores de sustentabilidade ambiental: métodos e aplicações. **REMOA**, v. 13, n. 5, p. 3723-3736, 2014.

KIEFT, I. E. **Plasma needle: exploring biomedical applications of non-thermal plasmas**. 2005. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Biomédica)-Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2005.

KIM, S. M.; RHEE, J. S. Production of medium-chain glycerides by immobilized lipase in a solvent-free system. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 7, p. 499–501, Jul. 1991.

KIM, H. H. Nonthermal plasma processing for air-pollution control: a historical review, current issues, and future prospects. **Plasma Process and Polymers**, v. 1, p. 91–110, 2004.

KIONG, E. **NZ firm makes bio-diesel from sewage in world first**. The New Zealand Herald, 2006.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Blucher, 2006. 352 p.

KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications. **Le Journal de Physique Iv**, v. 07, n. 4, p. 47-66, Out. 1997. <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:1997405>.

KOGELSCHATZ, U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 23, n. 1, p. 1-46, Mar. 2003.

KOTWAL, M.; DESHPANDE, S. S.; SRINIVAS, D. Esterification of fatty acids with glycerol over Fe-Zn double-metal cyanide catalyst. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 14, p. 1302-1306, 15 Ago. 2011.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste Cooking Oils an Economical Source for Biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 2901-2913, 24 Mar. 2006. [10.1021/ie0510526](https://doi.org/10.1021/ie0510526)

KUO, Y. et al. An alternative approach for reusing slags from a plasma vitrification process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 442-447, Ago. 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.034>.

KUOSMANEN, T. Measurement and Analysis of Eco-efficiency: An Economist's Perspective. **Journal of Industrial Ecology**, v. 9, n. 4, p. 15-18, Out. 2005. <http://dx.doi.org/10.1162/108819805775248025>.

LAM, M. K. et al. Malaysian palm oil: Surviving the food versus fuel dispute for a sustainable future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6-7, p. 1456-1464, Ago. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2008.09.009>.

LANZUELA, N. E. **Contribution to the environmental impact assessment of biodiesel in the context of Spain**. 2015. 404 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidad Politècnica de València, Valencia, 2015.

LEAL-QUIRÓS, E. Plasma processing of municipal solid waste. **Brazilian Journal of Physics**, v. 34, n. 4, p. 1587-1593, Dez. 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-97332004000800015>.

LEFF, E. **Saber Ambiental - Sustentabilidade , Racionalidade, Complexidade, Poder**. 5. ed. Petrópolis: Editora Vozes, 2001. 494 p.

LEONARD, C. **Not a Tiger, but Maybe a Chicken in Your Tank**. Washington: Associated Press, 2007.

LERTSATHAPORNUSUK, V. et al. Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 12, p. 1330-1336, Dez. 2008.

LI, J.; LIANG, X. Magnetic solid acid catalyst for biodiesel synthesis from waste oil. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 126–132, 1 Jun. 2017.

LI, M. et al. Biodiesel production from waste cooking oil using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 345–348, 2014.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.

LIMA, A. M. **Estudos recentes e perspectivas da viabilidade técnico-econômica da produção de biodiesel**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2011. 25 p.

LIMA, P. C. R. **Biodiesel: Um novo Combustível para o Brasil**. 2012. Disponível em: [www2.camara.gov.br/publicacoes/estnottec/tema16/2005\\_177.pdf](http://www2.camara.gov.br/publicacoes/estnottec/tema16/2005_177.pdf). Acesso em: 20 Ago. 2016.

LIU, C. J.; XU, G. H.; WANG, T. Non-thermal plasma approaches in CO<sub>2</sub> utilization. **Fuel Processing Technology**, v. 58, p. 119 – 34, 1999.

LOCKE, B. R. et al. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 3, p. 882-905, Fev. 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/ie050981u>.

LOTERO, E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353–5363, 2005.

LUCENA, T. K. **Impactos do Uso de Biodiesel na Economia Brasileira: Uma Análise pelo Modelo Insumo-Produto**. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Economia) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

MA, F.; A HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, Out. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)

MACHADO, M. J. S. **Ativação e Funcionalização de Superfícies Têxteis através de Descargas Plasmáticas**. 2008. 51 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2008.

MADDIKERI, G. L.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil. **Fuel**, v. 137, p. 285-292, 2014.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300–1311, Ago. 2007.

MARTINEZ-GUERRA, E.; GUDE, V. G. Transesterification of used vegetable oil catalyzed by barium oxide under simultaneous microwave and ultrasound irradiations. **Energy Conversion Management**, v. 8, p. 633-640, 2014.

MARZALL, K.; ALMEIDA, J. Indicadores De Sustentabilidade Para Agroecossistemas: estado da arte, limites e potencialidades de uma nova ferramenta para avaliar o desenvolvimento sustentável. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 41-59, Jan./Abr. 2000.

MEDINA, A. R. et al. Lipase-catalyzed esterification of glycerol and polyunsaturated fatty acids from fish and microalgae oils. **Journal of**

**Biotechnology**, v. 70, n. 1-3, p. 379–391, 30 Abr. 1999.  
[https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(99\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(99)00091-7)

MELLOUK, H. et al. Valorization of industrial wastes from French maritime pine bark by solvent free microwave extraction of volatiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, n. 5, p. 4398-4405, 2016.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MELO, M. A. R. **Avaliação dos parâmetros de biodiesel e blendas durante o armazenamento**. 2014. 90 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MELO, P. G. **Produção e Caracterização de Biodieseis obtidos a partir da oleaginosas macaúba (Acrocomia aculeata)**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

MENEZES, U. G.; WINCK, A. G.; DIAS, V. V. A inovação tecnológica sustentável e a geração de valor sustentável na indústria química. **eGesta**, v. 6, n. 3, p. 114-139, Jul/Set., 2010.

MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 851–857, 2008.

MIKKOLA, J. P.; SALMI, T. Three-phase catalytic hydrogenation of xylose to xylitol, prolonging the catalyst activity by means of on-line ultrasonic treatment. **Catalysis Today**, v. 64, p. 271–277, 2001.

MILOSAVLJEVIC, V.; KARKARI, S. K.; ELLINGBOE, A. R. Characterization of the pulse plasma source. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 16, n. 2, p. 304, 2 Mar. 2007.

MMA – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Acordo de Paris**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>. Acesso em: 19 Set 2018.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Biodiesel - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>. Acesso em: 20 Nov. 2016.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Proposta de Criação da Política Nacional de Biocombustíveis**. 2017a. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/10584/32426543/RenovaBio+-+Nota+Explicativa/52ef58fa-ae4d-43d0-b5a4-c658e3660825;jsessionid=9B0CC2FAD5CF6053296CC7057FF5421D.srv155>>. Acesso em: 11 Set. 2018.

MME – Ministério de Minas e Energia. **RenovaBio: Biocombustíveis 2030 Nota Técnica: Papel dos biocombustíveis na matriz**. 2017b. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/10584/7948692/EPE\\_NT1\\_PAPEL+DOS+BIOCOMBUST%C3%8DVEIS.pdf/779d7ffd-4169-4e10-a1a1-9a93184f6209;jsessionid=BC69E6F175F98A700035966D239A65BA.srv154](http://www.mme.gov.br/documents/10584/7948692/EPE_NT1_PAPEL+DOS+BIOCOMBUST%C3%8DVEIS.pdf/779d7ffd-4169-4e10-a1a1-9a93184f6209;jsessionid=BC69E6F175F98A700035966D239A65BA.srv154)>. Acesso em: 11 Set. 2018.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Sacionada Lei que eleva percentual de biodiesel ao óleo diesel para 8%**. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial?p\\_p\\_id=101&p\\_p\\_lifecycle=0&p\\_p\\_state=maximized&p\\_p\\_mode=view&\\_101\\_struts\\_action=%2Fasset\\_publisher%2Fview\\_content&\\_101\\_returnToFullPageURL=%2F&\\_101\\_assetEntryId=3385640&\\_101\\_type=content&\\_101\\_urlTitle=sancionada-lei-que-eleva-percentual-de-biodiesel-ao-oleo-diesel-para-8-&redirect=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fweb%2Fguest%2Fpagina-inicial%3Fp\\_p\\_id%3D3%26p\\_p\\_lifecycle%3D0%26p\\_p\\_state%3Dmaximized%26p\\_p\\_mode%3Dview%26\\_3\\_groupId%3D0%26\\_3\\_keywords%3Dpercentual%2Bbiodiesel%26\\_3\\_struts\\_action%3D%252Fsearch%252Fsearch%26\\_3\\_redirect%3D%252F&inheritRedirect=true](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_returnToFullPageURL=%2F&_101_assetEntryId=3385640&_101_type=content&_101_urlTitle=sancionada-lei-que-eleva-percentual-de-biodiesel-ao-oleo-diesel-para-8-&redirect=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fweb%2Fguest%2Fpagina-inicial%3Fp_p_id%3D3%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dmaximized%26p_p_mode%3Dview%26_3_groupId%3D0%26_3_keywords%3Dpercentual%2Bbiodiesel%26_3_struts_action%3D%252Fsearch%252Fsearch%26_3_redirect%3D%252F&inheritRedirect=true)>. Acesso em: 28 Fev. 2018.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Nota Explicativa sobre a Proposta de Criação da Política Nacional de Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/10584/32426543/RenovaBio+->

+Nota+Explicativa/52ef58fa-ae4d-43d0-b5a4-c658e3660825;jsessionid=9B0CC2FAD5CF6053296CC7057FF5421D.srv155>. Acesso em: 16 Set. 2018.

Moecke, E. H. S. et al. Biodiesel production from waste cooking oil for use as fuel in artisanal fishing boats: integrating environmental, economic and social aspects. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 679–88, Jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.167>

MOHAMMADSHIRAZI, A. et al. Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 33, p. 44–49, 2014.

MORET, A. S. et al. Análise da sustentabilidade do biodiesel com uso da Análise de Custos Completos. **Espaço Energia**, v. 11, p. 14-23, 2009.

MORETTO, E. et al. **Introdução à ciência de alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002.

MOURA, L. G. V.; ALMEIDA, J.; MIGUEL, L. A. Avaliação da sustentabilidade em agroecossistemas: um pouco de pragmatismo. IN: **REDES, Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), v. 9, n 2 (maio/agosto de 2004)**, Santa Cruz do Sul: Editora da UNISC, p. 133 – 155, 2004.

MPOC - MALAYSIAN PALM OIL COUNCIL. **World's Oils and Fats Production Share in 2007**. 2008. Disponível em: [http://mpoc.org.my/upload/WorldPalmOil\\_SupplyDemandPriceProspects\\_MalaysianIndonesianIndustry\\_FullReport.pdf](http://mpoc.org.my/upload/WorldPalmOil_SupplyDemandPriceProspects_MalaysianIndonesianIndustry_FullReport.pdf)>. Acesso em: 10 Set. 2016.

MUNN, R.E. **Environmental impact assessment: principles and procedures**. Toronto: Wiley, 1975, 173 p.

NASCIMENTO, J. H. O. et al. Optimization of plasma treatment on PET fabric using response surface methodology. In: ANNUAL MEETING OF THE GERMAN VACUUM SOCIETY, 7., 2009, Lake Balaton. **Anais...** Lake Balaton, 2009

NAZ, S. et al. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. **Food Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 253-259, 2004.

NBB - NATIONAL BIODIESEL BOARD. **Global Waste Grease Supply**. Comments of the National Biodiesel Board on Renewable Fuel Standard Program: standards for 2018 and biomass-based diesel volume for 2019. LMC International, Ago. 2017.

NEDYBALIUK, O. et al. Plasma-Catalytic Reforming of Raw Material for Biodiesel Production. **Plasma Physics and Technology**, v. 2, n. 2, p. 171-174, 2015.

NELSON, R. G.; HOWER, S. A.; WEBER, J. A. Potential feedstock supply and costs for biodiesel production. **Bioenergy**, v. 94, p. 59-66, 2 Out. 1994.

NOAH, K. S.; BRUHN, D. F.; BALA, G. A. Surfactin production from potato process effluent by *Bacillus subtilis* in a Chemostat. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121-124, p. 465-474, 2005.

NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHILKANA, R. S. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 769-777, 2005.

OBERMAIER, M. et al. Consequências da expansão de biocombustíveis no Brasil sobre uso da terra, água e a economia até 2030 sob mudanças climáticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 17., 2017, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: PPE/COPPE/UFRJ, 2017.

ODA, T. Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air. **Journal of Electrostatics**, v. 57, n. 3-4, p. 293-311, Mar. 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3886\(02\)00179-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3886(02)00179-1).

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **Ecoefficiency**. 1998. 86 p.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **From 1st to 2nd generation biofuels technologies – an overview of current industry and RD&D activities**. Disponível em: <[https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd\\_Bio\\_fuel\\_Gen.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd_Bio_fuel_Gen.pdf)>. Acesso em: 10 Jun. 2018.



OLIVEIRA, B. M. G.; SOMMERLATTE, B. R. **Plano de Gerenciamento Integrado do Resíduo Óleo de Cozinha**. PGIROC, 2009.

OLIVEIRA, J. J. et al. Óleo de fritura usado sendo reaproveitado na fabricação de sabão ecológico: conscientizar e ensinar a sociedade a reutilizar de maneira adequada o óleo de cozinha. In: IX CONGIC - CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFRN, 9., 2015, Natal. **Anais...** Natal: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2015. p. 1234 - 1239.

OLIVEIRA, T. et al. Um estudo de matérias-primas para fabricação de biodiesel. **Educação, Gestão e Sociedade**, v. 7, n. 27, p. 1 – 30, 2017.

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **A ONU e o Meio Ambiente**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acao/meio-ambiente/>>. Acesso em 01 Out. 2018.

OPEC – ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES. **World Oil Outlook 2008**. Vienna: Opec, 2008. 234 p.

ORLANDIN, F. **Avaliação do ciclo de vida de unidade produtora de biodiesel a partir de óleo de fritura**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

ORTIZ, F. J. G.; SANTA-ANA, P. Techno-economic assessment of an energy self-sufficient process to produce biodiesel under supercritical conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, p. 349-358, 2017.

PAGLIARO, M. et al. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 24, p. 4434–40. 31 Mai. 2007.

PANKAJ, S. K. et al. Applications of cold plasma technology in food packaging. **Trends Food Science & Technology**, v. 35, p. 5–17, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2013.10.009>

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel – Uma Aventura tecnológica num país engraçado**. 1 ed. Fortaleza: Tecbio, 2003. p. 1-57.

PARK, Y. J.; HEO, J. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. **Journal of Hazardous Materials**, v. 91, n. 1-3, p. 83-93, Abr. 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894\(01\)00362-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894(01)00362-4).

PATIL, P. D. et al. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Sulfuric Acid and Microwave Irradiation Processes. **Journal of Environmental Protection**, v. 3, p. 107-113, 2012.

PEREIRA, C. et al. Desenvolvimento de Índice de Comparação de Ecoeficiência a partir de Ecoindicadores. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 168-180, 2014. <http://dx.doi.org/10.7177/sg.2014.v9.n2.a1>.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 91-101, Mar. 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534\(97\)10028-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0961-9534(97)10028-9).

Peterson Solutions. **Biodiesel – A (R)Evolução nas mãos do Brasil**. São Paulo: Aprobio, 43 p., 2015. Disponível em: <<http://aprobio.com.br/estudo/70-menos-emissao-de-gases-poluentes/>>. Acesso em 20 Nov. 2017.

PINTO, A. C. et al. Química sem fronteiras. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2092-2097, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012001000034>.

PLATAFORMA AGENDA 2030. **Os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis**. Disponível em: <<http://www.agenda2030.org.br/>>. Acesso em: 01 Out. 2018.

PORTAL DO BIODIESEL. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>>. Acesso em: 07 Nov. 2016.

POUDEL, J. et al. Comparison of Biodiesel Obtained from Virgin Cooking Oil and Waste Cooking Oil Using Supercritical and Catalytic Transesterification. **Energies**, v. 546, n. 10, p. 1-14, 2017.

POUX, M.; COGNET, P.; GOURDON, C. **Génie des procédés durables**. Du concept à la concrétisation industrielle, Paris, 2010.

PRADHAN, A. et al. **Energy life-cycle assessment of soybean biodiesel**. United States Department of Agriculture (USDA). Agricultural Economic report, n. 845, 2009. 25p.

PREIS, S.; KLAUSON, D.; GREGOR, A. Potential of electric discharge plasma methods in abatement of volatile organic compounds originating from the food industry. **Journal of Environmental Management**, v. 114, p. 125–138, 2013.

PUKALE, D. D. et al. Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 278-286, Jan. 2015.

RABELO, I. D. **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. 2001. 112 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2001.

RABU, R.A.; JANAJREH, I.; HONNERY, D. Transesterification of waste cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 764–769, 2013.

RADICH, A. **Biodiesel performance, costs, and use**. **US Energy Information Administration**, 2006. Disponível em: <<http://www.eia.doe.gov/oiaf/analysispaper/biodiesel/index.html>>. Acesso em: 29 Jan. 2018.

RAGAZZI, M. et al. Effluents from MBT plants: plasma techniques for the treatment of VOCs. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2400–2406. 2014.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2013.

RAMOS, L. P.; WILHELM, H. M. Current Status of Biodiesel Development in Brazil. **Applied Biochemistry And Biotechnology**, v. 123, n. 1-3, p. 0807-0820, 2005. <http://dx.doi.org/10.1385/abab:123:1-3:0807>.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 3, p. 385-405, Out. 2011.

RAMPAZZO, L. Metodologia Científica [para alunos dos cursos de graduação e pós-graduação. 3º Ed. São Paulo: Edições Loyola, 2005.

RANGANATHAN, S.V.; NARASIMHAN, S.L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3975–3981, 2008.

REFAAT, A. A.; et al. Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. **International Journal of Environmental and Science Technology**, v. 5, n. 1, p. 75–82, 2008.

REIS, M. F. P.; ELLWANGER, R. M.; FLECK, E. Destinação de óleos de fritura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2007.

RIBEIRO, E. M. F.; MAIA, J. O.; WARTHA, E. J. As questões ambientais e a química dos sabões e detergentes. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 3, p. 169-175, 2010.

RINALDI, R. et al. Synthesis of biodiesel: a contextualized experiment proposal for the general laboratory. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000500054>.

ROCHA JÚNIOR, J. G. **Síntese de biodiesel: estudo da influência de catalisadores alcalinos na reação de metanólise por monitoramento online do índice de refração**. 2013. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

ROCHA, M. H. et al. Life cycle assessment (LCA) for biofuels in Brazilian conditions: A meta-analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 435–459, 2014.

RODRIGUES, H. S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata***. 2007. 236 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

RODRIGUES, M. L. **Simulação de Unidade Piloto Contínua de Produção de Biodiesel Utilizando Chemcad**. Fortaleza, Ceará: UFC, 2010.

RODRIGUES, W.; LUNKES, J. F. Rentabilidade econômica da produção de biodiesel de mamona no Estado do Tocantins. **Custos e Agronegócio online**, v. 7, n. 2, p. 36–64, 2011.

ROMANO, S. D.; SORICHETTI, P. A. **Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization**. Green Energy and Technology: Springer-Verlag London Limited, 2011.

ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering**, Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995.

RSB – Roundtable on Sustainable Biomaterials. **A Guide to the RSB Standard**. (2017). Disponível em: <<https://rsb.org/>>. Acesso em: 05 Set. 2018.

SACHS, I. **Caminhos para o desenvolvimento sustentável**. São Paulo: Garamond, 2000, 95 p.

SAHOO, P. K. et al. Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. **Fuel**, v. 86, p. 448-454, 2007.

SAITO, C.H. Temas relevantes para a problemática dos usos múltiplos de recursos hídricos. In: **LEITE, A. L. T. A.; MININNI-MEDINA, N. (Org.). Educação Ambiental**. Curso básico à distância- Questões ambientais: conceitos, história, problemas e alternativas. v. 5, p. 47-66, ed: 2. Brasília, 2001.

SAJID, Z.; KHAN, F.; ZHANG, Y. Process simulation and life cycle analysis of biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 85, p. 945-952. 2016.

SALING, P. et al. Eco-efficiency analysis by basf: the method. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 7, n. 4, p. 203-218, Jul. 2002. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02978875>.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866-881. 2016.

SÁNCHEZ, L.; HACKING, T. An approach to linking environmental impact assessment and environmental management systems. **Impact Assessment and Project Appraisal**, v. 20, n. 1, p. 25-38, 2002. 10.3152/147154602781766843.

SÁNCHEZ, L. E. Avaliação de Impacto Ambiental – conceitos e métodos. 2. Ed. Oficina de textos, 2013. 583 p.

SANJUAN, N. et al. Measuring and Improving Eco-efficiency Using Data Envelopment Analysis. **Journal of Industrial Ecology**, v. 15, n. 4, p. 614-628, 15 Jul. 2011. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00347.x>.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, p. 427–435, 2011.

SEBRAE. **Biodiesel**. Disponível em: <[http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/\\$File/NT00035116.pdf](http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/$File/NT00035116.pdf)>. Acesso em: 13 Nov. 2016.

SCHUCHARDT, U. L. F.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, Maio 1998. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50531998000300002>.

SHAH, K. A.; PARIKH, J. K.; MAHERIA, K. C. Optimization Studies and Chemical Kinetics of Silica Sulfuric Acid-Catalyzed Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil. **Bioenergy Resources**, v. 7, p. 206–216, 2014.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 4, p. 227-242, Jan. 1993. [http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534\(93\)90080-n](http://dx.doi.org/10.1016/0961-9534(93)90080-n).

SHEIKH, R. et al. Study on the solid acid catalysts in biodiesel production from high acid value oil. **Journal of Industrial and Engineering**

**Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 1413–1419, 25 Jul. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.01.005>

SHISHOO, R. **Plasma technologies for textiles**. 1. Ed. Woodhead Publishing, 2007. 360 p.

SICHE, R. et al. Índices versus indicadores: precisões conceituais na discussão da sustentabilidade de países. **Ambiente & Sociedade**, v. 10, n. 2, p. 137-148, Jul./Dez. 2007.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação de óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2005.

SILVA, F. R. **Produção de Ésteres Metílicos utilizando Catalisadores à base de bismuto**. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SILVA, L. de L. **Estudos de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (Biodiesel)**. 2008. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2008.

SILVA, L. J., ALVES, F. C., FRANÇA, F. P. Revisão das soluções tecnológicas aplicadas ao tratamento de borras oleosas provenientes da indústria do petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA [Online]. 51., 2011a, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2011a. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2011/trabalhos/5/5-98-10521.htm>. Acesso em: 06 Abr. 2016.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: the charge and the bond of the fuel producing. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843–851, 2008.

SILVA, R. C. L. et al. Surface Modification of Polyester Fabric by Non-Thermal Plasma Treatment. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 406, p. 1-10, 17 Dez. 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000200016>.

SILVA, R. F.; SILVA, V. P.; SILVA, A. B.; REIS, L. M. M. Sustentabilidade De Agroecossistemas De Produção De Mandioca Do

Agreste Paraibano Sob A Ótica Do Biograma. **Redes (St. Cruz Sul, Online)**, v. 20, n. 2, p. 195 - 212, Maio/Ago, 2015.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011b. 152 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SINGH, A. et al. Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts. **Applied Engineering Agriculture**, v. 22, n. 4, p. 597–600, 2006a.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200–216, 2010.

SINGH, V.; BUX, F.; SHARMA, Y. C. A low cost one pot synthesis of biodiesel from waste frying oil (WFO) using a novel material, b-potassium dizirconate ( $b\text{-K}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ ). **Applied Energy**, v. 172, p. 23–33, 2016.

SIRISOMBOONCHAI, S. et al. Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst. **Energy Conversion Management**, v. 95, p. 242–247, 2015.

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.

SORATE, K. A.; BHALE, P. V. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, n. 41, p. 777- 798, 2015.

SOUSA, M. C. et al. Sustentabilidade Da Agricultura Familiar Em Assentamentos De Reforma Agrária No Rio Grande Do Norte. **Revista Econômica do Nordeste**, v. 36, n. 1, p. 96-120, Jan/Mar. 2005

SOUSA, V. P. C., ANDRADE, J. M. R., CAMARA, R. P. B. Mensuração da sustentabilidade ambiental com vistas a ecoeficiência: um estudo de



caso no Hotel Pirâmide em Natal/RN. **Rede de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe**, v. 32, n. 2, p. 67-82, Maio/Ago 2013.

SOUZA, D. P.; MENDONÇA, F. M.; NUNES, K. R. A.; VALLE, R. Environmental and Socioeconomic Analysis of Producing Biodiesel from Used Cooking Oil in Rio de Janeiro The Case of the Copacabana District. **Journal of Industrial Ecology**, v. 16, n. 4, p. 655-664, 2012.

SOUZA, T. C. G. **Relatório de Sustentabilidade: proposta de aplicação emu ma Instituição de Ensino Superior Comunitária à Luz da Global Reporting Initiative (GRI)**. 2018. 150 f. Dissertação (Mestrado em Sustentabilidade) – Pontifícia Universidade Católica de Campinas (PUC-Campinas), Campinas, 2018.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y. Ultrasonic versus silent methylation of vegetable oils. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, n. 5, p. 401–7, Jul. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.08.001>

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000800046>.

SUBHEDAR, P. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted intensification of biodiesel production using enzymatic interesterification. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 67–75, 2016.

SUBTIL, J. de O. F. **Análise de métodos de avaliação de eco eficiência**. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SUGAWARA, E. T. **Comparação dos desempenhos ambientais do B5 etílico de soja e do óleo diesel, por meio da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)**. 2012. 240 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SUSLICK, K. S. Sonochemistry. **Science**, v. 247, p. 1439-1445, 1990.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2012.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Potential of waste palm cooking oil for catalyst free biodiesel production. **Energy**, v. 36, p. 2085–8, 2011.

TANGY, A.; PULIDINDI, I. N.; GEDANKEN, A. SiO<sub>2</sub> beads decorated with SrO nanoparticles for biodiesel production from waste cooking oil using microwave irradiation. **Energy & Fuel**, v. 30, n. 4, p. 3151-3160, 1 Abr. 2016.

TANGY, A. et al. Continuous flow through a microwave oven for the large-scale production of biodiesel from waste cooking oil. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 333–341, 2017.

TENDERO, C. et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 1, p. 2-30, Jan. 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>.

The World Bank. **The World Bank - Inflation, consumer prices annual%**. Disponível em: <[https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.DEFL.KD.ZG?end=2017&locations=BR&start=2005&view=chart&year\\_high\\_desc=false](https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.DEFL.KD.ZG?end=2017&locations=BR&start=2005&view=chart&year_high_desc=false)>. Acesso em: 15 Dez. 2016.

The World Bank. **The World Bank - official exchange rate (LCU per US\$, period average**. Disponível em: <[https://data.worldbank.org/indicator/PA.NUS.FCRF?end=2017&locations=BR&start=2005&view=chart&year\\_high\\_desc=false](https://data.worldbank.org/indicator/PA.NUS.FCRF?end=2017&locations=BR&start=2005&view=chart&year_high_desc=false)>. Acesso em: 15 Dez. 2016.

TONELI, D. A. **A volume averaged global model study of oxygen discharges – formation and annihilation of the singlet molecular metastables and effects of the electron energy distribution function**. 2016. 93f. Tese (Doutorado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2016.

TONELI, D. A.; PESSOA, R. S.; ROBERTO, M.; GUDMUNDSSON, J. T. A global model study of low pressure high density CF<sub>4</sub> discharge.

**Plasma Sources Science and Technology** (*in press*), Nov. 2018.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaf412>

TSOUTSOS, T. et al. Life cycle assessment for biodiesel production under Greek climate conditions. **Journal of Cleaner Production**, v. 8, n. 4, p. 328–35, 2010.

TSOUTSOS, T. D. et al. The Used cooking oil-to-biodiesel chain in Europe assessment of best practices and environmental performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 74–83, 2016.

TWIDELL, J; WEIR, T. **Renewable Energy Resources**. Abingdon, UK: Taylor & Francis, 1986. p. 1-5.

VAN BELLEN, H. M. **Indicadores de sustentabilidade: uma análise comparativa**. Rio de Janeiro: FGV, 2007.

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

VEIGA, J. E. **Cidades Imaginárias: o Brasil é menos urbano do que se calcula**. Campinas: Editora da Unicamp, 2005.

VERA, C. R. et al. Production of biodiesel by two step supercritical reaction process with adsorption refining. In: Mercosur congress on chemical engineering and 4th Mercosur congress on process systems engineering (ENPROMER-2005), 2. 2005, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais, 2005, 630 p.

VERAS, T. S. **Análise da competitividade da cadeia produtiva do hidrogênio no Brasil e a proposição de uma agenda de trabalho setorial**. **Volta Redonda**. 2015. 182 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2015.

VERFAILLIE, H.; BIDWELL, R. **Measuring eco-efficiency – A guide to reporting company performance**. **World Business Council of Sustainable Development**. 2000. 35 p. Disponível em:

<[http://www.wbcds.org/web/publications/measuring\\_eco\\_efficiency.pdf](http://www.wbcds.org/web/publications/measuring_eco_efficiency.pdf)>. Acesso em 15 Out. 2016.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063–71, 2016.

VILLAZON MONTALVAN, R. A., et al. Environmental concerns on traditional charcoal production: a global environmental impact value (GEIV) approach in the Southern Brazilian concept. **Environment, Development and Sustainability**, p. 1-17. 10.1007/s10668-018-0177-0. (2018).

VOLZ, M. D. A. et al. Comportamento da esterificação de ácidos graxos livres óleo de soja. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE ÓLEOS E GORDURAS, 12., 2000, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2000.

WANG, W. C. et al. CFD simulation of transient stage of continuous countercurrent hydrolysis of canola oil. **Computers & Chemical Engineering**, v. 43, p. 108–119, 10 Ago. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.04.008>

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 283–287, 2004.

WCED - World Commission on Environment and Development. **Our Common Future**. Oxford and New York: Oxford University Press, 1987.

WHITE, P. J. Flavor quality of fats and oils. In: **O'brien, R.D.; Farr, W.C.; Wan, P.J. Introduction to fats and oils technology**. 2.ed. Champaign: AOCS Press, 2000.

WU, A. et al. Utilization of waste rapeseed oil by rotating gliding arc plasma. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 30, p. 9039-9048, Ago. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.158>.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 150 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau - Furb, Blumenau, 2004.

YAAKOB, Z. et al. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184–93, 2013.

YAHYA N. Y. et al. Characterization and parametric study of mesoporous calcium titanate catalyst for transesterification of waste cooking oil into biodiesel. **Energy Conversion Management**, v. 129, p. 275–283, 2016.

YAGIZ, F.; KAZAN, D.; AKIN, N. A. Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1-3, p. 262–7, 1 Nov. 2007.

YAN, J. et al. Efficient production of biodiesel from waste grease: one pot esterification and transesterification with tandem lipases. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 332–733, 2012.

YANG, S. et al. Man-made vitreous fiber produced from incinerator ash using the thermal plasma technique and application as reinforcement in concrete. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p. 191-196, Oct. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.014>.

YUAN, X., et al. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. **Renewable Energy**, v. 33, p. 1678–1684, 2008.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja**. 2000. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

ZANELLA, L. C. H. **Técnicas de Pesquisa**. 2009. 104 f. Monografia (Graduação a Distância em Ciências Contábeis) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1- 16, 2003.

ZHANG, H. et al. Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 238– 248, 2014.

ZORTEA, R. B. **Avaliação da sustentabilidade do biodiesel da soja no Rio Grande do Sul: uma abordagem de ciclo de vida.** 2015. 238 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Instituto de Pesquisa Hidráulica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

ZOU, H. S.; CHAI, J. A novel ultrasonic reactor for continuous production of biodiesel from waste acid oil. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 2, p. 353-359, Fev. 2017.