



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

MAÍRA OLIVEIRA PALM

**INVESTIGAÇÃO DE ROTA CATALÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA EM REAÇÕES
DE TRANSESTERIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO AMBIENTAL POR
MEIO DE INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE**

Florianópolis
2022

MAÍRA OLIVEIRA PALM

**INVESTIGAÇÃO DE ROTA CATALÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA EM REAÇÕES
DE TRANSESTERIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO AMBIENTAL POR
MEIO DE INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE**

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

Orientadora: Profa. Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, Dra.

Coorientadores: Prof. Diego Alexandre Duarte, Dr.; Prof. Rafael de Camargo Catapan, Dr.

Florianópolis

2022

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

Palm, Maíra Oliveira

Investigação de rota catalítica assistida por plasma em reações de transesterificação e avaliação de desempenho ambiental por meio de indicadores de sustentabilidade / Maíra Oliveira Palm ; orientadora, Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, coorientador, Diego Alexandre Duarte, coorientador, Rafael de Camargo Catapan, 2022.

140 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Transesterificação. 3. Rota Catalítica. 4. Plasma. 5. Indicadores de sustentabilidade. I. Pinto, Cátia Regina Silva de Carvalho. II. Duarte, Diego Alexandre. III. Catapan, Rafael de Camargo IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. V. Título.

MAÍRA OLIVEIRA PALM

**INVESTIGAÇÃO DE ROTA CATALÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA EM REAÇÕES
DE TRANSESTERIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO AMBIENTAL POR
MEIO DE INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Sebastião Roberto Soares, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Carlos Itsuo Yamamoto, Dr.
Universidade Federal do Paraná

Profa. Marina de Medeiros Machado, Dra.
Universidade Federal de Ouro Preto

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação

Profa. Cátia Regina Silva de Carvalho
Pinto, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2022.

Dedico esse trabalho, com todo carinho, aos meus pais
e ao meu esposo Rodrigo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edelberto e Marli, pelo apoio durante toda a minha trajetória. Ao Rodrigo por ser meu maior incentivador, acreditando e apoiando sempre as minhas decisões. Aos meus irmãos Marliene e Júnior por torcerem pelo meu sucesso e pela importante presença na minha vida. Aos meus sobrinhos Bella, Benício, Henrique, Isadora, Júlia e Liz que me proporcionam tamanha alegria. Aos meus demais familiares que sempre desejaram sucesso na minha trajetória.

Aos meus orientadores Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, Rafael de Carmargo Catapan e Diego Alexandre Duarte, pelas contribuições no desenvolvimento dessa tese e pelos ensinamentos que levarei por toda minha carreira.

A todos do Grupo de Pesquisa LAC, pela parceria, troca de conhecimentos e experiências que enriqueceram o meu desenvolvimento durante o doutorado. Em especial à pesquisadora, e amiga, Camilla Nickel, pelos conselhos, dicas e conversas que me proporcionaram tantos ensinamentos pessoais e profissionais. À Stella Luchetti, Paola Nichele Pienta e ao Matheus Wilgen Gonçalves que contribuíram grandemente para o desenvolvimento desse trabalho. Stella e Paola, que passaram tantas horas no laboratório comigo, foi um prazer enorme trabalhar ao lado de vocês.

À empresa ADM do Brasil, que forneceu amostras de catalisador, óleo de soja e biodiesel, que usei durante todo o desenvolvimento do meu trabalho. Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) pelas análises de teor de éster.

Ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

A todos os colegas, amigos e familiares e todos aqueles que, embora não nomeados, fizeram parte desse momento tão importante da minha vida.

A todos, meus sinceros agradecimentos,
Maíra Oliveira Palm.

"Um cientista em seu laboratório é, também, uma criança colocada à frente de fenômenos naturais que impressionam, como se fosse um conto de fadas."
Marie Curie

RESUMO

O interesse de desenvolvimento de combustíveis a partir de fontes renováveis é cada vez maior, como alternativa para substituição dos combustíveis fósseis. O biodiesel pode ser obtido a partir de uma reação de transesterificação de óleos vegetais, geralmente na presença de um catalisador. Métodos avançados, como o plasma, têm sido estudados para a intensificação da reação de produção de biodiesel permitindo condições mais amenas, principalmente de temperatura e tempo de reação. Rotas que utilizam a associação entre catalisadores e plasmas podem favorecer os níveis de conversão e produção de biocombustíveis. Apesar das várias rotas desenvolvidas para produção de biodiesel, é difícil avaliar qual rota de fato é mais sustentável. Indicadores de sustentabilidade são ferramentas para auxiliar na comparação de diferentes rotas de produção de biodiesel e podem auxiliar na tomada de decisão de quais tecnologias devem ser investidas por serem mais sustentáveis. O objetivo desse trabalho é avaliar a viabilidade técnica da rota catalítica assistida por plasma em reações de transesterificação, bem como, comparar a sustentabilidade da rota desenvolvida com o intuito de determinar uma rota otimizada. Um reator de plasma foi desenvolvido para atuar como meio reacional de reações de transesterificação. A reação de transesterificação de monoésteres, chamada de reação modelo, foi utilizada para investigar o efeito sinérgico dos catalisadores H_3PMo e $NaOCH_3$ com o reator de plasma. A reação modelo foi testada em diferentes tempos de reação e tensões aplicadas no plasma. A reação de transesterificação de óleo de soja foi testada com o catalisador básico $NaOCH_3$ assistido por plasma. Foi utilizado o catalisador comercial metilato de sódio ($NaOCH_3$) por ser aplicado industrialmente na produção de biodiesel, tornando mais acessível a obtenção de dados para a comparação com os indicadores de sustentabilidade. Tanto a reação modelo como a reação de transesterificação de óleo de soja ocorreram em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Diferentes condições da reação de transesterificação de óleo de soja na rota catalítica assistida por plasma foram comparadas por meio dos indicadores Produtividade em Massa (PM), Teor de Resíduos (TR), Teor de Glicerol (TG), Razão de Energia (RE), Fator de Energia (FE) e Custos de Matéria-Prima (CMP). Resultados com a reação modelo mostraram que, em geral, as rotas catalíticas assistidas por plasma apresentaram maiores conversões de acetato de etila, quando comparadas às rotas sem plasma nas mesmas condições experimentais. O efeito sinérgico entre o plasma e os catalisadores proporcionou um aumento nas constantes de velocidade de reação e altas conversões de acetato de etila em tempos de reação mais curtos e em temperatura ambiente. Três condições foram testadas tanto na reação modelo, quanto na reação com óleo de soja. Foram observadas diferenças na conversão para as duas reações devido à diferença das descargas conforme o meio reacional, e também, devido à dificuldade de transferência de massa entre os reagentes óleo e metanol, pouco miscíveis. A condição que apresentou o maior teor de éster foi de 15,6 kV de tensão aplicada no plasma, 30 min de reação e teor de catalisador de 0,1% $NaOCH_3$. Porém, a rota com 3,1 kV de tensão aplicada, 30 min de reação e 0,5% de $NaOCH_3$ foi considerada a mais sustentável e a mais promissora para se obter uma rota otimizada. A rota catalítica assistida por plasma apresenta eficiência energética competitiva com as rotas convencionais.

Palavras-chave: Transesterificação. Rota catalítica. Plasma. Indicadores de sustentabilidade.

ABSTRACT

The interest in developing fuels from renewable sources is increasing, as an alternative to replacing fossil fuels. Biodiesel can be obtained from a transesterification reaction of vegetable oils, usually in the presence of a catalyst. Advanced methods, such as plasma, have been studied for the intensification of the biodiesel production reaction, allowing for milder conditions, mainly in terms of temperature and reaction time. Routes that use the association between catalysts and plasmas can favor the levels of conversion and production of biofuels. Despite the various routes developed for biodiesel production, it is difficult to assess which route is actually more sustainable. Sustainability indicators are tools to assist in the comparison of different biodiesel production routes and can help in the decision making of which technologies should be invested because they are more sustainable. The objective of this work is to evaluate the technical feasibility of the plasma-assisted catalytic route in transesterification reactions, as well as to compare the sustainability of the developed route in order to determine an optimized route. A plasma reactor was developed to act as a reaction medium for transesterification reactions. The monoesters transesterification reaction, called as model reaction, was used to investigate the synergistic effect of H_3PMo and NaOCH_3 catalysts with the plasma reactor. The model reaction was tested at different reaction times and applied voltages to the plasma. The transesterification reaction of soybean oil was tested with the plasma-assisted basic catalyst NaOCH_3 . The commercial catalyst sodium methylate (NaOCH_3) was used because it is industrially applied in the production of biodiesel, making it more accessible to obtain data for comparison with sustainability indicators. Both the model reaction and the soybean oil transesterification reaction occurred at ambient temperature and atmospheric pressure. Different conditions of the transesterification reaction of soybean oil in the plasma-assisted catalytic route were compared using the indicators Mass Productivity (PM), Residue Content (TR), Glycerol Content (TG), Energy Ratio (RE), Energy Factor (FE) and Raw Material Costs (CMP). Results with the model reaction showed that, in general, the plasma-assisted catalytic routes showed higher ethyl acetate conversions when compared to the plasma-free routes under the same experimental conditions. The synergistic effect between plasma and catalysts provided an increase in reaction rate constants and high conversions of ethyl acetate in shorter reaction times and at room temperature. Three conditions were tested both in the model reaction and in the reaction with soybean oil. Differences in conversion were observed for the two reactions due to the difference in discharges according to the reaction medium, and also, due to the difficulty of mass transfer between the oil and methanol reagents, which are poorly miscible. The condition that presented the highest ester content was 15.6 kV of voltage applied to the plasma, 30 min of reaction and catalyst content of 0.1% NaOCH_3 . However, the route with 3.1 kV of applied voltage, 30 min of reaction and 0.5% of NaOCH_3 was considered the most sustainable and the most promising to obtain an optimized route. The plasma-assisted catalytic route has competitive energy efficiency with conventional routes.

Keywords: Transesterification. Catalytic route. Plasma. Sustainability indicators.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reator desenvolvido e utilizado na reação de transesterificação.	53
Figura 2 – Esquema representativo da bancada utilizada.	53
Figura 3 – Relação da tensão regulada no Variac e tensão aplicada no reator	54
Figura 4 – Fluxograma das etapas de purificação do produto gerado na reação de transesterificação do óleo de soja.	60
Figura 5 – Decantação do produto gerado na reação de transesterificação, com a separação em duas fases, biodiesel e glicerol.	61
Figura 6 – Fluxograma da metodologia utilizada para determinação dos indicadores utilizados nesse trabalho.	63
Figura 7 – Fluxograma com etapas envolvidas no ciclo de vida do biodiesel.	64
Figura 8 – Sinais de tensão no Variac e no transformador sem plasma e com a formação de plasma.	68
Figura 9 – Sinais de tensão e corrente com evidência de ruídos que representam a ruptura do meio e formação das descargas no plasma.	69
Figura 10 – Ondas características de corrente (mA), tensão (kV) e potência (kW) do reator de plasma utilizado.	69
Figura 11 – Potências médias transferidas ao plasma nas reações de transesterificação de monoésteres (reação modelo) e com óleo de soja.	70
Figura 12 – Potências médias transferidas ao plasma na reação de transesterificação de óleo de soja, com 3,1 kV de tensão aplicada no plasma, para diferentes teores de catalisador.	71
Figura 13 – Conversão do acetato de etila com diferentes tensões aplicadas no plasma. Condições reacionais: 30 minutos de reação, temperatura ambiente, razão molar de metanol:acetato de etila 6:1.	73
Figura 14 – Conversão do acetato de etila em função do tempo de reação para a reação na presença de plasma (15.6 kV), NaOCH ₃ , NaOCH ₃ + plasma (15.6 kV), H ₃ PMo, H ₃ PMo + plasma (15.6 kV). Condições reacionais: temperatura ambiente, razão molar metanol:acetato de etila 6:1.	74
Figura 15 – Capacidades sinérgicas (Q, %) das rotas catalíticas assistidas por plasma em função do tempo de reação (com 15.6 kV de tensão aplicada no plasma) e diferentes tensões aplicadas no plasma (durante 30 minutos de reação).	78
Figura 16 – Eficiência energética (E, kg.(g _{cat} .kWh) ⁻¹) das rotas catalíticas assistidas por plasma em função do tempo de reação (com 15.6 kV de tensão aplicada no plasma) e diferentes tensões aplicadas no plasma (durante 30 minutos de reação).	80

Figura 17 – Gráfico de primeira ordem para cálculo da constante de velocidade da reação para as cinco condições testadas.	81
Figura 18 – Constantes de taxa (k) para as reações de transesterificação de monoésteres.	82
Figura 19 – Fotos das diferentes etapas de produção e purificação do biodiesel: a) Reagentes antes da reação; b) Produtos após a reação; c) Separação do glicerol e do biodiesel após 1h de decantação; d) Produto após lavagem e mais 1h de decantação; e) Produto final após secagem.	83
Figura 20 – Teor de éster obtido nas reações de transesterificação de óleo de soja para as cinco condições analisadas, sendo, o catalisador, a tensão aplicada no plasma e o tempo de reação em cada condição, respectivamente: I - NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV e 30 min; II - NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV e 19 min; III - NaOCH ₃ 0,1%, 3,1 kV e 30 min; IV - NaOCH ₃ 0,2%, 3,1 kV e 30 min; V - NaOCH ₃ 0,5%, 3,1 kV e 30 min.	86
Figura 21 – Indicadores PM, TR e TG calculados para as condições analisadas nesse trabalho (Tabela 8) para a rota catalítica assistida por plasma para produção de biodiesel.	100
Figura 22 – Indicadores RE e FE calculados para as condições analisadas nesse trabalho para a rota catalítica assistida por plasma para produção de biodiesel.	104
Figura 23 – Indicador CMP obtido para as condições analisadas nesse trabalho com a rota catalítica assistida por plasma para produção de biodiesel.	106
Figura A.01–Cromatograma 1.	137
Figura A.02–Cromatograma 2.	138
Figura A.03–Cromatograma 3.	138
Figura A.04–Cromatograma 4.	138
Figura A.05–Cromatograma 5.	139
Figura A.06–Cromatograma 6.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores	28
Tabela 2 – Descrição dos reagentes utilizados no presente trabalho, sua pureza e marca.	51
Tabela 3 – Descrição dos equipamentos usados no presente trabalho.	51
Tabela 4 – Descrição das vidrarias utilizadas para medidas de volume e suas respectivas faixas de tolerância.	52
Tabela 5 – Fatores e os níveis para cada fator utilizados nos testes iniciais de transesterificação de monoésteres.	55
Tabela 6 – Catalisadores utilizados nos testes, seu caráter ácido-base, o teor mássico usado em relação aos reagentes e os tempos de reação.	56
Tabela 7 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção.	56
Tabela 8 – Condições testadas com óleo de soja no reator catalítico assistido por plasma.	59
Tabela 9 – Custos das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.	67
Tabela 10 – Conversões de acetato de etila obtidas conforme os níveis utilizados nos 3 fatores estipulados (tensão aplicada, catalisador e tempo de reação).	72
Tabela 11 – Comparação das condições reacionais e desempenho na reação de transesterificação usando catalisadores ácidos.	76
Tabela 12 – Comparação das condições reacionais e desempenho na reação de transesterificação usando catalisadores básicos.	77
Tabela 13 – Conversão de acetato de etila (X_{AE}), teor de ésteres e a relação (Δ) dos resultados obtidos nas reações de transesterificação de monoésteres e de óleo de soja, para as mesmas condições, obtida conforme Eq. 20.	84
Tabela 14 – Indicadores de sustentabilidade na dimensão social, retirados dos trabalhos apresentados na Tabela A.01 (Apêndice A).	88
Tabela 15 – Indicadores de sustentabilidade na dimensão ambiental, retirados dos trabalhos apresentados na Tabela A.01 (Apêndice A).	90
Tabela 16 – Indicadores de sustentabilidade na dimensão econômica, retirados dos trabalhos apresentados na Tabela A.01 (Apêndice A).	93
Tabela 17 – Indicadores priorizados para estudo aprofundado.	95
Tabela 18 – Dados de massa utilizados nos indicadores PM, TR e TG, para as rotas de transesterificação de óleo de soja em rotas assistidas por plasma à temperatura ambiente e pressão atmosférica, conforme condições apresentadas na Tabela 8.	99

Tabela 19 – Dados de massa utilizados e indicadores PM, TR e TG obtidos para diferentes rotas de produção de biodiesel.	101
Tabela 20 – Componentes utilizados para a análise dos indicadores RE e FE e seus respectivos equivalentes de energia por unidade de massa ou volume.	102
Tabela 21 – Dados de energia utilizados no cálculo dos indicadores RE e FE, para a transesterificação de óleo de soja em rotas assistidas por plasma à temperatura ambiente e pressão atmosférica, nas condições apresentadas na Tabela 8.	103
Tabela 22 – Dados de energia e indicadores RE e FE obtidos para diferentes rotas de produção de biodiesel.	105
Tabela 23 – Dados dos custos das matérias-primas utilizadas para produzir 1 kg de biodiesel, nas condições descritas na Tabela 8 com a rota catalítica assistida por plasma.	106
Tabela 24 – Dados dos custos das matérias-primas utilizadas para produzir 1 kg de biodiesel com dados da literatura e os valores obtidos para o indicador CMP.	107
Tabela A.01–Trabalhos estudados para seleção de indicadores de sustentabilidade para biocombustíveis, qual era o objetivo de cada trabalho no âmbito da sustentabilidade, a brevemente a metodologia utilizada para análise de sustentabilidade.	134
Tabela A.01–Cromatogramas gerado nas análises de teor de éster e as respectivas condições testadas com óleo de soja no reator catalítico assistido por plasma.	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACV	Análise do Ciclo de Vida
AGL	Ácidos Graxos Livres
AIA	Avaliação dos Impactos Ambientais
CDS	Comissão de Desenvolvimento Sustentável
CG	Cromatógrafo Gasoso
CG-MS	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa
CMP	Custos de Matéria-Prima
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBD	Descarga em Barreira Dielétrica
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAEE	<i>Fatty Acid Ethyl Esters</i>
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
FE	Fator de Energia
FID	Detector de Ionização de Chama
FPEIR	Força Motriz-Pressão-Estado-Impacto-Resposta
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GBEP	<i>Global Bioenergy Partnership</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDH	Índice de Desenvolvimento Humano
ISA	Índice de Sustentabilidade Ambiental
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LAC	Laboratório de Combustão e Catálise Aplicadas
LACAUT	Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
ONU	Organização das Nações Unidas
PE	Pegada Ecológica
PEIR	Pressão-Estado-Impacto-Resposta
PER	Pressão-Estado-Resposta
PIB	Produto Interno Bruto
PM	Produtividade em Massa
RE	Razão de Energia
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Teor de Glicerol
TR	Teor de Resíduos
UFPR	Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

V_{Variac}	Tensão aplicada no regulador Variac
V_{trans}	Tensão aplicada no transformador
\bar{P}	Potência média
T	Período
t	Tempo de reação
Q	Capacidade sinérgica
$X_{AE(PC)}$	Conversão de acetato de etila obtida com o plasma associado ao catalisador
$X_{AE(P)}$	Conversão de acetato de etila obtida com o plasma
$X_{AE(C)}$	Conversão de acetato de etila obtida com o catalisador
R_{AM}	Taxa de formação do acetato de metila
E	Eficiência energética
X_{AE}	Conversão de acetato de etila
V_{AE}	Volume do acetato de etila
MM_{AE}	Massa molar do acetato de etila
ρ_{AE}	Densidade do acetato de etila
m_{cat}	Massa de catalisador
r	Velocidade de reação
C_{AE}	Concentração molar do acetato de etila
k	Constante da velocidade de reação
ρ	Densidade
m	Massa
V	Volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS DO TRABALHO	19
1.2	HIPÓTESES DA PESQUISA	20
1.3	ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	BIODIESEL	22
2.1.1	Matérias-primas para produção de biodiesel	23
2.1.2	Conversão de óleo vegetal em biodiesel	25
2.1.2.1	Álcoois utilizados na produção de biodiesel	26
2.1.3	Meios reacionais para produção de biodiesel	27
2.1.3.1	Meios catalíticos para a produção de biodiesel	28
2.1.3.1.1	<i>Catalisadores homogêneos básicos</i>	29
2.1.3.1.2	<i>Catalisadores homogêneos ácidos</i>	30
2.1.3.1.3	<i>Catalisadores heterogêneos básicos</i>	31
2.1.3.1.4	<i>Catalisadores heterogêneos ácidos</i>	32
2.1.3.1.5	<i>Catalisadores enzimáticos</i>	33
2.1.3.2	Meios avançados para a produção de biodiesel	33
2.1.4	Purificação do biodiesel	34
2.1.5	Métodos de caracterização do biodiesel	36
2.2	TECNOLOGIA DE PLASMA	36
2.2.1	Plasma térmico e não térmico	37
2.2.2	Plasma em meios líquidos	38
2.2.3	Efeito sinérgico plasma e catalisador	38
2.2.4	Plasma na reação de transesterificação	41
2.3	INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE	42
2.3.1	Indicadores	43
2.3.2	Índices e sistemas de indicadores de sustentabilidade	44
2.3.3	Principais dimensões abordadas pelos indicadores de sustentabilidade	46
2.3.4	Indicadores de sustentabilidade para avaliação da produção de biocombustíveis	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	MATERIAIS	51
3.2	REATOR CATALÍTICO DE PLASMA	52
3.3	TRANSESTERIFICAÇÃO DE MONOÉSTERES	54
3.3.1	Análise cromatográfica dos produtos	56
3.3.2	Estudo do efeito sinérgico entre plasma e catalisador	57

3.3.3	Estudo cinético	58
3.4	TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	59
3.4.1	Etapas de purificação	59
3.4.2	Caracterizações de ésteres metílicos	61
3.5	INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE	62
3.5.1	Definição do objetivo dos indicadores	62
3.5.2	Definição do limite do sistema	64
3.5.3	Pesquisa de indicadores para análise da sustentabilidade na produção de biodiesel	64
3.5.4	Seleção dos indicadores mais relevantes	65
3.5.5	Racional de cálculos para os indicadores selecionados	65
3.5.6	Pesquisa de dados na literatura	66
4	RESULTADOS	68
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO REATOR DE PLASMA	68
4.2	TRANSESTERIFICAÇÃO DE MONOÉSTERES	71
4.2.1	Efeito do plasma na reação de transesterificação de monoésteres	73
4.2.2	Capacidade sinérgica das rotas catalíticas assistidas por plasma	77
4.2.3	Eficiência energética das rotas catalíticas assistidas por plasma	79
4.2.4	Cinética da reação de transesterificação de monoésteres	81
4.3	TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA	82
4.4	INDICADORES	87
4.4.1	Objetivo dos indicadores de sustentabilidade	87
4.4.2	Limite do sistema analisado	88
4.4.3	Indicadores utilizados para análise da sustentabilidade na produção do biodiesel	88
4.4.4	Indicadores de sustentabilidade priorizados	95
4.4.5	Indicadores selecionados	98
4.4.5.1	Indicadores com dados de massa	98
4.4.5.2	Indicadores com dados de energia	102
4.4.5.3	Indicadores com dados econômicos	104
5	CONCLUSÕES	108
5.1	RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS	110
	REFERÊNCIAS	112
	APÊNDICE A – TRABALHOS ESTUDADOS PARA SELEÇÃO DE INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE	134
	ANEXO A – CROMATOGRAMAS GERADOS NAS ANÁLISES DE TEOR DE ÉSTERES	137

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Fórum Mundial de Energia, o petróleo será exaurido em menos de 10 décadas, se novos poços produtores não forem encontrados (SHARMA; SINGH, 2009). O desenvolvimento de energias renováveis se torna necessário para reduzir a dependência mundial deste insumo e também reduzir as mudanças climáticas causadas pelo uso de combustíveis fósseis (BASHIR *et al.*, 2022). O setor de transporte é responsável por aproximadamente 25% das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) (IEA, 2019). Além disso, outros poluentes atmosféricos, como particulados e NOx, emitidos por veículos a diesel representam uma ameaça à saúde humana e ao meio ambiente (YANG, H.-H. *et al.*, 2019).

O uso de biodiesel está associado a menores impactos ambientais, mesmo em mistura com diesel de origem fóssil (ŽIVKOVIĆ; VELJKOVIĆ, 2018). O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável que pode substituir o diesel de origem fóssil, levando à redução efetiva das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) (ONUKWULI, Dominic Okechukwu *et al.*, 2017). O bioetanol e o biodiesel são combustíveis de fontes renováveis e já reconhecidos como alternativos para os combustíveis de transporte derivados do petróleo.

Os biocombustíveis são extraídos a partir de diversos tipos de vegetais, sendo que a maior parte do biodiesel produzido globalmente é proveniente de óleo vegetal comestível devido à sua abundante produção agrícola (GUI *et al.*, 2008). O biodiesel produzido a partir de óleos comestíveis é chamado de biodiesel de primeira geração. Biodiesel de segunda geração é produzido a partir de óleo não comestível, diminuindo o conflito com o setor alimentício. O biodiesel de terceira geração é produzidos a partir de óleo residual e proveniente de biomassa de algas. O biodiesel proveniente de rotas sem geração de carbono são chamados de quarta geração, sendo que essas rotas ainda estão em desenvolvimento (BASHIR *et al.*, 2022). A escolha da matéria-prima além de influenciar diretamente nos preços do biodiesel produzido, também irá influenciar no tipo de tecnologia e condições de processo para se obter um bom rendimento de biodiesel de qualidade. Diferentes matérias-primas exigem diferentes rotas de produção do biodiesel, o que pode tornar uma rota mais sustentável que outra.

O processo convencional de produção de biodiesel é baseado na reação de transesterificação, na qual os triglicerídeos dos óleos reagem com álcoois para produzir éster alquílico de ácidos graxos e glicerol (VAN GERPEN; KNOTHE, 2005). A reação de transesterificação normalmente ocorre na presença de um catalisador como promotor. Os catalisadores podem ser ácidos ou básicos em fase heterogênea ou homogênea, ou enzimáticos (KHODADADI *et al.*, 2020). A seleção apropriada do catalisador depende de vários fatores, como a quantidade de Ácidos Graxos Livres (AGL) e o teor de água no óleo (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2020).

Atualmente, o biodiesel é produzido principalmente usando catalisador homogêneo básico devido à sua capacidade de catalisar a reação em baixas temperaturas e pressão atmosférica (KHODADADI *et al.*, 2020). No entanto, o uso de catalisadores básicos é limitado apenas a óleos vegetais com porcentagens de até 2% de AGL e umidade máxima de 0,25% (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2020). Na presença de água, pode ocorrer hidrólise de triglicerídeos em diglicerídeos e formação de AGLs. Os AGLs reagem com o catalisador alcalino formando sabão (YAN *et al.*, 2009). A formação de sabão é altamente indesejável, pois favorece a desativação do catalisador, reduz o rendimento do produto de interesse e inibe o processo subsequente de purificação do biodiesel (THANGARAJ *et al.*, 2019). Catalisadores ácidos são algumas vezes selecionados para evitar reações colaterais indesejáveis, como a saponificação, por serem insensíveis à presença de AGLs (KULKARNI; DALAI, 2006). Por outro lado, catalisadores ácidos apresentam taxas de reação mais lentas, exigindo uma alta temperatura de reação e uma alta razão molar de álcool para óleo, ao mesmo tempo que apresentam tendência à corrosão dos componentes (THANGARAJ *et al.*, 2019).

Alguns métodos avançados também vem sendo desenvolvidos para produção de biocombustíveis como o método supercrítico, microondas, ultrassônico e plasma. Entre as tecnologias mais avançadas, o uso de reatores de plasma na síntese de biodiesel é considerado promissor por reduzir o tempo de reação e os subprodutos (BUCHORI *et al.*, 2016). A metodologia de plasma consiste na aplicação de um campo elétrico intenso que afetará a reação através de colisões de espécies reativas durante a reação química. Com o plasma é possível obter concentrações extremamente altas das espécies quimicamente ativas e ainda manter a temperatura geral do meio próxima à temperatura ambiente (FRIDMAN, 2008). O reator de plasma tem sido considerado uma tecnologia sustentável por operar à pressão atmosférica e temperatura ambiente, podendo substituir o processo químico catalítico convencional que opera em condições de alta temperatura (KONGPRAWES *et al.*, 2020; DOS SANTOS *et al.*, 2020; MACHADO, 2018).

Sistemas híbridos compostos por uma combinação entre plasma e catalisadores também podem ser empregados, sendo que nesse caso as reações podem ser ativadas diretamente pelo plasma. Além disso, os sistemas híbridos têm o potencial de aumentar as taxas gerais de reação, melhorando a seletividade da reação e aumentando a eficiência energética (FENG *et al.*, 2015). A interação do plasma com o catalisador proporciona o chamado efeito sinérgico, onde o plasma melhora a atividade do catalisador e o catalisador melhora o efeito do plasma (LI *et al.*, 2019).

A sustentabilidade da produção do biodiesel depende fortemente da rota de produção utilizada, incluindo a matéria-prima e o processo utilizado. Segundo Martinez-Guerra e Gude (2017), para minimizar os impactos ambientais da produção de biodiesel, o processo utilizado deve ser otimizado visando minimizar a geração de resíduos

e o consumo de energia. Além disso, um processo otimizado deve apresentar alta eficiência do processo para usar o mínimo necessário de produtos químicos e perigosos, como é o caso do metanol. A análise de sustentabilidade da produção de biodiesel é fundamental, porém, de difícil execução devido à grande quantidade de fatores que variam de uma rota para outra. Segundo Cabrera-Jiménez *et al.* (2022), é preciso o uso de ferramentas para auxiliar na tomada de decisão para produção de biocombustíveis mais convenientes considerando os pilares da sustentabilidade. Indicadores de sustentabilidade vem sendo utilizados para comparar diferentes rotas de produção de biodiesel (AGHBASHLO *et al.*, 2020; INTERLENGHI *et al.*, 2017), comparar a sustentabilidade no uso de diferentes matérias-primas (FOTEINIS *et al.*, 2020; SAJID *et al.*, 2016) e até mesmo comparar os impactos do biodiesel com o diesel de origem fóssil (KAMIL *et al.*, 2020).

Sendo assim, esse trabalho investigou a viabilidade técnica e a sustentabilidade de uma rota catalítica assistida por plasma em reações de transesterificação. O efeito sinérgico entre o plasma e catalisadores ácido (H_3PMo) e básico ($NaOCH_3$) foi investigado na reação de transesterificação de monoéster em temperatura ambiente e pressão atmosférica. A reação de transesterificação de óleo de soja foi analisada em diferentes condições, para se estimar uma condição otimizada. Indicadores de sustentabilidade foram utilizados com o objetivo de comparar as rotas testadas com óleo de soja e auxiliar na tomada de decisão de uma rota otimizada. Além disso, os indicadores de sustentabilidade foram utilizados para comparar a viabilidade da rota proposta com outras rotas de produção de biodiesel.

1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo geral desse trabalho é avaliar a viabilidade técnica de rotas catalíticas assistidas por plasma em reações de transesterificação, bem como, comparar as rotas desenvolvidas por meio de indicadores de sustentabilidade com o intuito de determinar uma rota otimizada.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Construir um reator de plasma que atue em temperatura ambiente e pressão atmosférica, proporcionando descargas em meio líquido, para ser utilizado na associação com o catalisador homogêneo básico $NaOCH_3$ e o catalisador homogêneo ácido H_3PMo .
2. Investigar o efeito sinérgico do reator de plasma associado aos catalisadores $NaOCH_3$ e H_3PMo para aumentar a conversão na reação de transesterificação.
3. Produzir ésteres metílicos por meio da rota catalítica de $NaOCH_3$ assistida por plasma a partir de óleo de soja, em diferentes condições de tempo de

reação, tensão aplicada no plasma e teor de catalisador.

4. Avaliar o desempenho das rotas desenvolvidas por meio de indicadores de sustentabilidade.
5. Comparar a viabilidade da rota catalítica assistida com outras rotas existentes para produção de biodiesel por meio de indicadores de sustentabilidade.

1.2 HIPÓTESES DA PESQUISA

O desenvolvimento do trabalho foi baseado nas hipóteses abaixo:

1. Que a existência de um efeito sinérgico entre os catalisadores e o plasma, proporcionaria um incremento nos resultados de conversão de acetato de etila, na reação de transesterificação de monoésteres, e aumento na produção de metil ésteres, na reação de transesterificação do óleo de soja.
2. A possibilidade de se obter obter conversões de ésteres à temperatura ambiente e pressão atmosférica e baixo consumo de energia.
3. Que a rota catalítica assistida por plasma seja competitiva, em termos ambientais e econômicos, com a rota hoje industrialmente utilizada para produção de biodiesel.

1.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

O Capítulo 1 apresentou o tema de estudo proposto, justificando sua importância na área de biocombustíveis. Além disso, nesse capítulo foram apresentados o objetivo geral e específicos desse trabalho, e as hipóteses norteadoras do trabalho desenvolvido.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica com conceitos e temas necessários para o entendimento desse trabalho, assim como, os trabalhos desenvolvidos sobre os temas que abrangem esse trabalho. Primeiramente são abordados os conceitos gerais sobre o biodiesel e sua produção, como matérias-primas, rotas de produção, métodos de purificação e caracterização. Em seguida, é apresentada uma revisão sobre a tecnologia de plasma, seus conceitos fundamentais, as diferentes formas de atuação e tecnologias. Também é apresentado uma revisão com trabalhos sobre os efeitos sinérgicos entre plasma e catalisadores e trabalhos com plasma para produção de biodiesel. Por fim, uma contextualização sobre indicadores de sustentabilidade é apresentada, bem como, trabalhos que utilizaram indicadores de sustentabilidade para analisar rotas de produção de biocombustíveis.

No capítulo 3 é apresentada a descrição do reator de plasma utilizado, bem como, toda a bancada experimental. Nesse capítulo também são detalhadas as infor-

mações sobre os procedimentos experimentais e a metodologia utilizada para escolha e estruturação dos indicadores de sustentabilidade.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos a respeito do reator de plasma e seu desempenho nas reações de transesterificação de monoésteres e de óleo de soja. Também são apresentados os resultados obtidos e discussão realizada com os indicadores de sustentabilidade.

No capítulo 5 estão presentes as conclusões gerais dos objetivos propostos, evidenciando as contribuições mais relevantes desse trabalho. Além disso, a partir dos resultados obtidos e do conhecimento desenvolvida com o trabalho, são apresentadas sugestões de temas para trabalhos futuros.

Nos apêndices são apresentadas informações que complementam o entendimento do texto. E ao final, são listadas todas as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento desse trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Projeta-se que entre 2015 e 2050 o crescimento populacional e econômico proporcionará um aumento de cerca de 33% no consumo de energia primária e um crescimento do estoque global de veículos em quase 61% (MIT, 2020). De acordo com a IEA (2020), mais de 80% da energia total usada no mundo hoje é fornecida por combustíveis fósseis, levando a sua severa contribuição para questões ambientais e de saúde. O crescimento do consumo de energia resultará em um aumento nas emissões dos gases do efeito estufa e avanço nos problemas ambientais.

O transporte automotivo contribui fortemente com os níveis crescentes de poluição, sendo necessário o investimento em combustíveis automotivos alternativos. Estima-se que o setor de transportes é responsável por 19% das emissões globais de materiais particulados de carbono. Além das mudanças climáticas, os poluentes atmosféricos emitidos pelos veículos a diesel influenciam na qualidade da saúde humana e proporcionam impactos ao meio ambiente (AL-SAKKARI *et al.*, 2020). Embora o sistema de transporte elétrico seja promissor para suprir por essa demanda de combustíveis limpos, o etanol e o biodiesel combinados representam hoje mais de 90% dos combustíveis renováveis de transporte, com 336,5 milhões de barris de biodiesel produzidos globalmente em 2017 (BASHIR *et al.*, 2022; REN21, 2017).

2.1 BIODIESEL

O biodiesel tem se tornado um combustível alternativo atrativo ao diesel, por ser capaz de reduzir emissões sem precisar modificar as atuais tecnologias de motores. A substituição de parte do diesel de petróleo por biodiesel pode reduzir as emissões de hidrocarbonetos HCs, monóxido de carbono (CO), óxido de enxofre (SO₂), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos entre outros poluentes. Estima-se que, no Brasil, entre 2005 e 2020, 79 milhões de toneladas de dióxido de carbono (CO₂) foram evitados de ser lançados à atmosfera (UBRABIO, 2020). Em 2020 foram produzidos mais de 6 milhões de m³ de biodiesel no Brasil (ANP, 2022).

Além de apresentar baixas emissões, é considerado um combustível renovável, biodegradável e não contribui para um aumento líquido de CO₂ na atmosfera e, conseqüentemente, para o efeito estufa (CHEN *et al.*, 2012; YAAKOB *et al.*, 2013). O biodiesel é um líquido imiscível em água, com alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor. Algumas características do biodiesel variam conforme a matéria-prima de produção, como a densidade (aproximadamente 0,88 g.cm⁻³), o poder calorífico (na faixa de 37 MJ.L⁻¹) e a cor variando entre dourado e castanho escuro (APROBIO, 2019).

No Brasil, a Resolução 16/2018, definida pelo Conselho Nacional de Política Energética (Conselho Nacional de Política Energética (CNPE)), exige que todos os

postos de combustíveis do país vendam uma mistura com 10% de biodiesel e 90% de diesel de fonte fóssil e até 2023 essa mistura deverá contar com 15% de biodiesel (MME, 2020). Além do Brasil, o desenvolvimento e produção do biodiesel vem sendo incentivado em diversos outros países. O governo federal dos EUA está usando um crédito tributário como incentivo para ajudar o desenvolvimento do biodiesel no país. Mesmo países com grandes reservas de combustíveis fósseis, como o Irã, estão investindo em combustíveis alternativos para diminuir a dependência excessiva em fontes fósseis e reduzir os impactos ambientais associados (HAJJARI *et al.*, 2017). Diversos países europeus promovem incentivos fiscais tanto no consumo quanto para a produção de biocombustíveis (KYMENVAARA, 2020).

2.1.1 Matérias-primas para produção de biodiesel

Por meio de um processo químico, o biodiesel é derivado de recursos renováveis como óleos vegetais comestíveis, não comestíveis, residuais e gorduras animais. Dependendo da fonte de matéria-prima, o biodiesel podem ser classificados em quatro categorias diferentes que são de primeira, segunda, terceira e quarta geração (BASHIR *et al.*, 2022).

Matérias-primas de biodiesel de primeira geração são todas as matérias-primas provenientes de culturas alimentares comestíveis, por exemplo, milho, soja e óleo de palma (BASHIR *et al.*, 2022). A maior parte do biodiesel produzido globalmente é proveniente de óleo vegetal comestível devido à sua abundante produção agrícola e conforme as condições climáticas de cada região. Por exemplo, o óleo de palma é facilmente produzido no sudeste da Ásia, óleo de coco nas Filipinas, óleo de girassol na Europa e óleo de soja no Brasil (DEMIRBAS, A., 2009). No Brasil, em 2020, mais de 70% do biodiesel produzido foi a partir do óleo de soja como matéria-prima (ANP, 2022). Além da disponibilidade, as matérias-primas de primeira geração apresentam processos de conversão relativamente simples. No entanto, o uso de óleo comestível entra em conflito com a indústria alimentícia, reduzindo a oferta de alimentos e potencialmente aumentando os preços dos alimentos e tornando esses óleos caros para a produção de biodiesel (BASHIR *et al.*, 2022; YAAKOB *et al.*, 2013; ASHRAFUL *et al.*, 2014).

Para minimizar todas as desvantagens das matérias-primas comestíveis, fontes alternativas têm sido procuradas para a produção de biodiesel, como óleos de segunda geração. Naturalmente está disponível uma alta quantidade de plantas não comestíveis e que podem ser utilizadas como matéria-prima de segunda geração para produção de óleo vegetal. M. F. Demirbas *et al.* (2009) e M. Balat e H. Balat (2010) revisaram alternativas aos óleos comestíveis para a produção de biodiesel, apresentando resultados sobre o pinhão manso, óleo de farelo de arroz, microalgas, óleo de cozinha usado e gorduras animais. O óleo vegetal não comestível não é adequado

para consumo humano devido à presença de componentes tóxicos (ASHRAFUL *et al.*, 2014). A principal vantagem do biodiesel de segunda geração é que ele não depende de culturas comestíveis e não requer terras agrícolas. E por outro lado, as desvantagens do biodiesel de segunda geração incluem o baixo rendimento de culturas não comestíveis e a necessidade de aumentar a quantidade de álcool na reação (BASHIR *et al.*, 2022).

O biodiesel de terceira geração é produzido a partir de óleos residuais e biomassa de algas. A produção de biodiesel a partir de óleos residuais pode reduzir efetivamente o custo da matéria-prima, sendo que, de 60 a 80% do custo de produção de biodiesel depende do custo da matéria-prima (ASHRAFUL *et al.*, 2014). Além disso, os óleos residuais não entram em conflito com a indústria alimentícia e ainda resolve o problema da disposição desses resíduos (CHEN *et al.*, 2012). De acordo com a ANP (2019), já foram produzidos cerca de 2 bilhões de litros de biodiesel a partir do sebo bovino, o que evitou o descarte inadequado desses resíduos e ainda gerou renda extra a partir desse subproduto.

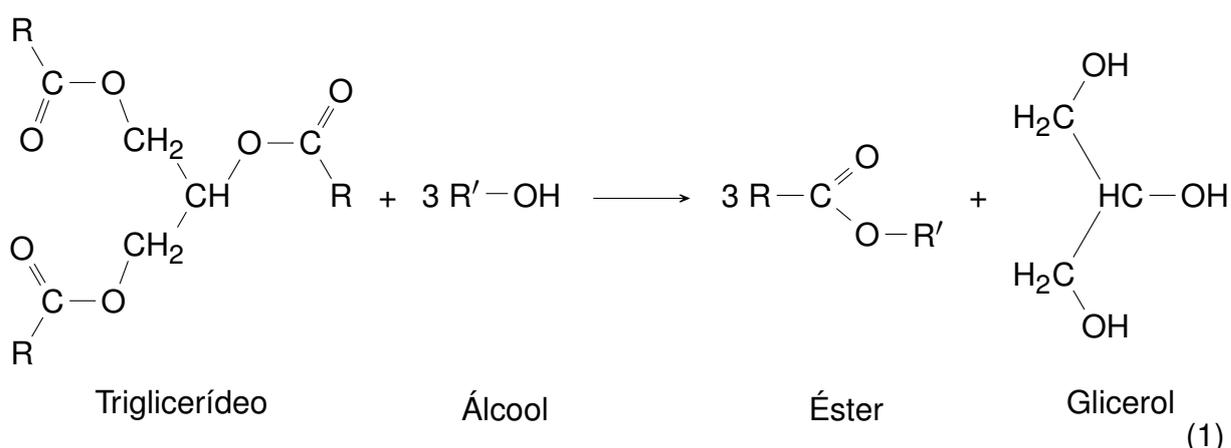
Além do sebo bovino, o óleo de cozinha usado, também chamado de óleo residual de fritura, vem ganhando destaque para a produção de biodiesel. O uso do óleo de fritura como matéria-prima de biodiesel contribui para reduzir problemas como poluição da água e bloqueios nos sistemas de drenagem. Estima-se que apenas 2,5 % do óleo produzido no país seja reutilizado, enquanto o restante é descartado de forma inadequada em solos, corpos de água e sistemas de esgoto (DA SILVA CÉSAR *et al.*, 2017). Por não ser solúvel em água e apresentar uma densidade menor, proporciona a formação de um filme de óleo, obstruindo a passagem de oxigênio para a água, aumentando assim a carga orgânica nos corpos de água (poluição) e tendo um impacto negativo na vida aquática (RODRIGUES, 2007).

As microalgas também são exemplos de matérias-primas de biodiesel de terceira geração e que apresentam vantagens como baixo impacto ambiental, sequestro de carbono, alto teor de lipídios e rápido crescimento (KOWTHAMAN *et al.*, 2022). No entanto, a produção em larga escala de biodiesel de microalgas ainda é inviável economicamente, havendo necessidade de extensas pesquisas para o aprimoramento das tecnologias existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias e técnicas de produção (MOTA *et al.*, 2022).

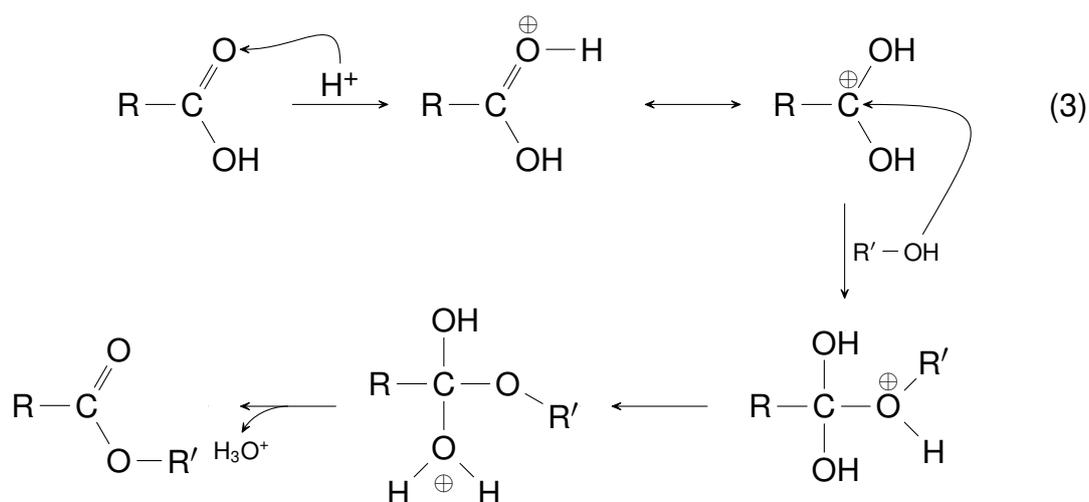
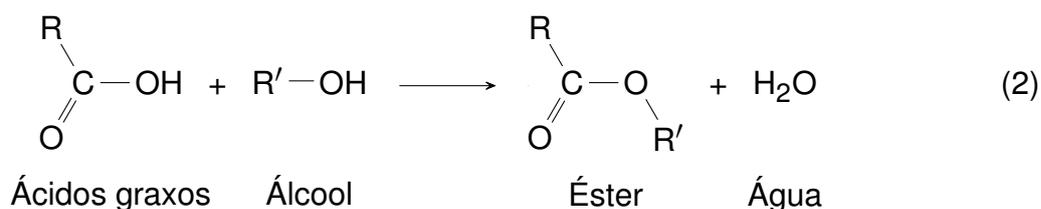
O biodiesel de quarta geração é baseado na tecnologia solar fotobiológico, onde acontece a captura e utilização do CO₂ e energia solar para produzir biomassa. Essa biomassa é posteriormente convertida em combustível por meio de uma rota de carbono neutro. O biodiesel de quarta geração, apesar do potencial sustentável, ainda se encontra em escala laboratorial, longe da sua aplicação industrial (BASHIR *et al.*, 2022).

2.1.2 Conversão de óleo vegetal em biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes processos físico-químicos, que incluem transesterificação, esterificação, pirólise e fluidos supercríticos (BASHIR *et al.*, 2022). Dentre todos esses métodos, a transesterificação é o processo mais comum de produção de biodiesel onde são reagidos triglicerídeos com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), formando éster alquílico de ácidos graxos e glicerol, conforme reação representada na Equação 1. O biodiesel é composto de esteres alquílicos de ácidos graxos provenientes de um óleo vegetal ou gordura animal. Os óleos e gorduras animais e vegetais consistem de moléculas de triacilglicerídeos, as quais são constituídas de três ácidos graxos de cadeia longa ligados a uma molécula de glicerol. Existem diversos tipos de ácidos graxos de ocorrência natural e podem variar na extensão da cadeia carbônica, no número, orientação e número de insaturações (DELATORRE, 2011; GERIS *et al.*, 2007). As características dos ácidos graxos influenciam diretamente na qualidade do biodiesel produzido (MACHADO, 2018).



Além da reação de transesterificação, os ácidos graxos podem passar por processos de esterificação, conforme Equação 2. Óleos residuais são ricos em ácidos graxos livres que podem ser prontamente convertidos em biodiesel através da reação de esterificação (BRITO, 2013). Normalmente a rota de esterificação é favorecida em matérias-primas de alta acidez. A Equação 3 mostra o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, conforme proposto por Ramos *et al.* (2011). No mecanismo observa-se a protonação do grupo carbonila do ácido, formando um carbocátion e que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool R₁-OH. Do composto intermediário produzido elimina-se água e leva a formação do éster e a regeneração do catalisador H⁺.



2.1.2.1 Álcoois utilizados na produção de biodiesel

A transesterificação é uma reação química entre triglicerídeos com álcoois, sendo utilizado principalmente os álcoois metanol e o etanol. Ésteres metílicos de ácidos graxos (*Fatty Acid Methyl Esters* (FAME)) e ésteres etílicos de ácidos graxos (*Fatty Acid Ethyl Esters* (FAEE)) são formados a partir da transesterificação com metanol e etanol, respectivamente. Álcoois de cadeias superiores não são discutidos extensivamente como uma opção sustentável na produção de biodiesel em escala industrial (BASHIR *et al.*, 2022).

O metanol é o álcool predominante utilizado em todo o mundo para a produção de ésteres de ácidos graxos, tanto em escalas laboratoriais como industrialmente. As razões para esta escolha se devem ao fato de que o metanol é mais reativo e solubiliza facilmente catalisadores alcalinos, que são mais comumente empregados em rotas de produção de biodiesel (BOUAID *et al.*, 2009; LEVENDOSK, 2015). Além disso, o metanol geralmente tem menor custo. Nos Estados Unidos, o metanol é 50% mais barato que o etanol, seu competidor mais próximo. Mesmo no Brasil, que tem uma cadeia de produção de etanol consolidada, o metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel, sendo consumido mais de 700 mil m³ de metanol só em

2020 (ANP, 2022). Por outro lado, o metanol apresenta elevada toxicidade para a saúde humana e devido à sua solubilidade em água, qualquer vazamento representa problemas sérios ao meio ambiente. Além disso, o metanol apresenta baixo ponto de ebulição e seus vapores são inodoros e incolores, remetendo à sérios riscos de explosões (BASHIR *et al.*, 2022; BOUAID *et al.*, 2009).

O etanol é menos tóxico que o metanol e mais seguro de manusear, além disso, provém de fontes renováveis (BASHIR *et al.*, 2022; INTERLENGHI *et al.*, 2017). Porém, a rota etílica requer condições mais extremas de trabalho, como maior quantidade de álcool para produzir 1kg de biodiesel, maior proporção molar e excesso de álcool em relação ao óleo, maior temperatura de trabalho e maior tempo de reação (LEVENDOSK, 2015; MARTINEZ-GUERRA; GUDE, 2017).

Interlenghi *et al.* (2017) compararam as rotas etílicas e metílicas por meio de uma análise multicritério e análise de componentes principais para identificação dos fatores mais relevantes que afetam a sustentabilidade das duas rotas. Os autores mostraram que a rota metílica apresenta um desempenho global superior, mesmo tendo a produção do metanol como um processo crítico. Embora a rota etílica não tenha nenhum processo crítico, apresenta um desempenho geral ruim. A rota etílica também apresenta um alto impacto negativo na dimensão social, devido à colheita da cana-de-açúcar que ainda não se encontra tão mecanizada como a colheita da soja. Além disso, os autores mostraram que a rota metílica é mais eficiente energeticamente que a rota etílica, devido às condições de processamento mais brandas exigidas.

Sendo assim, por mais que pareça que o uso de etanol seja mais sustentável na produção de biodiesel devido ao seu menor risco à saúde humana e sua renovabilidade, diversos estudos mostram que com as tecnologias e rotas etílicas desenvolvidas até então não se observa um benefício ambiental significativo e uma rota de fato mais sustentável (INTERLENGHI *et al.*, 2017; LEVENDOSK, 2015). Para aumentar a competitividade da rota etílica é preciso pesquisas e investimentos para melhorar as condições de processamento e rendimento dessa rota. Considerando a escassez de recursos fósseis para a produção de metanol e a capacidade produtiva de etanol no Brasil, as vantagens relativas ao custo do etanol podem ser ampliadas em um cenário futuro.

2.1.3 Meios reacionais para produção de biodiesel

Para a conversão de óleos vegetais em biodiesel acontecer é necessário que o meio reacional favoreça a reação desejada, indiferente da rota química (transesterificação, esterificação ou rotas híbridas). Para isso, o meio reacional pode contar com a atuação de catalisadores, com fontes de calor como em processos de pirólise ou até com métodos avançados como microondas, plasma e ultrassom (MACHADO, 2018).

2.1.3.1 Meios catalíticos para a produção de biodiesel

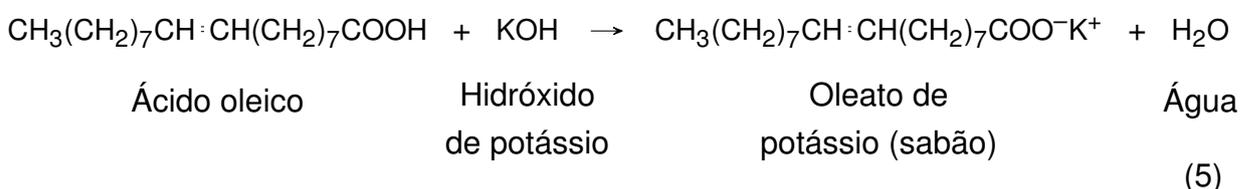
Diversos trabalhos mostram a produção de biodiesel por rota catalítica, sendo que os catalisadores podem ser homogêneos, heterogêneos e até enzimáticos (LAM *et al.*, 2010). A Tabela 1 sintetiza as principais vantagens e desvantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Tabela 1 – Comparação das vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores

Tipo de catalisador	Vantagens	Desvantagens
Homogêneo básico	<ul style="list-style-type: none"> - Taxas de reação elevadas; - Atuam em condições amenas, como baixas temperaturas, pressão atmosférica e altas conversões em poucos minutos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensíveis à presença de AGLs e umidade, favorecendo a produção de sabão; - Necessita sucessivas etapas de lavagem para separação do catalisador.
Homogêneo ácido	<ul style="list-style-type: none"> - Insensível a presença de AGLs na matéria-prima; - Catalisam reações de transesterificação e esterificação simultaneamente. 	<ul style="list-style-type: none"> - Menores taxas de reação, quando comparados aos catalisadores básicos; - Requerem condições extremas, como alta temperatura, longos tempos de reação e alta razão molar de álcool para óleo; - Meio propício à corrosão.
Heterogêneo básico	<ul style="list-style-type: none"> - Taxas de reação elevadas; - Atuam em condições amenas, como baixas temperaturas e pressão atmosférica; - Fácil separação do catalisador dos produtos; - Podem ser regenerados e reutilizados em reações sucessivas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensíveis à presença de AGLs e umidade, favorecendo a produção de sabão e o envenenamento dos sítios básicos.
Heterogêneo ácido	<ul style="list-style-type: none"> - Insensível a presença de AGLs na matéria-prima; - Catalisam reações de transesterificação e esterificação simultaneamente; - Fácil separação do catalisador dos produtos; - Podem ser regenerados e reutilizados em reações sucessivas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Menores taxas de reação, quando comparados aos catalisadores básicos; - Requerem condições extremas, como alta temperatura e longos tempos de reação.

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

o rendimento de FAME e inibe o processo subsequente de purificação do biodiesel (NAG, 2008; KULKARNI; DALAI, 2006).



Embora a reação de transesterificação com catalisador homogêneo alcalino produza maior conversão de óleo vegetal em ésteres metílicos em curto tempo, a reação tem várias desvantagens como a dificuldade de recuperação do glicerol, geração de águas residuais alcalinas e que requerem tratamento e sensibilidade da reação à altos teores de AGLs e água (ATADASHI *et al.*, 2011)

2.1.3.1.2 Catalisadores homogêneos ácidos

Dentre os catalisadores homogêneos ácidos os mais utilizados são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl). A transesterificação catalisada por ácido é insensível à presença de AGLs na matéria-prima (KULKARNI; DALAI, 2006). Diversos estudos relataram que a catálise ácida é mais eficiente quando a quantidade de AGL no óleo excede 1% em peso (ZHANG, Y. *et al.*, 2003; FREEDMAN *et al.*, 1984). Os catalisadores ácidos podem catalisar as reações de esterificação e transesterificação simultaneamente, se tornando um processo mais rápido em relação ao catalisador básico (JACOBSON *et al.*, 2008). Na esterificação o álcool utilizado como reagente reage com o ácido para formar um éster, sem precisar de uma etapa extra para converter o AGL em ésteres metílicos (ZHANG, Y. *et al.*, 2003).

Por outro lado, os catalisadores ácidos apresentam menores taxas de reação, exigência de alta temperatura de reação, alta razão molar de álcool para óleo e tendência à corrosão (JACOBSON *et al.*, 2008). Y. Wang *et al.* (2006) apresentaram uma conversão superior a 90% de óleo de cozinha usado em um tempo de reação de 10h com proporção de metanol para óleo a 20:1 e 4% em peso de H_2SO_4 (em relação ao peso do óleo).

Lotero *et al.* (2005) investigaram os motivos de os catalisadores ácidos apresentarem menores taxas de reação quando comparados aos catalisadores básicos na reação de transesterificação de óleos vegetais em biodiesel. Os pesquisadores notaram que na interação catalisador-reagente acontece a protonação do grupo carbonil. Essa via química inicial aumenta a eletrofilicidade do átomo do carbono adjacente,

resultando em moléculas intermediárias suscetíveis ao ataque nucleofílico. Em contraste, a catálise básica assume uma rota mais direta, na qual o íon alcóxido é criado inicialmente e atua diretamente como um nucleófilo forte. Essa diferença de formação de espécies eletrofílicas por catálise ácida versus a formação de nucleófilos mais fortes por catálise básica é fortemente responsável pela diferença na atividade catalítica na reação de transesterificação.

2.1.3.1.3 Catalisadores heterogêneos básicos

Zeólitas, óxidos de metais alcalino-terrosos e hidrotalcitas são alguns exemplos de catalisadores heterogêneos básicos e que podem ser usados na produção de biodiesel. A grande vantagem de catalisadores sólidos é que podem ser regenerados e reutilizados em sucessivas reações. Diversos trabalhos utilizam o óxido de cálcio (CaO) pois apresenta baixa solubilidade em metanol, facilitando o processo de separação do catalisador do biodiesel e pode ser sintetizado a partir de fontes baratas, como calcário e hidróxido de cálcio (ZABETI *et al.*, 2009). Kouzu *et al.* (2008) utilizando CaO como catalisador, obtiveram rendimento de 93% e 66% de FAME, respectivamente, para as reações de transesterificação de óleo de soja refinado e de óleo de cozinha usado com teor de 2,6% em peso de AGL. Em ambas as reações a razão metanol e óleo foi de 12:1 e 1 h de reação. Segundo os pesquisadores, os sítios básicos de CaO foram envenenados pela adsorção de AGLs na superfície do catalisador na reação com o óleo usado, diminuindo o rendimento.

A alumina é frequentemente utilizada como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel por se tratar de um catalisador acessível, com uma rota de produção fácil e podendo ser impregnada tanto com compostos com caráter básico como ácidos. Da Silva *et al.* (2015) utilizaram catalisador de $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, mostrando que a alumina carregada com KNO_3 apresentou altas atividades catalíticas para a reação de transesterificação devido suas propriedades básicas. Com reação de 8 h e com 4% de catalisador, obtiveram 60% de ésteres etílicos. Porém, além de ésteres, produziu-se também glicerina e só após 24 h da etapa de separação a glicerina foi removida. Além disso, uma etapa de lavagem e purificação dos ésteres foi necessária com uma evaporação a 100 °C.

Os catalisadores heterogêneos básicos além de perderem eficiência quando utilizados com óleos vegetais contendo altas concentrações de AGLs, também requerem uma etapa extra de purificação avançada, como resinas de troca-iônica, para retirar partes do catalisador que se solubilizaram no biodiesel (KOUZU *et al.*, 2009).

2.1.3.1.4 Catalisadores heterogêneos ácidos

Os catalisadores heterogêneos podem ser ainda impregnados com compostos de caráter ácido. Estudos de impregnação de catalisadores heterogêneos por heteropoliácidos (HPAs) tem despertado atenção, devido a sua viabilidade econômica e não toxicidade. Dentre os vários heteropoliácidos estudados, o ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) é um dos mais acessíveis comercialmente e ainda possuem uma acidez de Brønsted mais forte que os ácidos convencionais, como H_2SO_4 e HCl . Por exemplo, Su Zhang *et al.* (2010) alcançaram conversões de biodiesel em torno de 95% usando três HPAs diferentes ($H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$) enquanto alcançou 88% de conversão usando H_2SO_4 nas mesmas condições (60 °C, 10 min e 15:1 metanol: óleo). Os sítios ácidos nos HPAs são mais uniformes e mais fáceis de controlar do que outros catalisadores ácidos, apresentando uma atividade catalítica superior em reações catalisadas por ácidos e favorecem o uso de matérias-primas com qualquer teor de acidez e de umidade (CARVALHO, A. K. F. *et al.*, 2017).

A. K. F. Carvalho *et al.* (2017) utilizaram a alumina impregnada com ácido fosfomolibdico (H_3PMo/Al_2O_3) obtendo 97% de ésteres etílicos a partir do fungo *Mucor circinelloides*. Nesse trabalho, o catalisador H_3PMo/Al_2O_3 foi escolhido pois os catalisadores ácidos demonstraram ser eficazes na conversão de triglicerídeos e AGLs em ésteres alquílicos, sendo que os AGLs são um dos principais constituintes do óleo de *M. circinelloides*.

Nota-se uma tendência das pesquisas para produção de biodiesel com catalisadores heterogêneos ácidos. Os catalisadores heterogêneos ácidos apresentam as mesmas vantagens dos catalisadores homogêneos ácidos, como serem insensíveis ao teor de AGL presente no óleo vegetal e favorecem as reações de transesterificação e esterificação simultaneamente. Além disso, os catalisadores heterogêneos ácidos não precisam da etapa de lavagem do biodiesel, com uma fácil separação do catalisador dos produtos, redução do problema de corrosão e ainda é possível fazer a regeneração e reutilização do catalisador. Essas vantagens tornam os catalisadores heterogêneos ácidos ambientalmente favoráveis e economicamente competitivo em relação ao diesel de fonte fóssil (DE ALMEIDA *et al.*, 2008).

No entanto, o uso de catalisadores heterogêneos ácidos na produção de biodiesel ainda não foi amplamente explorada devido à sua limitação da taxa de reação lenta, possíveis reações indesejáveis e condições extremas que requerem, como alta temperatura e longos tempos de reação. Além disso, um dos principais desafios dos catalisadores heterogêneos é a lixiviação de espécies ativas do catalisador para a fase líquida. Para reduzir o problema de lixiviação, Alex de Nazaré de Oliveira *et al.* (2019) adicionaram uma etapa de lavagem para remover as unidades ácidas do HPMo que não foram imobilizadas no suporte durante a síntese. Alguns trabalhos mostraram bons resultados na separação de catalisadores sólidos usando um ímã externo. Os traba-

lhos de Xie e Hao Wang (2021) e Xie *et al.* (2018) conseguiram recuperar o catalisador sólido usado na produção de biodiesel por separação magnética, mostrando uma redução mínima na atividade catalítica reutilizada várias vezes. O catalisador desenvolvido pelos autores mostrou-se vantajoso para aplicação na síntese de biodiesel, inclusive aqueles produzidos a partir de óleos de baixa qualidade. No entanto, catalisadores sólidos têm uma taxa de reação mais lenta e requerem condições extremas, por exemplo, altas temperaturas, para obter altas conversões em reações de transesterificação.

2.1.3.1.5 Catalisadores enzimáticos

A catálise enzimática também está sendo estudada para a produção de biodiesel, com potencial ecológico e uma alternativa ao processo químico. A reação de transesterificação catalisada por enzimas ocorre com alto grau de eficiência, muitas vezes sem a geração de subprodutos, fácil recuperação do produto, condições de reação mais brandas de temperatura, pH e pressão, insensível ao óleo com alto teor de AGL, pode ser reutilizado e capacidade de biodegradabilidade (BASHIR *et al.*, 2022; KULKARNI; DALAI, 2006; MOTA *et al.*, 2022).

As lipases são as enzimas mais utilizadas na produção de biodiesel e podem ser obtidas de plantas, fungos, animais e bactérias. Uma das principais vantagens de utilizar lipases na produção de biodiesel é a capacidade de catalisar simultaneamente ácidos graxos e triglicerídeos, podendo converter óleos com grandes quantidades de AGL em biodiesel. Além disso, atuam em reações a baixas pressões e temperaturas e são considerados catalisadores ecologicamente corretos (BASHIR *et al.*, 2022; MOTA *et al.*, 2022). No entanto, apresenta como desafios o alto custo da enzima, baixa taxa de reação e facilidade de desativação da enzima (BAJAJ *et al.*, 2010). Bashir *et al.* (2022) sugerem que é preciso um catalisador enzimático apropriado para cada substrato afim de se obter uma boa eficiência de rendimento na produção de biodiesel.

2.1.3.2 Meios avançados para a produção de biodiesel

Além das rotas catalíticas, outros meios avançados estão sendo estudados para a produção de biodiesel. A irradiação por microondas é um exemplo e apresenta vantagens como maiores rendimentos, consumo mínimo de energia e ambientalmente benigno em comparação ao aquecimento convencional em várias reações químicas (BASHIR *et al.*, 2022; GROISMAN; GEDANKEN, 2008). Colisões e fricção entre as moléculas em movimento são facilmente criadas e geram calor (MARRA *et al.*, 2010). Esse calor está presente diretamente no meio reacional e resulta em um rápido aumento de temperatura em toda a amostra e, conseqüentemente, um maior rendimento de produtos pode ser obtido em pouco tempo de reação. No entanto, as principais barreiras para o uso da irradiação por microondas para a síntese de biodiesel são a

ampliação do processo, da escala de laboratório para a escala de produção industrial e a segurança do processo (CHEN *et al.*, 2012).

A tecnologia de ultrassom é outra opção de meio reacional avançado para a transesterificação ocorrer, fornecendo energia de tal modo que consegue reduzir o tempo de reação e minimizando a razão molar de álcool para óleo. Jian-Xun *et al.* (2007) exploraram o potencial da tecnologia ultrassônica na transesterificação enzimática de óleo usado com alto teor de AGL. Os pesquisadores verificaram que a atividade enzimática foi aprimorada com o auxílio de ondas sonoras ultrassônicas de baixa frequência e energia moderada. Nas condições de razão molar de propanol para óleo 3: 1, frequência do ultrassom de 28 kHz, potência de 100 W, temperatura de reação de 40 a 45 °C, obteve-se 94,86% de biodiesel em apenas 50min. O uso de um assistente ultrassônico na transesterificação com catalisador homogêneo não afeta o equilíbrio termodinâmico da reação, mas aumenta a transferência de massa, e portanto, altera a taxa de reação, alcançando a mesma reação química em um menor tempo (BASHIR *et al.*, 2022).

A tecnologia de plasma também vem sendo estudada para a conversão de óleos vegetais em biocombustíveis. Cubas *et al.* (2016) usaram a técnica de plasma de descarga corona para converter óleos residuais em biodiesel. Apesar de não existirem muitos estudos para entender o mecanismo de atuação do plasma para produção de biodiesel, presume-se que os gases ionizados produzidos pela descarga elétrica sejam capazes de produzir espécies quimicamente ativas (JIANG *et al.*, 2014). E essas espécies químicas podem atuar como um catalisador, quebrando as ligações e auxiliando na propagação das reações de conversão, não necessitando de altas temperaturas para a reação ocorrer (ISTADI *et al.*, 2014). Além disso, elimina-se a etapa de pré-tratamento para matérias-primas com alto teor de AGLs na produção de biodiesel, pois elas podem ser esterificadas simultaneamente com a transesterificação (WU, S. *et al.*, 2020).

2.1.4 Purificação do biodiesel

Após a reação para obtenção do biodiesel, o produto formado passa por algumas etapas de purificação para se obter um biodiesel livre de impurezas. As etapas de purificação são realizadas com a finalidade de separar coprodutos produzidos junto com o biodiesel, assim como, separar reagentes remanescentes como o metanol em excesso e o catalisador utilizado. Diversos processos de purificação são encontrados na literatura e industrialmente, sendo que a eficiência das etapas de purificação irão influenciar no máximo rendimento do produto desejado e na produtividade da planta industrial. Além disso, a eficiência das etapas de purificação é de grande importância para a produção de biodiesel de alta qualidade que satisfaça as normas nacionais estabelecidas, influenciando no desempenho do seu uso, bem como protegendo os

motores de possíveis danos (BASHIR *et al.*, 2022; ATADASHI *et al.*, 2011).

A primeira etapa de purificação costuma ser o processo de decantação para a separação do glicerol e o biodiesel. Após a decantação a mistura apresenta duas fases, devido ao glicerol e o biodiesel serem pouco solúveis. A fase mais densa é composta de glicerol, que apresenta uma densidade maior que o biodiesel. Durante a decantação do glicerol outras impurezas também são arrastadas como álcool e catalisador, que também apresentam caráter polar e são imiscíveis com o biodiesel. A presença de impurezas, como resíduos de glicerol no biodiesel, influencia nas características do biodiesel, como no índice de fumaça e na viscosidade, e pode provocar incrustações nas partes internas do motor (ATADASHI *et al.*, 2011; AHMAD *et al.*, 2021).

Após a etapa de decantação impurezas ainda podem ter ficado retidas no biodiesel e uma etapa de lavagem costuma ser aplicada. Normalmente o solvente utilizado na lavagem é a água, pois é solúvel com o glicerol e o metanol e insolúvel com o biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2011). Rahayu e Mindaryani (2007) investigaram a lavagem de biodiesel com água, mostrando que quanto mais alta a temperatura de lavagem maior a difusividade do glicerol do biodiesel para a fase aquosa. No entanto, água quente pode favorecer a reação de saponificação no caso da presença de catalisadores básicos.

Na etapa de lavagem catalisadores homogêneos também são removidos, sendo necessária uma solução ácida ou básica dependendo do caráter do catalisador. No caso de catalisadores básicos utiliza-se uma solução ácida para se obter a sua neutralização e no caso de catalisadores ácidos, utiliza-se solução básica. A lavagem é um processo simples e barato, porém, alguns cuidados devem ser tomados para aumentar a produtividade de biodiesel. Por exemplo, a agitação deve ser lenta, para evitar a formação de emulsões, o que dificulta a separação do biodiesel. Além disso, as quantidades de lavagens e a quantidade de solventes deve ser otimizada, para se evitar a geração de grandes volumes de efluentes com elevado pH e teor de sólidos (ATADASHI *et al.*, 2011; RAHAYU; MINDARYANI, 2007).

Após a lavagem, a solução novamente passa por decantação, para separação da solução com as impurezas. Mesmo após a decantação, pequenas concentrações de água e metanol podem ainda estar presente no produto final. Para garantir que toda a água e metanol seja removida, o produto passa pela etapa de secagem. A presença de água e metanol pode influenciar na estabilidade e tempo de degradação do biodiesel, além de alterar visualmente deixando o biodiesel turvo (ATADASHI *et al.*, 2011; BERRIOS; SKELTON, 2008).

Para substituir o processo de lavagem com água e evitar a geração de águas residuais, alguns métodos de lavagem a seco vem sendo desenvolvidos. Normalmente, o método de lavagem a seco utiliza adsorventes sólidos ou resinas de troca iônica para purificar o biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2011; AHMAD *et al.*, 2021; BASHIR *et al.*, 2022).

2.1.5 Métodos de caracterização do biodiesel

Após a produção e purificação do biodiesel, alguns métodos podem ser utilizados para a confirmação da conversão do óleo em biodiesel. Diversas técnicas podem ser utilizadas para esse propósito, tais como Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (CG-MS) (KOWTHAMAN *et al.*, 2022).

A técnica de FTIR costuma ser utilizada para identificar as estruturas químicas, como grupos funcionais, e proporcionar informações sobre os diferentes tipos de componentes presentes no biodiesel (ISTADI *et al.*, 2014; KOWTHAMAN *et al.*, 2022; KUMAR; RAHEMAN, 2022). Já a técnica de RMN pode ser utilizada para encontrar a taxa de conversão de ésteres metílicos a partir do óleo por meio do grau de insaturação do ácido graxo presente na amostra. A análise de RMN é promissora, porém, pouco utilizada para caracterização de biodiesel (KOWTHAMAN *et al.*, 2022).

A análise com CG-MS é a mais utilizada para caracterizar o biodiesel, por meio da identificação dos componentes presentes na amostra (ISTADI *et al.*, 2014; KOWTHAMAN *et al.*, 2022). Purwanto *et al.* (2020) utilizaram o método de CG-MS para analisar os produtos formados nas transesterificações com catalisador assistido ou não por plasma, mostrando um rendimento de biodiesel de 77,2% e 49,8%, respectivamente. Tan *et al.* (2019) utilizaram a técnica de CG-MS para quantificar o rendimento de biodiesel no produto da transesterificação de óleos não comestíveis, apresentando um rendimento de 91,2%. Maulidiyah *et al.* (2021) apresentaram o perfil cromatográfico gerado com a análise de CG-MS, mostrando que na transesterificação do óleo de palma bruto os principais FAMES gerados foram o metil 9-octadecenoato, metil hexadecanóico e metil 8,11-octadecadienoato.

Além dos componentes e identificação da estrutura química, outras análises importantes de caracterização do biodiesel são a densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação e índice de cetano (ISTADI *et al.*, 2014). A metodologia para essas caracterizações é normalizada por organizações como a ASTM e no Brasil essas normas são regulamentadas pela ABNT.

2.2 TECNOLOGIA DE PLASMA

O plasma é um gás ionizado que possui espécies negativas, positivas e neutras. No estado de plasma, existem elétrons livres e que não estão ligados a um átomo ou molécula e essas cargas elétricas livres fazem do plasma um meio eletricamente condutor e internamente interativo (FRIDMAN, 2008).

Plasmas existem naturalmente ou podem ser produzidos em laboratórios e indústrias. A produção do plasma e sua aplicação na indústria se torna atraente por possuir características que permitem a intensificação dos processos químicos tradici-

onais ou estimular meios para as reações químicas que são impossíveis na química convencional. Essas características incluem temperaturas de pelo menos alguns componentes do plasma e densidade de energia que podem exceder significativamente as das tecnologias convencionais, produzir concentrações elevadas de espécies energéticas e quimicamente ativas e sistemas longe do equilíbrio termodinâmico, fornecendo concentrações extremamente altas das espécies quimicamente ativas e ainda mantendo a temperatura geral do meio próxima da temperatura ambiente (FRIDMAN, 2008).

Normalmente os gases estão parcialmente ionizados e o grau de ionização será a razão entre a densidade das espécies ionizadas e a soma das espécies ionizadas e neutras. Nos sistemas convencionais de plasma o grau de ionização está na faixa de 10^{-7} a 10^{-4} . Além disso, os plasmas tem distribuições quasi-neutras de densidade de cargas, o que significa que as concentrações de partículas carregadas positivamente (íons positivos) e de cargas negativas (elétrons e íons negativos) são bem equilibradas (FRIDMAN, 2008).

2.2.1 Plasma térmico e não térmico

A temperatura no plasma é determinada pelas energias médias das partículas (neutras e carregadas) e seus graus de liberdade (translacional, rotacional, vibracional e relacionados à excitação eletrônica). Assim, os plasmas, como sistemas de múltiplos componentes, são capazes de exibir múltiplas temperaturas (FRIDMAN, 2008). Enquanto os íons e nêutrons podem chegar a temperaturas em torno de 500 K, a energia média dos elétrons pode estar em torno de 25000 K, o que representa temperaturas eletrônicas próximas de 2 eV (CHAPMAN, 1980).

Nas descargas elétricas comuns para a geração de plasma, a energia do campo elétrico é primeiro transferida para os elétrons e, posteriormente, para as partículas pesadas. Os elétrons recebem energia do campo elétrico durante seu caminho livre médio e, durante a colisão com uma partícula pesada, perdem uma porção dessa energia. Isso faz com que a temperatura do elétron no plasma seja inicialmente mais alta que a das partículas pesadas. Conforme as colisões dos elétrons com partículas mais pesadas continuam acontecendo pode-se atingir o equilíbrio entre as suas temperaturas (FRIDMAN, 2008).

Plasmas que atingem o equilíbrio termodinâmico são chamados de plasmas térmicos. Nos plasmas térmicos, a diferença entre a temperatura dos elétrons e das partículas mais pesadas atinge um equilíbrio termodinâmico local e uma única temperatura pode ser observada em todos os pontos do gás (PÁRVULESCU *et al.*, 2012).

Plasmas em condições longe do equilíbrio termodinâmico, também conhecidos como plasmas não térmicos, são caracterizados por diferentes partículas de plasma com diferentes temperaturas. Em plasmas não térmicos, a temperatura do elétron

frequentemente excede significativamente a temperatura de partículas pesadas. Nesse caso, o gás pode estar com temperatura ambiente, mesmo os elétrons estarem com temperaturas na faixa de 1 eV (aproximadamente 10000K). Nos plasmas não térmicos a ionização do sistema ou os processos químicos dependem da temperatura dos elétrons e são insensíveis à temperatura do gás (FRIDMAN, 2008).

2.2.2 Plasma em meios líquidos

Plasmas que atuam em meios líquidos podem ser divididos em dois grupos: (i) os que atuam em meios completamente líquidos e (ii) os que atuam em meios onde há interface líquido-gás. O mecanismo de geração de descargas elétricas na fase líquida é significativamente diferente do mecanismo no gás, pois a densidade do líquido é na faixa de 10^3 vezes maior que o gás, necessitando uma maior tensão de ruptura. O campo elétrico de ruptura da água, por exemplo, é acima de 1 MV.cm^{-1} , enquanto que do ar atmosférico é na faixa de kV.cm^{-1} (KOLB *et al.*, 2008; PÂRVULESCU *et al.*, 2012).

Em meios onde há a interface líquido-gás, normalmente as descargas acontecem na fase gasosa e depois interagem com a fase líquida. A interação das descargas na fase gasosa com a fase líquida dependerá da geometria do reator, materiais dos eletrodos, das propriedades do líquido e a composição do gás (PÂRVULESCU *et al.*, 2012).

A iniciação das descargas pode estar associada à fenômenos como instabilidades na fase líquida, aquecimento, vaporização local levando à formação de regiões localizadas de baixa densidade, criação de microbolhas, dissociação molecular e transferência de elétrons entre metal e líquido são alguns dos fenômenos que podem desempenhar um papel na física complexa de iniciação. A formação de descargas podem ser favorecidas em regiões de baixa densidade, por exemplo, no limite da interface metal-líquido na superfície do eletrodo, além de regiões próximas da interação líquido-gás com as microbolhas (JOSHI *et al.*, 2009; PÂRVULESCU *et al.*, 2012).

Alguns estudos utilizaram como eletrodos hastes metálicas revestidas por uma fina camada de cerâmica porosa para aumentar o volume de descargas produzidas no líquido. Devida a superfície porosa, a camada cerâmica tem a função de redistribuir o campo elétrico no eletrodo e com isso conseguir um grande número de canais de distribuição de descargas (LUKES *et al.*, 2002, 2009).

2.2.3 Efeito sinérgico plasma e catalisador

Em algumas aplicações, o plasma não térmico é usado não como fonte de energia, mas como gerador de desequilíbrio do sistema com espécies radicais e partículas carregadas e excitadas. As espécies ativas geradas por plasma apenas estimulam o processo de conversão e contribuem com uma fração muito pequena, aproximada-

mente 1% da energia total do processo. Este efeito é geralmente chamado de catálise assistida por plasma (FRIDMAN, 2008).

O efeito do plasma como catalisador de uma reação não pode ser confundido com a abordagem de um catalisador associado ao plasma. Nesse caso, um catalisador pode ser associado ao plasma como um pré ou pós tratamento ou até mesmo as duas tecnologias atuando no mesmo instante (SULTANA *et al.*, 2019; DOS SANTOS *et al.*, 2019). Alguns trabalhos sugerem a existência de um efeito sinérgico entre o catalisador e o plasma quando atuam em conjunto.

Na catálise convencional, a energia de ativação necessária para as reações é fornecida na forma de calor, enquanto na catálise assistida por plasma, o catalisador pode ser ativado diretamente pelo plasma, no qual os elétrons adquirem energia cinética suficientemente alta enquanto o restante do gás permanece em temperatura ambiente. Além disso, a catálise assistida por plasma tem o potencial de aumentar as taxas de reação global, melhorar a seletividade da reação e aumentar a eficiência energética (FENG *et al.*, 2015).

Liu *et al.* (2019) apresentaram uma revisão de trabalhos de reforma de alcatrão a partir da gaseificação da biomassa. Os pesquisadores mostraram tanto trabalhos com catalisadores e o plasma em processos separados, como em reatores híbridos de plasma e catálise. Com a revisão, mostraram que as principais desvantagens em utilizar os processos separados são a rápida desativação de catalisador causada por envenenamento, sinterização e deposição de coque na reforma catalítica e a baixa eficiência energética, baixo rendimento dos gases de síntese e formação de subprodutos indesejáveis na reforma por plasma. Os trabalhos que atuam com reatores híbridos conseguiram superar essas dificuldades.

Segundo Liu *et al.* (2019), a introdução do catalisador no plasma pode influenciar no tipo das descargas do plasma e na distribuição dos elétrons acelerados. Com isso, afeta a formação de espécies reativas com excitação de curta duração, favorecendo o surgimento de novas espécies ou aumentando o tempo de residência das espécies de ciclo de vida curta. A presença de espécies reativas do plasma podem ainda causar mudanças no catalisador, e influenciar na adsorção dos compostos na superfície do catalisador.

Outros trabalhos também mostraram que o plasma pode atuar nos catalisadores alterando as propriedades físico-químicas, como aumentar a probabilidade de adsorção, aumentar a área superficial do catalisador, mudanças no estado de oxidação, formação de 'hot spots' modificando a química local do plasma e influenciando inclusive para reduzir a formação de coque nos catalisadores (BLIN-SIMIAND *et al.*, 2005; HOLZER *et al.*, 2005; SHANG *et al.*, 2009).

O catalisador, por sua vez, pode atuar melhorando o campo elétrico local no plasma, produzindo um plasma mais intenso ao redor dos pontos de contato, principal-

mente nos poros do catalisador. Microdescargas podem ser produzidas nos poros do catalisador, resultando em maior descarga por volume e aumentando a densidade de energia média do plasma (BOGAERTS *et al.*, 2019).

Bogaerts *et al.* (2019) estudaram como catalisadores empacotados afetam o comportamento do plasma, resultando em aprimoramento do campo elétrico perto dos pontos de contato. Os pesquisadores mostraram que como o material empacotado (por exemplo, esferas) normalmente é um material dielétrico (isolante), o campo elétrico aplicado entre os dois eletrodos do reator de plasma causa polarização das esferas dielétricas. Consequentemente, cargas opostas estão presentes nos pontos de contato entre as esferas, o que pode causar um forte aprimoramento local do campo elétrico no plasma. Observou-se também que aplicando uma tensão em torno de 4 kV, a descarga permanece local nos pontos de contato das esferas, enquanto que quando aplicada a tensões da ordem de 7 kV, ela se espalha pela superfície das esferas empacotadas.

Por meio de um modelo teórico, Bogaerts *et al.* (2019) observaram que a formação de plasma dentro dos poros ocorre mais facilmente em tamanhos de poros maiores e depende da tensão aplicada. Um tamanho de poro de cerca de 20 μm foi previsto como o limite inferior para a formação de espécies de plasma dentro do poro para um plasma de hélio. O plasma pode penetrar nos poros menores em descargas produzidas em plasma de ar.

Bogaerts *et al.* (2019) sugerem que suportes de Al_2O_3 e SiO_2 , com constantes dielétricas em torno de 8 a 11 e 4, respectivamente, podem promover mais facilmente a formação de plasma dentro dos poros do catalisador acima de 10 μm do que, por exemplo, materiais ferroelétricos com constantes dielétricas acima de 300. Mostraram também, que dificilmente acontecerá a formação de plasma dentro dos poros na faixa de nm, indiferente do suporte utilizado.

L. Wang *et al.* (2015) estudaram o efeito sinérgico de catalisadores heterogêneos e plasma de Descarga em Barreira Dielétrica (DBD) para decomposição de NH_3 e produção de H_2 e relataram que a decomposição diminui conforme utiliza-se o suporte do catalisador com maior constante dielétrica. Os pesquisadores evidenciaram que por ser um sistema simples e as descargas do plasma proporcionarem uma alta taxa de aquecimento do catalisador resultando em uma resposta rápida à geração de H_2 torna a tecnologia de plasma assistida por catalisador heterogênea atrativa para aplicações em carros de partida a frio, por exemplo.

Dębek *et al.* (2019) apresentaram uma revisão de trabalhos para a metanação do dióxido de carbono CO_2 a partir de rotas catalíticas, rotas plasmáticas e rotas híbridas mostrando que o plasma sozinho não é capaz de produzir CH_4 em uma quantidade considerável e o processo catalítico sozinho, embora eficiente em termos de produção de metano, precisa de meios com temperaturas acima de 200 $^\circ\text{C}$. O trabalho de revisão mostrou que a metanação de CO_2 em reatores híbridos de plasma

e catálise possui grande potencial de aplicação industrial graças à alta eficiência do processo resultante dos efeitos sinérgicos entre plasma e catálise. No entanto, ainda são necessárias muitas pesquisas, especialmente estudos fundamentais para entender as interações entre o plasma e o catalisador. Isso permitirá aumentar o rendimento dos produtos desejados e, assim, melhorar a eficiência energética do processo.

2.2.4 Plasma na reação de transesterificação

Diversos trabalhos apresentam a aplicação de plasma na reação de transesterificação. No trabalho de Abdul-Majeed *et al.* (2016) o plasma foi utilizado como pré-tratamento antes da transesterificação de óleo de cozinha usado com catalisador básico. Ao realizar o tratamento com plasma, o processo de transesterificação resultou em maior rendimento de biodiesel, menor tempo de reação e separação mais fácil do produto do que a via convencional.

Em alguns trabalhos, o plasma foi utilizado diretamente como reator para a reação de transesterificação ocorrer. Diferentes tipos de reatores foram propostos para esse fim, podendo ser com ou sem a presença de catalisador e reatores de descarga em meio líquido ou gasoso. Em reatores de plasma não catalíticos, nenhum catalisador heterogêneo ou homogêneo é usado para a reação ocorrer (BASHIR *et al.*, 2022). Os trabalhos de Zara *et al.* (2019) e Nur *et al.* (2018) utilizaram plasma DBD como reator para a reação de transesterificação ocorrer, sem a presença de catalisador. Zara *et al.* (2019) obtiveram 60,71% de FAME a partir da mistura de óleo de mamona com óleo de palma, utilizando um reator DBD com tensão de 10 kV AC, temperatura da reação de 40 °C, razão molar óleo-metanol de 1:1 e 120 minutos de reação. Nur *et al.* (2018) obtiveram 16% de FAME a partir de óleo de cozinha usado, com tensão aplicada de 1,6 kV, razão molar de óleo e metanol de 6:1 e 30 min de reação.

Bashir *et al.* (2022) mostraram resultados de reatores de plasma com e sem a presença de catalisadores para a produção de biodiesel, mostrando que o rendimento de biodiesel alcançado normalmente é maior com reatores híbridos, ou seja, com a presença de plasma e catalisador. Buchori *et al.* (2016) testaram a produção de biodiesel com catalisador de carvão ativado associado ou não ao plasma com tensão aplicada de 7 kV DC. Além disso, testaram catalisadores de carvão ativado modificado com a impregnação de uma solução de H₂SO₄ 0,1 N. Os resultados mostraram que não houve produção de biodiesel quando apenas o catalisador de carvão modificado foi utilizado. Obtiveram aproximadamente 46% de biodiesel com o plasma e 74% quando o plasma foi associado ao carvão modificado e 92% quando o plasma foi associado ao carvão ativado. Evidenciando o efeito sinérgico no sistema com a rota híbrida de plasma e catalisador na reação de transesterificação para produzir biodiesel.

Recentemente, também vem sendo estudada as descargas de plasma diretamente em fase líquida para a reação de transesterificação ocorrer. A reação se inicia

com a geração de plasma na fase líquida, levando ao aumento da temperatura e à quebra direta da ligação na estrutura dos triglicerídeos em diglicerídeos e monoglicerídeos (BASHIR *et al.*, 2022). A primeira fase para a reação de transesterificação ocorrer é a transferência de massa entre o óleo e o álcool, que normalmente só é superada com o aquecimento dos reagentes na faixa de 60 a 80 °C devido à imiscibilidade desses compostos. Segundo Sarah Wu *et al.* (2019), os efeitos físicos causados pelas descargas do plasma em meio líquido podem favorecer a transferência de massa local, melhorando a eficiência da transesterificação para a síntese de biodiesel. Os autores obtiveram 99,5% de biodiesel utilizando uma reação de plasma em fase líquida, com razão molar do metanol e óleo de 5:1, teor mássico de catalisador NaOH de 0,6% e tempo de reação de 923 ms.

2.3 INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE

O desenvolvimento tecnológico associado a um conceito de desenvolvimento sustentável começou a ser discutido a partir da década de 1970. O desenvolvimento tecnológico proporcionou a garantia da qualidade de vida das gerações atuais e aumento da expectativa de vida dos seres humanos. O objetivo do desenvolvimento sustentável é garantir que haja também a garantia da qualidade de vida das gerações futuras. E para isso é preciso preservar a base de sustentação, que é o meio ambiente (VAN BELLEN, 2005).

Por muito tempo se desconsiderou os impactos do desenvolvimento das civilizações sobre o meio ambiente. Percebendo-se um ambiente desequilibrado, em 1969 iniciaram-se discussões sobre os impactos no meio ambiente. Nesse período, o Congresso Americano deu um primeiro passo para um desenvolvimento econômico atrelado a manutenção da qualidade ambiental, com a aprovação do Ato da Política Nacional para o Meio Ambiente (*National Environmental Policy Act – NEPA*) (EGLER, 2010). Em 1974, a partir de uma reunião da Conferência das Nações Unidas sobre Comércio e Desenvolvimento e do Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas, formulou-se a Declaração de Cocoyok que conta com uma discussão inovadora sobre desenvolvimento e meio ambiente e a relação entre esses dois elementos.

No Brasil, a preocupação com os impactos no meio ambiente fomentou a criação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 31 de agosto de 1981, por meio da Lei nº 6.938. Entre as competências do CONAMA, dispostas pelo artigo 8º da lei 6.938, está estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais (BRASIL, 1981). Além disso, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) vem desde 2002 discutindo e formulando abordagens para o desenvolvimento sustentável no Brasil, por meio de adaptações das recomendações da Comissão de Desenvolvimento Sustentável (CDS) (do inglês, Commission on Sustainable Develop-

ment) da Organização das Nações Unidas (ONU) (IBGE, 2015).

O surgimento do conceito de desenvolvimento sustentável provocou o aprofundamento da discussão sobre o seu real significado, trazendo à tona a demanda por sistemas para medir e comparar a sustentabilidade em níveis locais, regionais e mundiais. Um passo relevante na busca de execução do desenvolvimento sustentável foi dado na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, no Rio de Janeiro em 1992, onde foi estabelecido a Agenda 21. A Agenda 21 foi criada com o objetivo de transformar o desenvolvimento sustentável em uma meta global aceitável (VAN BELLEN, 2005). Em diversos capítulos da Agenda 21 ressalta-se a necessidade de criar padrões para serem usados de referência para medir o progresso da sociedade em direção ao desenvolvimento sustentável, como o uso de indicadores (VAN BELLEN, 2005).

Para Hardi e Zdan (1997) o desenvolvimento sustentável não é um estágio fixo, mas sim um processo dinâmico e em evolução constante. Além disso, para Abdel-Basset *et al.* (2021) a sustentabilidade é multifacetada e imprecisa, e portanto, coletar dados precisos sobre a sustentabilidade é uma tarefa desafiadora. Indicadores são ferramentas que direcionam e facilitam essa constante evolução em direção ao desenvolvimento sustentável. Para Philippi Júnior (2010) um sistema de indicadores é essencial para orientar as tomadas de decisões no desenvolvimento sustentável dos países.

Segundo IBGE (2015), os indicadores de desenvolvimento sustentável são instrumentos para guiar ações e subsidiar a avaliação do progresso alcançado rumo ao desenvolvimento sustentável. A importância dos indicadores está no que apontam e não tanto o seu valor absoluto. Por exemplo, uma queda na pressão barométrica pode significar que uma tempestade está se aproximando. Ou seja, um indicador pode trazer indicações de outro fenômeno de maior importância, indo além do que está efetivamente medindo. Dependendo da complexidade da situação a ser analisada, diversos indicadores precisam ser analisados em conjunto.

2.3.1 Indicadores

O termo indicador é originário do latim *indicare* e significa descobrir, apontar, anunciar, estimar (HAMMOND; INSTITUTE, 1995). Um indicador permite a obtenção de informações sobre uma dada realidade, por meio de uma sintetização de um conjunto complexo de informações, retendo apenas o significado essencial dos aspectos analisados (MARZALL; ALMEIDA, 2000).

Alguns autores definem indicador como uma variável que está relacionada hipoteticamente com outra variável estudada, que não pode ser diretamente observada (CHEVALIER *et al.*, 1992; GALLOPIN, 1996). Os indicadores podem comunicar ou informar sobre o progresso em direção a uma determinada meta, mas também po-

dem ser entendidos como um recurso que deixa mais perceptível uma tendência ou fenômeno que não seja imediatamente detectável (HAMMOND; INSTITUTE, 1995; VAN BELLEN, 2005). Um indicador pode ter grande relevância para o processo de tomada de decisão em diferentes níveis institucionais (VAN BELLEN, 2005). Segundo Tunstall (1992), as principais funções dos indicadores são: avaliação de condições e tendências, comparação entre lugares e situações, avaliação de condições e tendências em relação às metas e aos objetivos, prover informações de advertência e antecipar futuras condições e tendências.

Duas características dos indicadores que se destacam são: indicadores quantificam as informações para que sua importância seja mais facilmente aparente e/ou indicadores simplificam informações sobre fenômenos complexos para melhorar a comunicação. Indicadores podem ser quantitativos ou qualitativos dependendo do objetivo do indicador e das informações disponíveis. Os indicadores representam um modelo empírico da realidade, não a própria realidade, e devem ser analiticamente sólidos e ter uma metodologia fixa de medição (HAMMOND; INSTITUTE, 1995). Um bom indicador é aquele em que podemos confiar, é útil para o objetivo traçado, é possível determinar com dados confiáveis e devem ser periodicamente atualizados (CARVALHO, P. G. M. de; BARCELLOS, 2009).

Problemas ou situações mais complexas requerem sistemas interligados, indicadores inter-relacionados ou a agregação de diferentes indicadores. Muitas vezes indicadores agregados são necessários para aumentar o grau de conhecimento e consciência a respeito da situação analisada. Por outro lado, indicadores altamente agregados tem maior probabilidade de possuir problemas conceituais. Além disso, indicadores agregados podem ser questionáveis quando leva a índices que condensam esferas de avaliação totalmente distintas (VAN BELLEN, 2005).

2.3.2 Índices e sistemas de indicadores de sustentabilidade

Indicadores de sustentabilidade são ferramentas utilizadas para guiar a operacionalização do desenvolvimento sustentável, fornecendo informações sobre as diversas dimensões abordadas (ambientais, econômicas, socioeconômicas, culturais, institucionais, etc.) e que compõem o desenvolvimento sustentável do sistema na sociedade. Para a fácil divulgação e comunicação, esses indicadores normalmente são altamente agregados (CUNHA KEMERICH *et al.*, 2014). A agregação de diversos indicadores pode resultar em um único índice de sustentabilidade.

Alguns exemplos de índices de sustentabilidade já desenvolvidos são Pegada Ecológica (PE), Índice de Sustentabilidade Ambiental (ISA) (do inglês, *Environmental Sustainability Index*) e o Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) (LOUETTE, 2007).

O índice PE mensura o consumo da população que vive numa determinada região em várias categorias, como produtos da agricultura, da pecuária, de madeira,

construções e outros e o transforma na unidade de medida de terra bioprodutiva e é comparado com a oferta disponível nessa mesma região de terra bioprodutiva. Se a demanda por terras (consumo da população) for superior à oferta, irá caracterizar uma situação de desequilíbrio, pois a população estará consumindo acima da capacidade de suporte da região (CARVALHO, P. G. M. de; BARCELLOS, 2009).

O ISA partiu de 76 variáveis que foram agregadas em indicadores, cuja média constitui o ISA. As variáveis foram agregadas por meio de médias simples de cinco componentes: sistemas ambientais, redução da pressão ambiental, redução da vulnerabilidade humana, capacitação social e institucional e responsabilidade ambiental global. O ISA foi desenvolvido pela *Yale Center of Environmental Law and Policy* para o Fórum Econômico Mundial. O Índice de Progresso Genuíno pode ser considerado um "PIB verde", pois parte do importante componente do PIB, o consumo das famílias, ajustando limitações básicas do PIB como, considerar os custos da degradação ambiental e da depleção de recursos naturais (CARVALHO, P. G. M. de; BARCELLOS, 2009).

Além de indicadores sintetizados em um único índice, é possível optar por um conjunto de indicadores, chamados de sistemas de indicadores. Marcos ordenadores podem ser utilizados para orientar quais indicadores selecionar, organizar as informações e ajudar na interpretação e na comunicação (CARVALHO, P. G. M. de; BARCELLOS, 2009). Alguns marcos ordenadores conhecidos são o modelo Pressão-Estado-Resposta (PER), modelo Pressão-Estado-Impacto-Resposta (PEIR) e o modelo Força Motriz-Pressão-Estado-Impacto-Resposta (FPEIR).

O modelo PER aborda os problemas ambientais segundo uma relação de causalidade (VAN BELLEN, 2005). Os indicadores de pressão ambiental (P) descrevem pressões das atividades humanas exercidas sobre o meio ambiente. Os indicadores de estado (E) se referem à qualidade do ambiente e dos recursos naturais e conseguem dar uma visão geral da situação no meio ambiente. Indicadores de resposta (R) descrevem a extensão e a intensidade das reações da sociedade em responder às mudanças e às preocupações ambientais. Os indicadores de resposta tem como objetivo mitigar, adaptar ou prevenir os impactos negativos induzidos pelo homem sobre o meio ambiente, ou interromper ou rever danos ambientais já infligidos, preservando a natureza e conservando os recursos naturais (PACHECO *et al.*, 2019; CARVALHO, P. G. M. de; BARCELLOS, 2009). Os modelos PEIR e FPIER são variações do modelo PER, onde a variante Impacto refere-se a indicadores que medem as consequências da degradação ambiental na sociedade e a variante força motriz tem como objetivo mensurar os fatores que exercem pressão (a força motriz) sobre os recursos naturais.

A *International Organization for Standardization* (ISO) propõe indicadores para avaliação do desempenho ambiental, por meio da norma ISO 14031. A norma proporciona diretrizes com indicadores divididos em indicadores de condições ambientais e

indicadores de desempenho ambiental. Esses indicadores podem ser utilizados nos sistemas de gestão das empresas, e com isso, orientar a aplicação de ferramentas como a Análise do Ciclo de Vida (ACV) do produto e a melhoria contínua dos processos (PHILIPPI JÚNIOR, 2010; GARGALO *et al.*, 2015).

A CDS da ONU, desde 1999, utiliza indicadores em função de área ou temas como educação, trabalho e meio ambiente. Nesses modelos as principais dimensões do desenvolvimento sustentável (econômica, social, ambiental e institucional) são divididas em temas e subtemas, e estes últimos em indicadores (CARVALHO, P. G. M. de; BARCELLOS, 2009). Essa abordagem por temas também é utilizada pelo IBGE na apresentação dos indicadores de desenvolvimento sustentável (GEOGRAFIA; ESTATÍSTICA, 2002).

2.3.3 Principais dimensões abordadas pelos indicadores de sustentabilidade

Para se obter o desenvolvimento sustentável, normalmente leva-se em consideração fatores sociais, ambientais e econômicos (ABDEL-BASSET *et al.*, 2021; VAN BELLEN, 2005). Indicadores de sustentabilidade muitas vezes também são divididos conforme as dimensões da sustentabilidade que tratam. Muitos trabalhos separam os indicadores de sustentabilidade em indicadores ambientais, sociais e econômicos. Devido a dificuldade de enquadrar alguns indicadores em apenas uma dimensão, alguns autores também classificam os indicadores em 1D, 2D e 3D (MATA *et al.*, 2013). Indicadores 1D, 2D e 3D são indicadores que trazem informações de apenas uma dimensão da sustentabilidade, de duas e das três dimensões da sustentabilidade, respectivamente.

A dimensão ambiental da sustentabilidade está relacionada aos objetivos de preservação e conservação do meio ambiente, considerados fundamentais para a qualidade de vida das gerações atuais e em benefício das gerações futuras. Normalmente esses indicadores expressam pressões sobre o ambiente e envolvem questões pertinentes à política ambiental. Quando se trata de indicadores ambientais normalmente utilizam-se parâmetros legais como objetivos dos indicadores. No documento do IBGE de Indicadores de Desenvolvimento Sustentável, dos 63 indicadores contemplados, 19 são indicadores na dimensão ambiental. Sendo que esses indicadores estão organizadas nos temas atmosfera, terra, água doce, oceanos, mares e áreas costeiras, biodiversidade e saneamento (IBGE, 2015). Alguns dos indicadores ambientais da CDS da ONU estão relacionados a água doce, agricultura, meio urbano, zona costeira, ambiente marinho, biodiversidade e biotecnologia, gestão das florestas, poluição do ar, clima global, turismo sustentável, uso do solo, entre outros (UN, 2001).

A dimensão econômica trata de questões relacionadas ao uso e esgotamento dos recursos naturais, à produção e gerenciamento de resíduos, ao uso de energia e ao desempenho macroeconômico e financeiro das organizações e países. É a dimensão

que se ocupa da eficiência dos processos produtivos e das alterações nas estruturas de consumo orientadas a uma reprodução econômica sustentável de longo prazo. No documento com os indicadores de desenvolvimento sustentável desenvolvidos pelo IBGE (2015), os diferentes aspectos da dimensão econômica são organizados em 11 indicadores. Os indicadores econômicos tratam do grau de endividamento, da balança comercial, da taxa de investimento e crescimento econômico por meio do Produto Interno Bruto (PIB), a forma como os recursos naturais (petróleo, gás natural, minérios) estão sendo utilizados no país, perspectivas de esgotamento de alguns desses recursos, estratégias ligadas ao gerenciamento de rejeitos. Os indicadores econômicos desenvolvidos pela CDS medem aspectos relacionados a dependência econômica e endividamento, produtividade, uso da energia, padrão de consumo e de produção, gestão de resíduos, comércio, transporte, mineração (UN, 2001).

A dimensão social dos indicadores de sustentabilidade mede impactos, positivos ou negativos, nas comunidades locais. No documento de Indicadores de Desenvolvimento Sustentável do IBGE (2015) a dimensão social é separada nos temas população, trabalho e rendimento, saúde, educação, habitação e segurança. No documento desenvolvido pela CDS da ONU, além dos indicadores semelhantes aos encontrados no documento do IBGE, também estão indicadores relacionados ao acesso à terra e recursos, bem-estar e qualidade de vida e exclusão social.

2.3.4 Indicadores de sustentabilidade para avaliação da produção de biocombustíveis

Os biocombustíveis, apesar de suas vantagens, como serem provenientes de fontes renováveis, não estão isentos de gerar impactos negativos quando se pensa em todo seu ciclo de vida (CABRERA-JIMÉNEZ *et al.*, 2022). Alguns autores definem biocombustível sustentável aquele que atende aos requisitos de ser neutro em emissão de carbono, não afetar os recursos naturais disponíveis, não ter consequências sociais indesejáveis e contribuir para a sociedade economicamente (FOKAIDES; CHRISTOFOROU, 2016). No entanto, os biocombustíveis podem ser produzidos por diferentes matérias-primas e por meio de diferentes processos de transformação, o que pode tornar um determinado biocombustível mais ou menos sustentável e essa avaliação de sustentabilidade extremamente complexa.

Diversas organizações internacionais ou governos tem aplicado esforços na definição de indicadores ou estruturas para avaliar a sustentabilidade de biocombustíveis que podem ser usados em escala global (MATA *et al.*, 2013). O grupo *Global Bioenergy Partnership* (GBEP) desde 2008 vem desenvolvendo um conjunto de indicadores de sustentabilidade para ajudar os países a avaliar e garantir a produção e o uso sustentável da bioenergia. Lançando em 2011 24 indicadores categorizados nas dimensões ambiental, social e econômico. Os indicadores GBEP são todos mensuráveis e não só

descritivos, além disso, são designados para serem aplicados para avaliação em nível nacional ou regional, especialmente para uso dos formuladores de políticas públicas. Porém, com os indicadores do GBEP não é possível uma avaliação holística para fazer um julgamento final sobre a sustentabilidade dos programas de bioenergia (HAYASHI *et al.*, 2014).

Além de organizações e governos, diversos grupos de pesquisa tem desenvolvido métodos de avaliação da sustentabilidade de biocombustíveis. Algumas ferramentas já são conhecidas e comumente utilizadas como a ACV, Avaliação dos Impactos Ambientais (AIA) e Análise de Custo-Benefício. Alguns trabalhos utilizam metodologias para uma avaliação mais holística da sustentabilidade de um determinado biocombustível, como a análise multicritério utilizada por Hayashi *et al.* (2014). Inclusive, uma análise mais completa e holística pode ser utilizada para comparar um biocombustível com um combustível de origem fóssil. Santana *et al.* (2017) compararam o diesel e o biodiesel por meio de uma matriz de sustentabilidade composta por indicadores econômicos, tecnológicos, ambientais, e sociais. Os autores mostraram que o biodiesel contribui significativamente para a redução da emissão de efeito estufa, mas por outro lado requer maior consumo de água na sua produção e apresenta custo de produção superior. Foi utilizado o software Simapro para analisar os impactos causados na emissão dos gases em todo o ciclo de vida do biodiesel e do diesel.

Cabrera-Jiménez *et al.* (2022) compararam o desempenho de 72 rotas de produção de biocombustíveis por meio de 12 indicadores de sustentabilidade e observaram que existem 35 rotas de biocombustíveis com desempenho melhor do que o restante, sendo que a seleção da fonte de carbono mostrou-se a decisão mais importante, destacando a necessidade de considerar aspectos regionais relacionados ao solo e clima antes de promover um determinado biocombustível.

Em alguns trabalhos, os indicadores de sustentabilidade e metodologias para avaliação da sustentabilidade foram utilizados para analisar e comparar uma determinada etapa do ciclo de vida do biocombustível. Aghbashlo *et al.* (2020) realizaram a avaliação de impactos ambientais de um sistema de ultrassom para converter óleo residual em biodiesel. Quando compararam diferentes condições da reação, o teor de metanol apresentou a maior influência nas categorias de impacto estudadas, enquanto a temperatura da metanólise apresentou o menor impacto. O estudo recomendou como condições operacionais mais adequadas, tanto do ponto de vista técnico quanto ambiental, a razão molar metanol:óleo de 6:1, temperatura de reação de 60 °C e tempo de reação de 10 min. A análise de sensibilidade mostrou que a energia elétrica utilizada no processo foi o impacto mais influente nas categorias de danos à saúde humana e às mudanças climáticas. Os impactos ambientais do biodiesel produzido nas condições propostas pelos pesquisadores foram significativamente inferiores aos do diesel convencional. Os pesquisadores evidenciaram os benefícios da avaliação dos impactos

ambientais, para sustentar as tomadas de decisões no desenvolvimento de sistemas sustentáveis de produção de biodiesel e na identificação das condições operacionais ideais.

Interlenghi *et al.* (2017) utilizaram uma análise multi-critério composta por indicadores qualitativos e quantitativos para comparar as rotas etílicas e metílicas para a produção de biodiesel. Indicadores quantitativos como EI (intensidade energética) e EF (fator de energia) mostraram que a rota metílica é mais eficiente energeticamente devido às condições mais brandas que utiliza. Os indicadores também mostraram que a produção de metanol é o processo mais crítico entre todos os processos de ambas as rotas devido à matéria-prima não renovável e emissões de carbono. No entanto, quando se obtém valores de impacto total a rota metílica ainda representa uma cadeia produtiva mais sustentável quando comparada à rota etílica. Um dos fatores que diminui o desempenho sustentável da rota etílica são os baixos desempenhos dos indicadores na dimensão social, referente às etapas de cultivo da cana-de-açúcar.

A fase agrícola para o cultivo da matéria-prima é uma das fases com maior consumo de energia e com maior impacto ambiental (MATA *et al.*, 2011; MOURAD, 2008). Sendo assim, diversos estudos analisaram a sustentabilidade na produção de biodiesel comparando diferentes matérias-primas. Torres *et al.* (2013) realizou uma análise de sustentabilidade da produção de biodiesel a partir da cultura de *Cynara Cardunculus* e compararam com outras matérias-primas para produção de biodiesel. De acordo com a simulação e análise realizada, o biodiesel produzido a partir de *Cynara Cardunculus* pode atingir desempenho ambiental e econômico semelhante de outras matérias-primas que produzem biodiesel de primeira geração.

Sajid *et al.* (2016) investigaram os impactos ambientais na produção de biodiesel a partir de óleo residual de cozinha e óleo de *Jatropha*, também conhecido como pinhão-mansão. Os resultados mostraram que o cultivo de pinhão-mansão proporciona maiores impactos ambientais em comparação com o processo de produção de biodiesel a partir de óleos residuais, principalmente nas categorias de danos de mudança climática, saúde humana e qualidade do ecossistema. O impacto ambiental total é 74% menor na produção de biodiesel a partir de óleos residuais, em comparação com pinhão-mansão. Foteinis *et al.* (2020) realizaram a análise da pegada ambiental total, incluindo fatores de saúde humana, ecossistemas e recursos. Mostrando que o biodiesel produzido a partir de óleo residual apresenta uma pegada ambiental total cerca de 3 vezes menor que pegada ambiental total do diesel e cerca de 40% menor que o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais não residuais.

Indicadores de sustentabilidade também são utilizados para uma orientação econômica de viabilidade de rotas para produção de biocombustíveis. Al-Sakkari *et al.* (2020) realizaram uma análise tecnoeconômica comparando uma rota a partir de óleo de mamona virgem com o uso de óleo usado de fritura mostrando que o uso de óleo

usado aumenta significativamente a lucratividade do processo.

Alguns trabalhos também utilizaram indicadores de sustentabilidade para analisar os impactos sociais da produção de biocombustíveis. Entre os impactos positivos gerados com a produção de biocombustíveis estão a geração de emprego, a qualidade do trabalho, a melhora nas condições de trabalho e os investimentos realizados na comunidade local (HAYASHI *et al.*, 2014; NAVARRO-PINEDA *et al.*, 2019). Dentre os impactos negativos analisados pela dimensão social estão a piora na qualidade de vida, os riscos de acidentes químicos e/ou explosões e doenças respiratórias devido à poluição atmosférica (CERRI *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2012). Além disso, a dimensão social dos indicadores de sustentabilidade também analisa o conflito ético do uso de matérias-primas comestíveis para produção de energia, reduzindo a disponibilidade de alimentos. Alguns indicadores analisam esse impacto de forma indireta, como a disponibilidade de água e terras aráveis para produção de alimentos e produção de biocombustíveis (INTERLENGHI *et al.*, 2017; NAVARRO-PINEDA *et al.*, 2019).

Além de comparar a sustentabilidade de diferentes rotas de produção de biocombustíveis, os indicadores de sustentabilidade também foram utilizados para analisar a sua relevância em misturas com combustíveis fósseis. Kamil *et al.* (2020) analisaram as emissões de motor a diesel e compararam com as emissões quando o diesel puro foi misturado ao biodiesel produzido a partir de borra de café. Os autores mostraram que 20% de biodiesel (B20) adicionado à mistura proporcionou 45,3%, 5,7%, 23,6% de redução de emissões de CO, CO₂, hidrocarbonetos, respectivamente, quando comparado ao diesel puro. Por outro lado, a adição de 20% de biodiesel proporcionou aumento de 4,5% de emissões de NOx.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento desse trabalho e que estão relacionados com os objetivos apresentados. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Combustão e Catálise Aplicadas (LAC), no Centro Tecnológico de Joinville, da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1 MATERIAIS

As tabelas 2, 3 e 4 apresentam os reagentes, os equipamentos e as vidrarias utilizadas, respectivamente. Na Tabela 4 estão apresentadas as faixas de tolerância das medidas de cada vidraria. Essas informações foram utilizadas para a análise de propagação de incerteza dos resultados obtidos e que serão apresentadas nas seções seguintes.

Tabela 2 – Descrição dos reagentes utilizados no presente trabalho, sua pureza e marca.

Reagente, fórmula química	Pureza (%)	Marca
Acetato de etila, $C_4H_8O_2$	99,5	NEON
Acetato de metila, $C_3H_6O_2$	99	NEON
Ácido clorídrico, HCl	37	Química moderna
Ácido fosfomolibdico, $H_3PMo_{12}O_{40}$	PA ACS	Dinâmica
Álcool etílico, C_2H_5OH	96	Dinâmica
Álcool metílico, CH_3OH	99,8	Dinâmica
Metilato de sódio, $NaOCH_3$	30	Doação da ADM do Brasil
Óleo de soja degomado	na	Doação da ADM do Brasil

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Tabela 3 – Descrição dos equipamentos usados no presente trabalho.

Componente	Marca/Modelo	Descrição
Transformador	Neon Ena	Fonte de tensão de 17 kV AC, 60 Hz, 30 mA
Regulador de tensão (Variac)	ATV-215-MP	220-240 V, 60 Hz, 6,3 A, 1-1,5 kVA
Osciloscópio Digital	Tektronik 2002C	TDS 70 MHz, $1 \text{ GS}\cdot\text{s}^{-1}$, dois canais
Ponta de prova de corrente	Tektronix A622	10-100 mV/A
Balança analítica	Shimadzu ATX224	Tolerância de erro de 0,0001g

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Tabela 4 – Descrição das vidrarias utilizadas para medidas de volume e suas respectivas faixas de tolerância.

Vidraria, marca	Capacidade (mL)	Tolerância
Pipeta graduada, UNIGLAS	2	± 0,02
Pipeta graduada, UNIGLAS	5	± 0,04
Pipeta graduada, UNIGLAS	10	± 0,06

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

3.2 REATOR CATALÍTICO DE PLASMA

As reações de transesterificação ocorreram em um reator de plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD), conforme apresentado na Figura 1. O reator de plasma foi construído com um frasco de vidro de aproximadamente 7 cm³ de volume, 13 mm de diâmetro externo, 11 mm de diâmetro interno, 1 mm de espessura do vidro e 103 mm de comprimento. Um dos eletrodos é composto por uma barra de aço inoxidável de 5 mm de diâmetro e passa pelo meio da tampa do frasco, até o fundo do frasco. O outro eletrodo, também de aço inoxidável, passa em volta do tubo de vidro na forma de espiral com 7 espiras e espaçamento aproximado entre as espiras de 6,3 mm. No espaço entre os dois eletrodos é onde ocorrerão as descargas elétricas necessárias para a reação de transesterificação ocorrer. O reator atua em batelada e durante os testes o frasco permanece fechado com a tampa de plástico. Em todos os testes foram utilizados 5 mL de reagentes e o restante do volume preencheu-se com ar atmosférico.

A Figura 2 apresenta um esquema representativo da bancada utilizada. Uma fonte de corrente alternada e alta tensão foi empregada para gerar o plasma. Para isso um regulador de tensão Variac é conectado a um transformador. A Figura 3 e a Eq. 6 apresentam a relação obtida entre a tensão RMS regulada no Variac (V_{Variac}) e a tensão RMS efetivamente aplicada no reator pelo transformador (V_{trans}). Eq. 6 foi obtido pela linearização dos dados experimentais, alcançando um R-quadrado de 0,99985. O comportamento qualitativo da função de onda de entrada do transformador é igual ao sinal de saída. O Variac é monofásico e o transformador é bifásico. O plasma foi gerado regulando a tensão no autotransformador.

$$V_{transformador} = 62,4 \cdot V_{Variac} \quad (6)$$

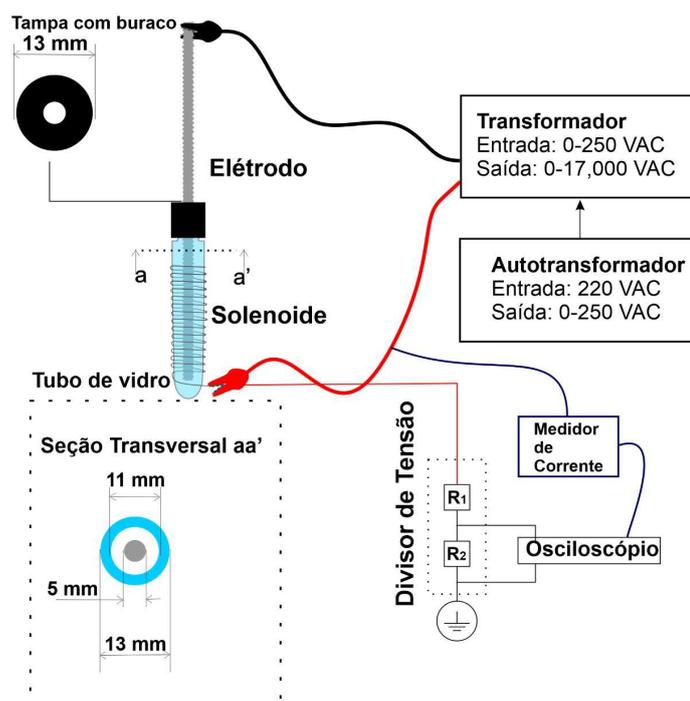
Um osciloscópio foi utilizado com a finalidade de medir o sinal de tensão e corrente. Foi utilizada uma ponta de prova de corrente CA/CC conectada ao osciloscópio para medir a corrente. A potência média do plasma (\bar{P}) foi calculada ao longo do tempo de reação de acordo com a equação, onde T é o período proporcional à frequência

Figura 1 – Reator desenvolvido e utilizado na reação de transesterificação.



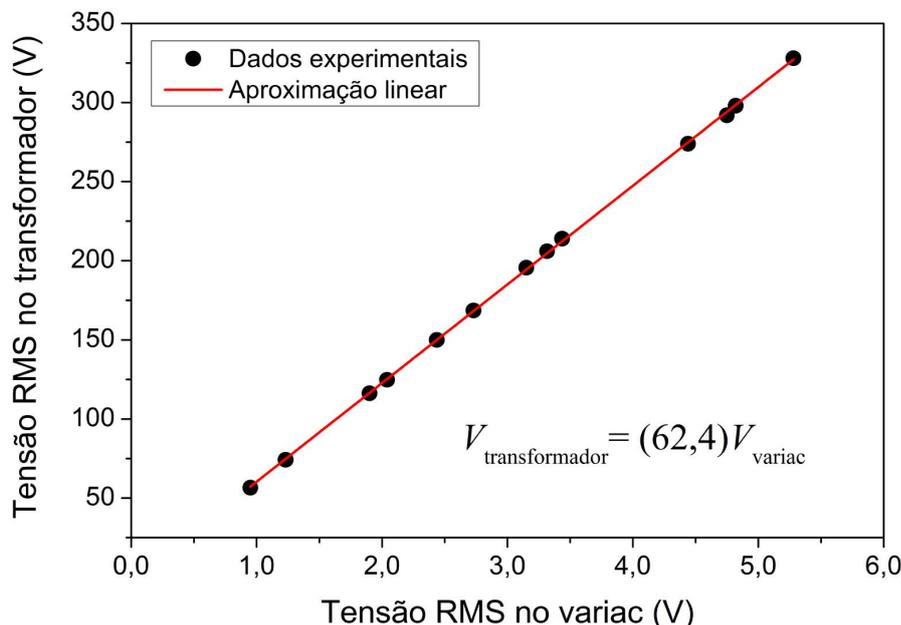
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Figura 2 – Esquema representativo da bancada utilizada.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 3 – Relação da tensão regulada no Variac e tensão aplicada no reator



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

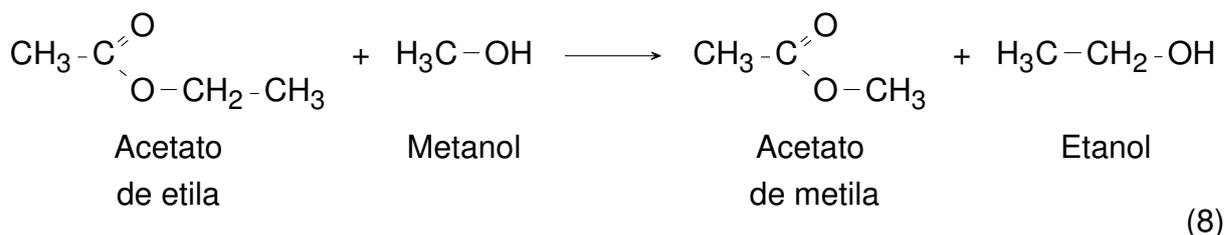
operacional do autotransformador e do transformador, ou seja, 60 Hz. $P(t)$ é a potência média do plasma em kW e t é o tempo de reação em h.

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T P(t) dt, \quad (7)$$

O plasma foi caracterizado quanto suas características de ondas de corrente, tensão e potência. Essa caracterização foi realizada com 250 V de tensão aplicada no autotransformador após 2 min de análise e média de 16 curvas no período de 1/60s (frequência de 60 Hz).

3.3 TRANSESTERIFICAÇÃO DE MONOÉSTERES

Na reação de transesterificação de monoésteres, ou reação modelo, o metanol (CH_3OH) reage com o acetato de etila ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) formando acetato de metila ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), conforme observado na Equação 8. Segundo Marciniuk *et al.* (2014) a reação é seletiva para esses dois produtos, não havendo a formação de outros subprodutos. A transesterificação é uma reação reversível e, por isso, o metanol sempre será utilizado em excesso, na razão molar de 6:1, para favorecer a reação no sentido de garantir a máxima conversão do produto de interesse. As reações ocorreram em meios catalíticos. Foram utilizados dois catalisadores homogêneos, o catalisador NaOCH_3 com caráter básico e o catalisador H_3PMo com caráter ácido.



Foram realizados testes preliminares para entender a influência dos fatores da tensão aplicada no plasma, do tempo de reação e do uso ou não de catalisador na conversão de acetato de etila. Todos os fatores foram analisados em dois níveis, conforme apresentado na Tabela 5. Em todos os testes a razão molar do metanol em relação ao acetato de etila foi de 6:1 e um volume total de 5mL de reagentes. Nos testes com catalisador utilizou-se 3,5 % em massa de metilato de sódio em relação a massa total de reagentes.

Tabela 5 – Fatores e os níveis para cada fator utilizados nos testes iniciais de transesterificação de monoésteres.

Fatores		Níveis	
		-	+
1	Tensão aplicada no plasma (kV)	0	15,6
2	Tempo de reação (min)	30	90
3	NaOCH ₃ (% em massa)	0	3,5

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Após os testes iniciais verificou-se a necessidade de reações com teores mássicos menores de catalisador e em diferentes tempos, conforme discutido na seção de resultados. A Tabela 6 apresenta os catalisadores utilizados durante os testes e os respectivos teores mássicos e tempos de reação. O catalisador básico foi testado sob 15, 22, 30 e 45 min de reação. Normalmente, os catalisadores ácidos apresentam taxas de reação mais baixas (LI *et al.*, 2019), portanto, o catalisador ácido foi testado nos tempos de 15, 30, 45, 60 e 90 min de reação. O efeito da tensão aplicada foi analisado empregando 50, 200 e 250 V no autotransformador, que fornece tensões de 3,1, 7,8 e 15,6 kV no plasma, respectivamente. Todas as reações ocorrem à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Todas as condições foram testadas em duplicata.

A reação modelo foi utilizada por ser considerada uma reação simples e bem controlada, possibilitando comparar os resultados obtidos de forma rápida e fácil (ZAPÉLINI *et al.*, 2020; ALKIMIM *et al.*, 2017).

Tabela 6 – Catalisadores utilizados nos testes, seu caráter ácido-base, o teor mássico usado em relação aos reagentes e os tempos de reação.

Catalisador	Caráter ácido/base	Teor em massa (%)	Tempos de reação testados (min)
NaOCH ₃	Básico	0,1	15, 22, 30 e 45
H ₃ PMo	Ácido	12	15, 30, 45, 60 e 90

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

3.3.1 Análise cromatográfica dos produtos

Os produtos da reação modelo foram analisados por meio de cromatografia gasosa com o auxílio do equipamento Cromatógrafo Gasoso (CG) PerkinElmer Clarus 580. O CG é equipado com as colunas Rt-U-BOND e EliteGC GS MOLESIEVE de 30 metros de comprimento e diâmetro interno de 0,53 mm cada uma, fornecidas por Restek e é composto com o Detector de Ionização de Chama (FID) que detecta as espécies carbônicas.

Para a calibração do método foram utilizadas amostras de CH₃OH, C₂H₆O, C₃H₆O₂ e C₄H₈O₂, que podem ser detectados em tempos distintos conforme observado na Tabela 7. O método cromatográfico foi baseado no trabalho de Bona (2019).

Tabela 7 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção.

Composto	Tempo de retenção (min)	Detector
Metanol CH ₃ OH	9,43	FID
Etanol C ₂ H ₆ O	11,22	FID
Acetato de metila C ₃ H ₆ O ₂	12,17	FID
Acetato de etila C ₄ H ₈ O ₂	15,22	FID

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Os compostos foram calibrados com padrões líquidos. Para que os padrões líquidos fossem injetados pela válvula de amostragem gasosa, passaram por uma etapa de vaporização. Para isso, amostras foram coletadas com o auxílio de uma seringa *Hamilton* de até 25 µm e um volume conhecido foi injetado dentro de um recipiente calibrado. Após a vaporização completa dos padrões dentro do recipiente, esperou-se 10 min para garantir a difusão dos componentes vaporizados no meio. Por meio de um tubo de cobre os componentes vaporizados foram injetados no CG por uma de 2 mL.

Para os cálculos da calibração foi considerada a Lei dos Gases Combinados (Eq. 9) e o volume molar de um gás ideal de 22,414 L nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Assim, soube-se o volume de 1 mol da amostra vaporizada nas condições operacionais (V_2).

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (9)$$

Com a densidade do composto e o volume injetado no recipiente, descobriu-se a massa do composto vaporizada (m). O volume que o composto ocupou após a vaporização foi calculado por meio da Equação 10. Em que V_2 é o volume correspondente a 1 mol de gás ideal calculado por meio da Lei dos Gases Combinados; MM é massa molar do composto (g/mol); m é a massa correspondente ao volume líquido injetado ao recipiente para vaporização (g); V_{vap} é o volume do composto vaporizado (L).

$$V_{vap} = \frac{V_2 \cdot m}{MM} \quad (10)$$

O volume vaporizado juntamente com o volume do frasco foram utilizados para calcular a porcentagem volumétrica. A porcentagem volumétrica é uma razão adimensional entre um volume específico e um volume total, conforme apresentada na Eq. 11. Sendo que V_{recip} representa o volume do recipiente calibrado e utilizado para a vaporização do composto.

$$V/V = \frac{100 \cdot V_{vap}}{V_{recip}} \quad (11)$$

Essa porcentagem refere-se ao volume do composto presente dentro do recipiente, o qual será injetado através do GSV no CG. Para construção das curvas de calibração, utiliza-se a concentração expressa em unidades de $\mu\text{mol/mol}$, ou seja, a quantidade de μmol do composto injetado para cada 1 mol de gás ideal presente no interior do recipiente.

3.3.2 Estudo do efeito sinérgico entre plasma e catalisador

A capacidade sinérgica (Q) mede os efeitos sinérgicos do reator híbrido de plasma associado ao catalisador, conforme sugerido por L. Wang *et al.* (2015). A capacidade sinérgica será definida como a conversão de acetato de etila com o plasma associado ao catalisador $X_{AE(PC)}$, menos a soma das conversões de acetato de etila somente com o plasma $X_{AE(P)}$ e somente com o catalisador $X_{AE(C)}$.

$$Q = X_{AE(PC)} - (X_{AE(P)} + X_{AE(C)}) \quad (12)$$

Também foi avaliada a taxa de formação do acetato de metila (R_{AM} , mol g⁻¹ h⁻¹) e a eficiência energética (E , kg g_{cat}⁻¹ kWh⁻¹) da reação de transesterificação quando utilizado apenas o plasma e quando o plasma está associado ao catalisador. A equação 13 apresenta a taxa de formação do metil acetato, definida como o número de mols de acetato de metila produzido por massa de catalisador por tempo de reação. A Equação 14 apresenta a eficiência energética e calculada em mol.g⁻¹.(kW)⁻¹.(h)⁻¹. Para o cálculo de R e E foram utilizados os valores de conversão (X_{AE}), volume (V_{AE}), massa molar (MM_{AE}) e densidade (ρ_{AE}) do acetato de etila, além disso, a massa do catalisador (m_{cat}), a potência do plasma (\bar{P}) e o tempo da reação (t). As equações 13 e 14 foram baseadas no trabalho de L. Wang *et al.* (2015).

$$R_{AM} = \frac{X_{AE} V_{AE} \rho_{AE}}{m_{cat} t_r MM_{AE}}, \quad (13)$$

$$E = \frac{X_{AE} \cdot V_{AE} \cdot MM_{AE} \cdot \rho_{AE}}{m_{cat} \cdot t_r \cdot \bar{P}}. \quad (14)$$

3.3.3 Estudo cinético

Foi realizado um estudo cinético para compreender a velocidade da reação para as diferentes condições testadas na reação modelo. A velocidade de reação (r) representa o quão rápida uma determinada espécie química está sendo consumida para formar outra espécie química e depende da concentração dos reagentes presentes na reação (FOGLER *et al.*, 1999). Logo, a velocidade da reação modelo depende das concentrações do acetato de etila e do metanol, o que caracterizaria uma cinética de reação de segunda ordem. No entanto, a reação é considerada de pseudo-primeira ordem, pois o excesso de metanol é suficiente para manter uma concentração constante durante todo o processo (DHAWANE *et al.*, 2019; TAN *et al.*, 2019). A equação abaixo representa a velocidade de reação da transesterificação de monoésteres, onde o C_{AE} é a concentração molar do acetato de etila e k é a constante de velocidade da reação.

$$r = \frac{-dC_{AE}}{dt} = k. \quad (15)$$

Integrando a Eq. 15 com limites de 0 a t , obtemos:

$$\ln C_{AE(0)} - \ln C_{AE(t)} = kt \quad (16)$$

Rearranjando a Eq. 16 em função da conversão do acetato de etila (X_{AE}), temos a Eq 17.

$$k = \frac{-\ln(1 - X_{EA})}{t} \quad (17)$$

O valor de k foi calculado a partir do gráfico de $-\ln(1 - X_{AE})$ versus t. A constante da velocidade da reação foi encontrada para cada condição testada, para comparar a condição que proporciona a maior velocidade de reação. Segundo Fogler *et al.* (1999), em sistemas líquidos, a constante da velocidade da reação pode depender de parâmetros como a força iônica existente e o solvente escolhido.

3.4 TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A reação de transesterificação de óleos vegetais ocorreu entre metanol e óleo de soja na razão molar de 6:1. Foi utilizado óleo de soja degomado doado pela empresa ADM do Brasil. Os testes foram realizados no mesmo reator e bancada conforme descrito na seção 3.2. A Tabela 8 apresenta as condições em que foram realizados os testes com óleo de soja.

Tabela 8 – Condições testadas com óleo de soja no reator catalítico assistido por plasma.

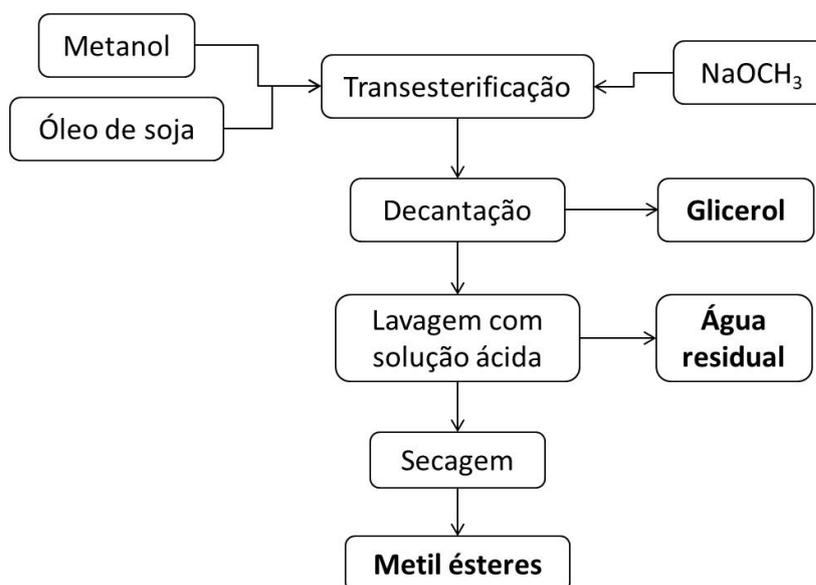
Condição	Catalisador, teor mássico (%)	Tensão aplicada no plasma (kV)	Tempo de reação (min)
I	NaOCH ₃ , 0,1%	15,6	30
II	NaOCH ₃ , 0,1%	15,6	19
III	NaOCH ₃ , 0,1%	3,1	30
IV	NaOCH ₃ , 0,2%	3,1	30
V	NaOCH ₃ , 0,5%	3,1	30

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

3.4.1 Etapas de purificação

Após a reação, o produto gerado passou por etapas de purificação. A Figura 4 apresenta o fluxograma das etapas de purificação utilizadas e os produtos gerados em cada fase. A seguir serão descritas as etapas e as condições utilizadas para a purificação do produto gerado. A metodologia de purificação foi baseada nos trabalhos de Vicente *et al.* (2004) e Yesilyurt (2020).

Figura 4 – Fluxograma das etapas de purificação do produto gerado na reação de transesterificação do óleo de soja.



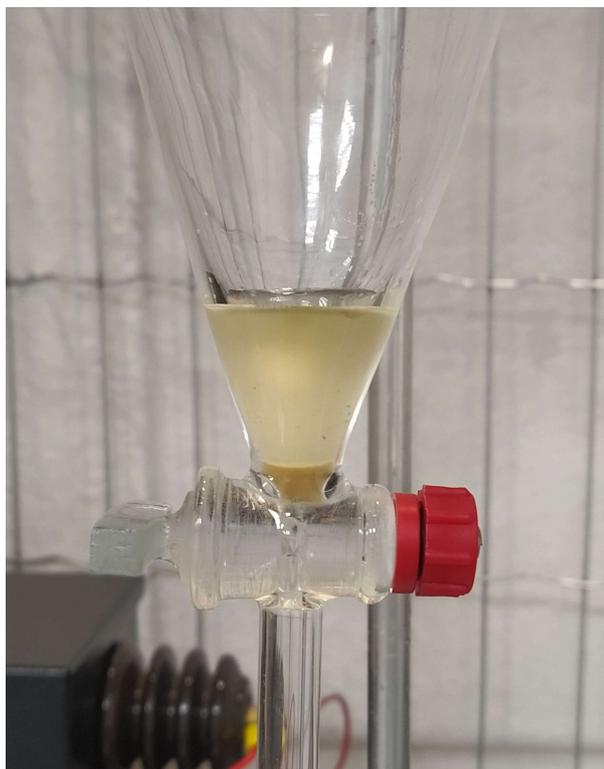
Fonte: Elaborada pela autora (2022).

A primeira etapa de purificação foi a decantação por 1h, utilizando um funil de separação. Nessa primeira etapa há a separação do produto em duas fases, conforme observado na Figura 5 . Considerou-se que o produto de interesse era a fase mais leve e glicerol era a fase mais pesada, pois o biodiesel apresenta densidade de 0,88 g/cm³ e o glicerol apresenta densidade de 1,26 g/cm³. O glicerol foi retirado e pesado em uma balança analítica e o produto que ficou em cima era coletado e enviado para as próximas etapas de purificação.

A segunda etapa de purificação consistiu na lavagem da fase leve gerada na decantação. A etapa de lavagem foi realizada com uma solução ácida composta de água a temperatura ambiente e ácido HCl 37%. A solução foi preparada com concentração molar suficiente para neutralizar o catalisador básico, logo, a concentração molar de ácido dependeu do teor mássico do catalisador. A solução ácida foi utilizada para neutralizar o catalisador básico e remover a presença de catalisador, metanol e glicerol remanescente. Após a agitação da mistura do produto com a solução ácida, repetiu-se a etapa de decantação por 1 h.

A secagem foi a terceira e última etapa de purificação do biodiesel, com o objetivo de retirar partículas de água e metanol que tenham ficado após a etapa de lavagem. Para a secagem, o produto foi mantido por 24 h em estufa de secagem à 105 °C.

Figura 5 – Decantação do produto gerado na reação de transesterificação, com a separação em duas fases, biodiesel e glicerol.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

3.4.2 Caracterizações de ésteres metílicos

O produto gerado após a reação de transesterificação e as etapas de purificação passou por caracterizações de densidade e por procedimento cromatográfico.

A densidade (ρ) foi determinada com a razão entre a massa (m) do produto e o volume (V). A massa foi determinada por meio de uma balança analítica e o volume foi determinado com o auxílio de uma pipeta graduada. Determinou-se a propagação da incerteza experimental das medidas de densidade, conforme definido em INMETRO (2008). Sendo que a propagação de incerteza da densidade é a incerteza combinada das medidas de massa e volume, determinada pela raiz quadrada positiva do desvio-padrão, σ_{ρ}^2 , conforme apresentado na Eq. 18. Considerando que σ_m^2 é a incerteza das medidas da massa, onde considerou-se a tolerância de erro da balança analítica utilizada e σ_V^2 é a incerteza das medidas de volume, onde foi considerada a tolerância de erro da pipeta graduada utilizada.

$$\sigma_{\rho}^2 = \left(\frac{\partial \rho}{\partial m} \right)^2 \sigma_m^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)^2 \sigma_V^2 \quad (18)$$

A determinação de ésteres metílicos foi realizada de acordo com a *European Standard Test Method* EN 14103. Com a normativa EN 14103 obteve-se tanto o proce-

dimento cromatográfico, quanto o cálculo da conversão se baseando na área total dos picos obtidos por cromatografia gasosa, a área do padrão interno e o peso molecular do óleo e dos ésteres, conforme equação 19.

$$\%Ester = \frac{\epsilon_A - A_{C17/S}}{A_{C19/S}} + \frac{C_{E1} * V_{E1} * 100}{m} \quad (19)$$

Onde, ϵ_A é a soma das áreas dos picos C14:0 AO C24:0; $A_{C17/S}$ é a área do pico C17:0; C_{E1} é a concentração (mg/mL) da solução padrão de C17:0; v_{E1} é o volume da solução padrão de C19:0 e m é a massa de amostra utilizada (mg). A análise cromatográfica do teor de éster foi realizada no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), na Universidade Federal do Paraná (UFPR) e apresenta uma incerteza experimental de $\pm 5\%$.

Os resultados obtidos na reação modelo foram comparados com os resultados obtidos na reação de transesterificação de óleos vegetais por meio da relação apresentada na equação 20. A relação entre teor de éster e conversão de acetato de etila foi determinada para as mesmas condições reacionais. Comparou-se teor de éster com conversão de acetato de etila, pois considerou-se que o teor de éster era diretamente proporcional a taxa de conversão de triglicerídeos em éster.

$$\Delta = 1 - \frac{\text{Teor de éster (\%)}}{\text{Conversão de acetato de etila (\%)}} \quad (20)$$

3.5 INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE

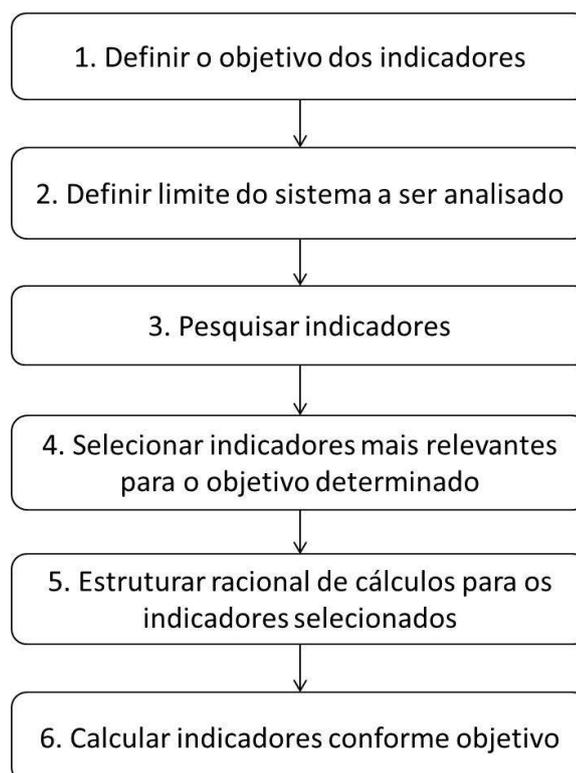
A produção de metil ésteres por meio da rota catalítica assistida por plasma foi avaliada por meio de um sistema de indicadores de sustentabilidade. A Figura 6 apresenta o fluxograma das etapas envolvidas na metodologia utilizada para definição dos indicadores utilizados nesse trabalho. A metodologia para seleção e análise de indicadores de sustentabilidade foi baseada nos trabalhos de Hayashi *et al.* (2014), Kamil *et al.* (2020), Mata *et al.* (2011) e Sajid *et al.* (2016). A seguir serão detalhadas as metodologias adotadas em cada etapa para seleção dos indicadores.

3.5.1 Definição do objetivo dos indicadores

A primeira etapa para seleção dos indicadores de sustentabilidade foi definir o objetivo do uso de tais indicadores. Indicadores de sustentabilidade apresentam quatro funções principais, dependendo do objetivo de trabalho, que são:

- Sintetizar um conjunto complexo de informações;
- Avaliar tendências;
- Comparar diferentes situações;
- Comunicar advertências.

Figura 6 – Fluxograma da metodologia utilizada para determinação dos indicadores utilizados nesse trabalho.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

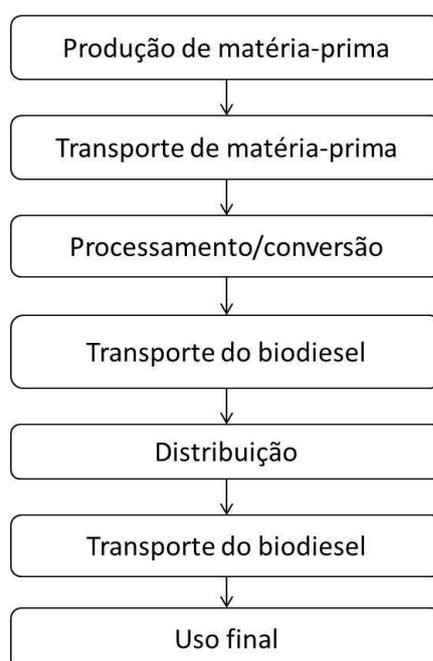
No contexto desse trabalho os indicadores foram utilizados com a função de comparar diferentes situações. Definiu-se como objetivo o uso de indicadores para comparar as diferentes condições testadas para as rotas catalíticas assistidas por plasma para se definir uma rota otimizada. Além disso, os indicadores de sustentabilidade foram utilizados para comparação das rotas desenvolvidas com outros trabalhos de produção de biodiesel, avaliando a viabilidade da rota proposta nesse trabalho. Os indicadores de sustentabilidade foram utilizados para avaliar impactos como geração de resíduos, uso de produtos químicos, eficiência energética, entre outros fatores que serão discutidos nas seções seguintes.

Indicadores de sustentabilidade podem ser sintetizados em um único índice ou utilizados em um sistema de indicadores, ou seja, um conjunto de vários indicadores. Nesse trabalho, os indicadores serão apresentados em um conjunto de vários indicadores e não serão sintetizados em um único índice.

3.5.2 Definição do limite do sistema

A Figura 7 apresenta as principais etapas que envolvem o ciclo de vida do biodiesel. Dependendo do objetivo do trabalho, diferentes indicadores devem ser analisadas para cada etapa envolvida, conforme mostrado em Hayashi *et al.* (2014). Nesse trabalho definiu-se o limite do sistema analisado para a etapa conversão do óleo de soja em biodiesel e a etapa de purificação. O limite do sistema foi definido considerando que o objetivo dos indicadores desse trabalho é comparar a rota desenvolvida para a reação de transesterificação com outras rotas existentes na literatura, ou seja comparar a etapa de transesterificação do biodiesel, sem considerar a etapa de produção das matérias-primas, como o óleo de soja, por exemplo.

Figura 7 – Fluxograma com etapas envolvidas no ciclo de vida do biodiesel.



Fonte: Adaptado de Hayashi *et al.* (2014).

3.5.3 Pesquisa de indicadores para análise da sustentabilidade na produção de biodiesel

Após definir a função dos indicadores e o limite do sistema analisado, realizou-se uma pesquisa em diferentes base de dados de indicadores existentes e que se enquadram nessa pesquisa. Foi realizada uma pesquisa de indicadores relacionados à produção de biocombustíveis na base de dados Scopus, e em sites como IBGE, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e GBEP. A pesquisa na base de dados da Scopus foi realizada com as palavras-chaves "sustainability indicator" e "biodiesel" e a pesquisa foi restrita à trabalhos publicados no período de 2011 até

2021. Os trabalhos encontrados foram analisados e foram selecionados trabalhos que apresentavam indicadores no limite de sistema definido.

Após a pesquisa, foram encontrados 87 artigos. Esses 87 artigos passaram por uma primeira análise, observando quais apresentavam indicadores que poderiam ser aplicados no objetivo desse estudo. Após essa primeira análise, foram selecionados 30 artigos para um estudo aprofundado. A Tabela A.01, no Apêndice A, apresenta os artigos selecionados. Os artigos selecionados foram estudados observando qual tipo de análise de sustentabilidade utilizada, qual o objetivo do trabalho, quais as dimensões de sustentabilidade analisadas, qual a base de indicadores, software e bibliotecas de dados utilizadas, qual a metodologia utilizada e quais principais resultados obtidos no âmbito dos indicadores. Além dessas observações, foram sendo destacados indicadores que estava sendo utilizados e que poderiam ter alguma relação com o presente trabalho.

3.5.4 Seleção dos indicadores mais relevantes

Os trabalhos selecionados previamente na pesquisa da literatura e banco de dados foram analisados cuidadosamente, compreendendo:

- quais indicadores foram utilizados no trabalho;
- quais dados eram necessários para os respectivos indicadores;
- qual informação final era fornecida com o indicador;
- de qual etapa do ciclo de vida do biodiesel tratava.

Após a análise dos trabalhos conforme os critérios descritos acima, alguns indicadores foram selecionados conforme o objetivo determinado na primeira etapa, conforme limite do sistema definido na segunda etapa e conforme a disponibilidade de dados. Sendo que é importante ter dados de boa qualidade para calcular indicadores significativos e obter conclusões mais confiáveis (MATA *et al.*, 2011). Os indicadores selecionados foram Produtividade em Massa (PM), Teor de Resíduos (TR), Teor de Glicerol (TG), Razão de Energia (RE), Fator de Energia (FE) e Custos de Matéria-Prima (CMP).

3.5.5 Racional de cálculos para os indicadores selecionados

Após a seleção dos indicadores priorizados, definiu-se o racional de cálculo para cada indicador. O racional de cálculos deve ser baseado na informação que se quer obter com determinado indicador e com os dados disponíveis. Os indicadores PM, TR e TG foram calculados com dados de massa, conforme as Equações 21, 22 e 23, respectivamente.

$$PM = \frac{\text{Massa de biodiesel produzido (kg)}}{\text{Massa total de produtos químicos utilizados (kg)}} \quad (21)$$

$$TR = \frac{\text{Resíduos gerados (kg)}}{\text{Biodiesel produzido (kg)}} \quad (22)$$

$$TG = \frac{\text{Glicerol produzido (kg)}}{\text{Biodiesel produzido (kg)}} \quad (23)$$

Os indicadores RE e FE foram calculados com dados de energia, conforme as Equações 24 e 25.

$$RE = \frac{\text{Energia gerada (MJ)}}{\text{Energia consumida (MJ)}} \quad (24)$$

$$FE = \frac{\text{Energia consumida (MJ)}}{\text{Biodiesel produzido (kg)}} \quad (25)$$

O indicador CMP foi calculado considerando o custo das matérias-primas necessárias para produzir 1 kg de biodiesel. Para o cálculo de CMP foram utilizadas as quantidades em massa para produção de 1 kg de biodiesel, nas condições definidas na Tabela 8 e dados de mercado. A Tabela 9 apresenta os valores de custo unitário selecionados para cada matéria-prima.

3.5.6 Pesquisa de dados na literatura

Após a definição dos indicadores e a definição do racional de cálculo de cada indicador, procurou-se na literatura trabalhos com os dados necessários para calcular os indicadores e comparar com os resultados do presente trabalho. Com os dados obtidos, calculou-se os indicadores para diferentes rotas de produção de biodiesel. Esses indicadores foram utilizados para comparar e discutir os impactos ambientais envolvendo as diferentes rotas.

Tabela 9 – Custos das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.

Matéria-prima	Preço (\$/kg)	Referência
Metanol	0,386	Methanex (2019)
Óleo de soja degomado	0,32	CREFBio (2022)
NaOCH ₃	4,2	Multichemie (2022)
HCl	0,063	Merck (2022)
Água	0,001	ANA (2021)

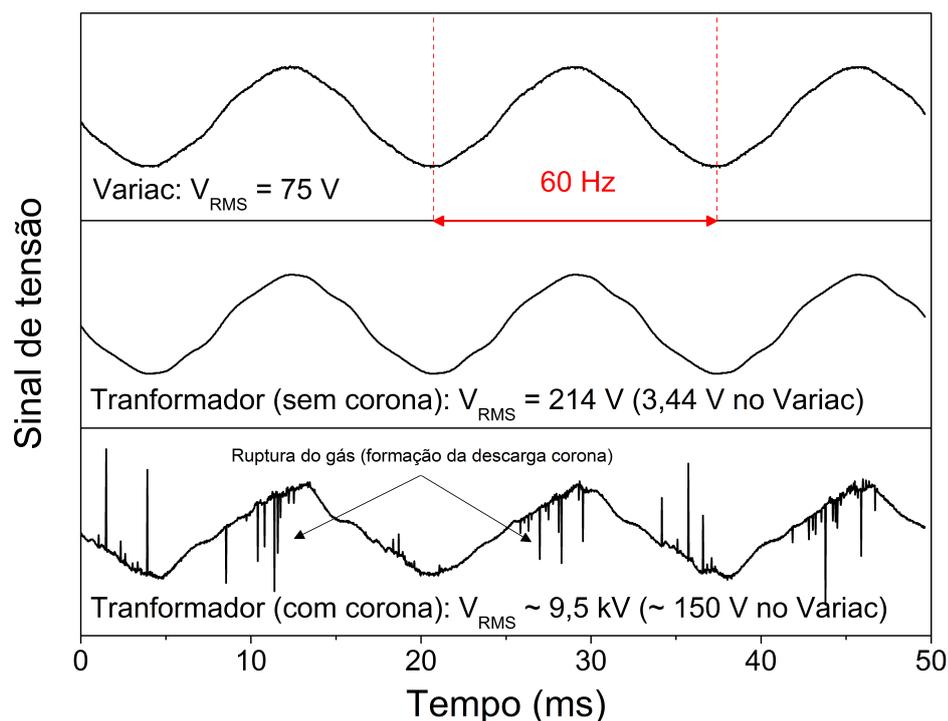
Fonte: Elaborada pela autora (2022).

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REATOR DE PLASMA

O reator de plasma construído foi caracterizado com o auxílio de um osciloscópio. A Figura 8 apresenta os sinais de tensão do Variac e do transformador com e sem plasma. As duas primeiras curvas são do Variac e transformador sem a atuação do plasma, operando com regularidade a 60 Hz. A terceira curva mostra o sinal de tensão do transformador com plasma com a presença de ruídos no sinal. Os ruídos representam a ruptura do dielétrico, ou seja, a formação das descargas do plasma. A Figura 9 mostra em evidência as ondas de corrente e tensão quando há a ruptura do meio e formação das descargas no reator de plasma. O reator de plasma foi utilizado sem qualquer fonte de aquecimento, ou seja, em temperatura ambiente. Com as descargas no meio reacional notou-se um aumento da temperatura para aproximadamente 40 °C.

Figura 8 – Sinais de tensão no Variac e no transformador sem plasma e com a formação de plasma.

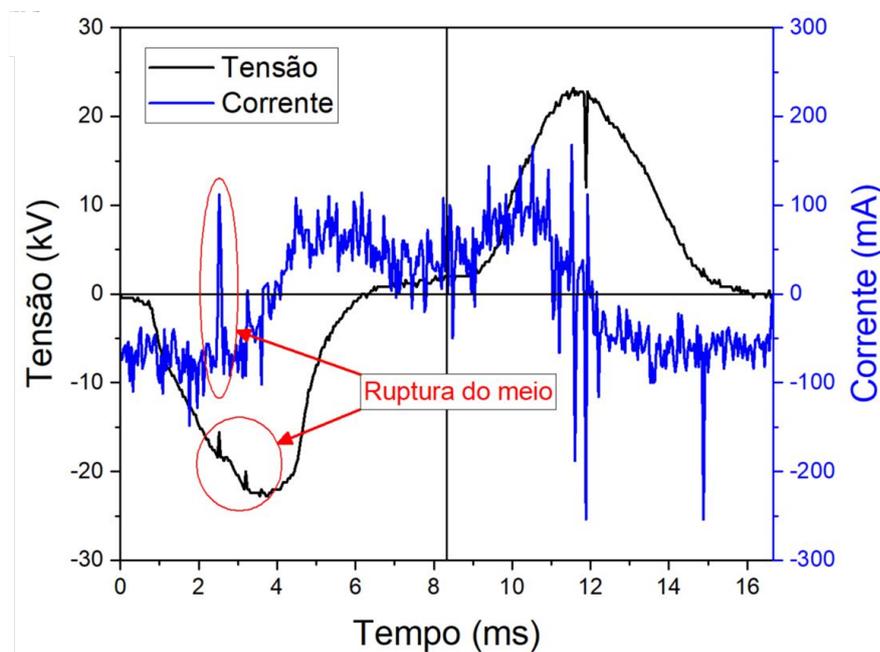


Fonte: Elaborada pela autora (2022).

A Figura 10 mostra as ondas características de corrente, tensão e potência do reator de plasma utilizado. Com a Figura 10 é possível observar que a tensão e a corrente não estão em fase, o que sugere um circuito com características indutivas e/ou capacitivas. A investigação das características do circuito não se enquadra no âmbito do presente trabalho e será sugerida como trabalhos futuros.

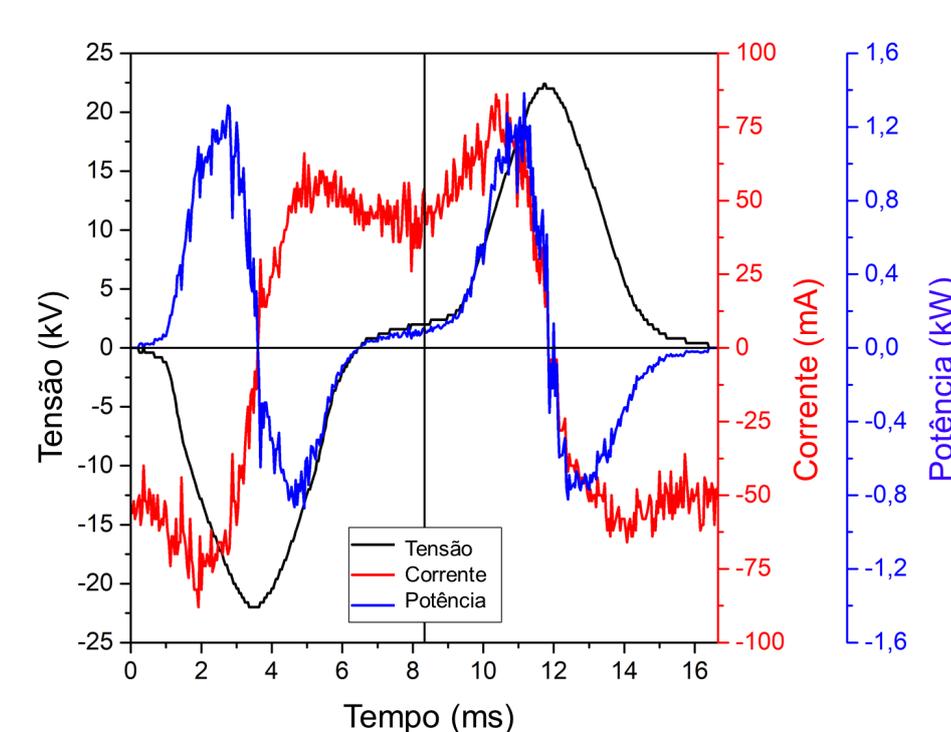
A potência média transferida ao plasma foi estimada a partir dos valores me-

Figura 9 – Sinais de tensão e corrente com evidência de ruídos que representam a ruptura do meio e formação das descargas no plasma.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 10 – Ondas características de corrente (mA), tensão (kV) e potência (kW) do reator de plasma utilizado.

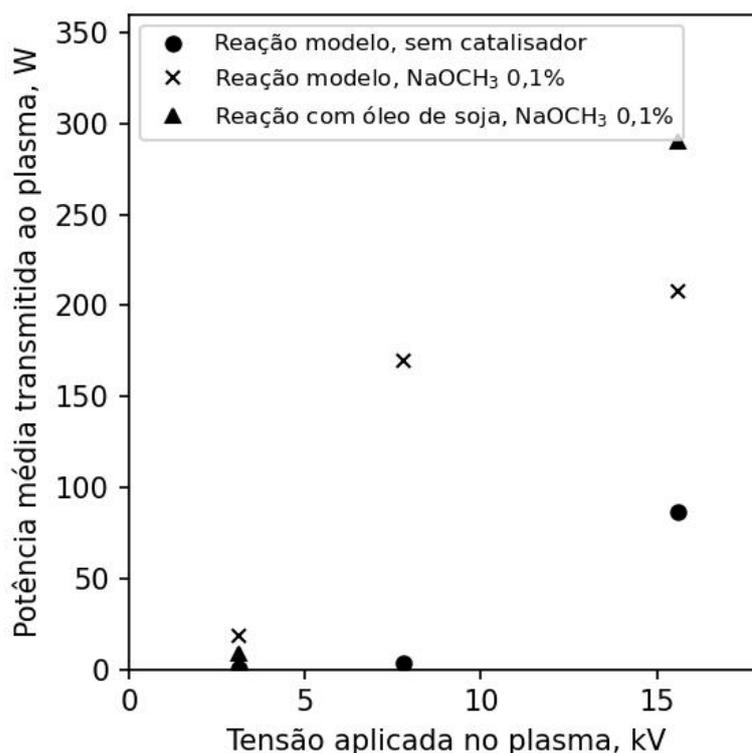


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

dados de corrente e tensão. A Figura 11 apresenta as potências mensuradas para a reação modelo com e sem catalisador e para a reação de transesterificação com óleo de soja. É possível observar que as menores potências foram observadas na

tensão aplicada no plasma de 3,1 kV, não havendo grande diferença entre as condições analisadas. Aumentando a tensão aplicada no plasma, aumentou-se a potência média transmitida ao plasma para todas as condições analisadas conforme esperado e também visto em Harris *et al.* (2020).

Figura 11 – Potências médias transferidas ao plasma nas reações de transesterificação de monoésteres (reação modelo) e com óleo de soja.



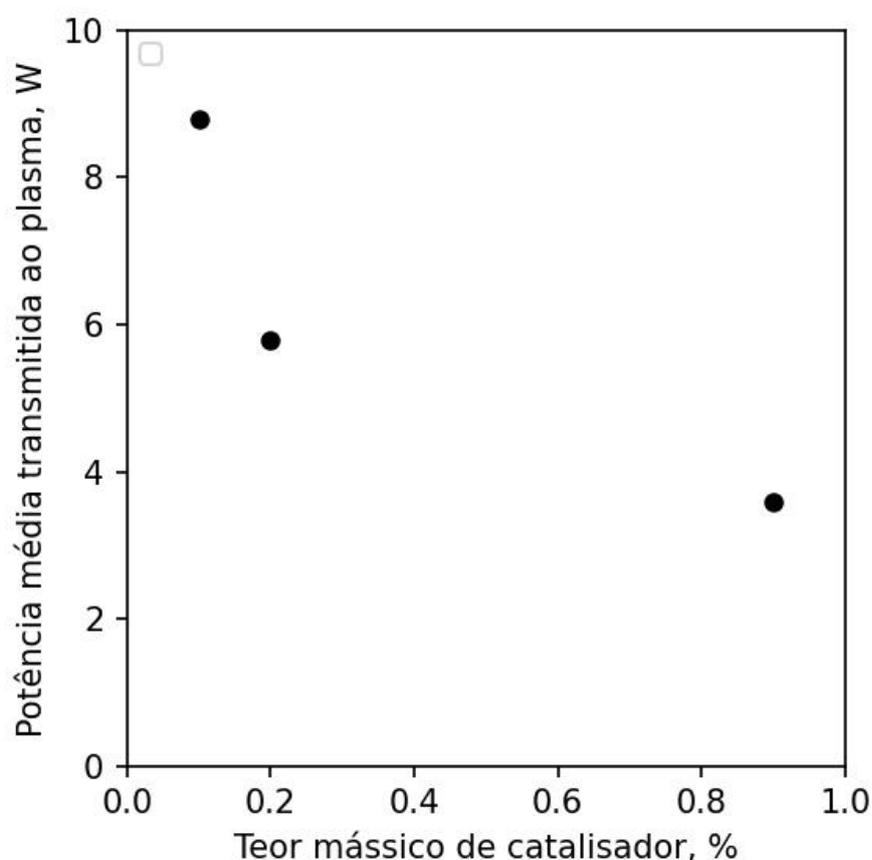
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Com a tensão aplicada no plasma de 15,6 kV observou-se um aumento na diferença entre as potências para as três condições analisadas. A maior potência média, 290 W, foi observada na reação com óleo de soja e catalisador. Ao mudar os reagentes de acetato de etila, na reação modelo, para óleo de soja, mudou-se o meio reacional, influenciando no comportamento do plasma. O meio reacional na presença de óleo de soja se apresenta mais denso e mais viscoso, o que pode ter requerido maior energia do plasma para promover a excitação das moléculas e movimentação dos elétrons. Segundo Pârvulescu *et al.* (2012), a composição da solução pode afetar as reações devido à alterações nos mecanismos reacionais.

A Figura 12 apresenta a potência média na reação de transesterificação de óleo de soja com diferentes teores de catalisador e tensão aplicada no plasma de 3,1 kV. A potência média se mostrou na mesma ordem de grandeza para todos os teores de catalisador analisados. É possível observar que quanto maior o teor de catalisador, menor a potência média transmitida ao plasma. Esse resultado se deve à melhora

na condutividade elétrica do meio que é favorecida na presença de maior teor de catalisador. Segundo Pârvulescu *et al.* (2012), a condutividade afeta as descargas no meio líquido, levando a diferentes taxas de formação de algumas espécies. Além disso, um aumento na condutividade altera a duração do pulso, podendo alterar a temperatura do plasma e, portanto, as velocidades das reações (THAGARD *et al.*, 2009).

Figura 12 – Potências médias transferidas ao plasma na reação de transesterificação de óleo de soja, com 3,1 kV de tensão aplicada no plasma, para diferentes teores de catalisador.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Na reação com óleo de soja, quanto maior o teor de catalisador, menor a potência transmitida ao plasma, ou seja, a condição com menor gasto energético. Esses valores de potência foram utilizados nos cálculos dos indicadores de eficiência energética e serão discutidos posteriormente para discussão de uma rota otimizada.

4.2 TRANSESTERIFICAÇÃO DE MONOÉSTERES

Testes preliminares foram realizados com a reação modelo para entender a influência na conversão de acetato de etila dos fatores tensão aplicada no plasma, tempo de reação e presença do catalisador NaOCH_3 . A Tabela 10 apresenta os resultados

obtidos com os testes preliminares realizados. Observa-se que as maiores conversões foram obtidas na presença de catalisador. A máxima tensão aplicada no plasma sem catalisador no tempo de 90 min também apresentou uma alta conversão do acetato de etila (77%).

Tabela 10 – Conversões de acetato de etila obtidas conforme os níveis utilizados nos 3 fatores estipulados (tensão aplicada, catalisador e tempo de reação).

Fatores			Conversão acetato de etila (%)
1 - Tensão aplicada (V)	2 - Tempo de reação (min)	3 - Catalisador (v/v%)	
0	30	0	3
15600	30	0	13
0	90	0	3
15600	90	0	77
0	30	3,5	83
15600	30	3,5	85
0	90	3,5	87
15600	90	3,5	88

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

O catalisador apresentou conversão de 83% após 30 min de reação sem catalisador e 85% de conversão no teste de 30 min com catalisador e com plasma. Sugere-se que o teor mássico de catalisador utilizado favorece rapidamente a reação ao equilíbrio, não sendo possível compreender o efeito do plasma associado ao catalisador. Vicente *et al.* (2004) testaram o catalisador de metilado de sódio na reação de transesterificação do óleo de girassol na razão molar metanol em relação ao óleo de 6:1. A reação foi testada por até 4h com a reação ocorrendo com aquecimento a 65 °Ce com 1% de catalisador em relação a massa do óleo. Os pesquisadores observaram que nos 20 primeiros minutos já se observa aproximadamente 90% de conversão de ésteres metílicos e em 60 min obtêm-se 100% de conversão. Sendo assim, esses resultados preliminares mostraram a necessidade de realizar a reação de transesterificação com menores teores de catalisador para melhor entender seu comportamento em relação ao plasma.

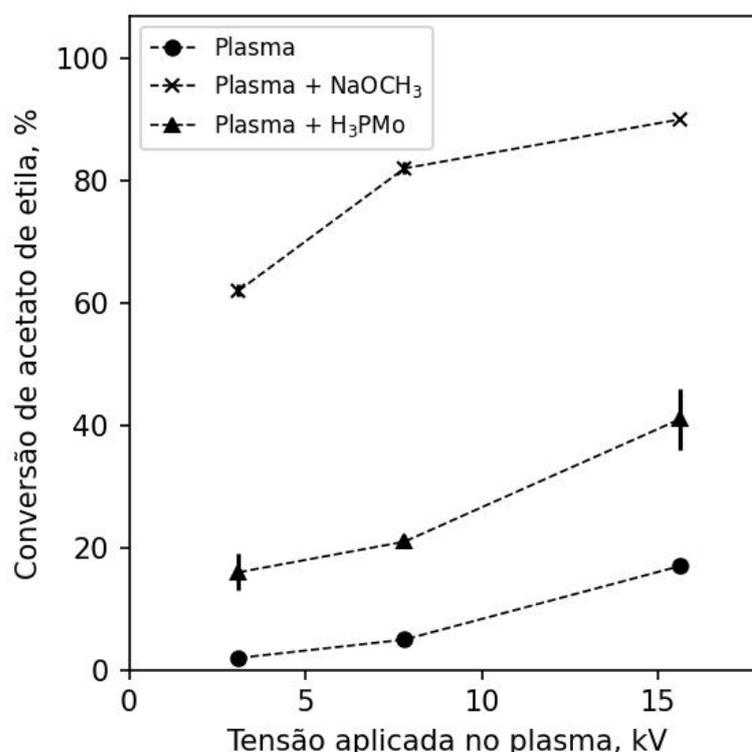
Após os testes preliminares, as rotas catalíticas de NaOCH₃ e H₃PMo assistidas por plasma foram investigadas para promover a reação de transesterificação de monoéster em temperatura ambiente. Foram analisados o efeito do plasma na conversão de acetato de etila, o efeito sinérgico entre o plasma e os catalisadores e a eficiência energética das rotas. Além disso, foi realizado um estudo cinético para comparar a velocidade de reação para cada rota proposta. Os resultados obtidos com a reação de transesterificação de monoésteres foi publicada em Palm *et al.* (2022) e

serão discutidos a seguir.

4.2.1 Efeito do plasma na reação de transesterificação de monoésteres

A Figura 13 mostra o efeito de diferentes tensões aplicadas no plasma na conversão de acetato de etila. A tensão aplicada influenciou na conversão de acetato de etila para as três condições analisadas. Em geral, quanto maior a tensão aplicada, maior a conversão obtida. A transesterificação de monoésteres em catalisador assistido por plasma com 3,1 kV de tensão aplicada apresentou as menores conversões, para ambos os catalisadores testados. O aumento na tensão aplicada aumenta a disponibilidade de elétrons no meio reacional, o que favorece a geração de íons e radicais, ou seja, o aumento de espécies reativas e densidade energética (KHANI *et al.*, 2011; HARRIS *et al.*, 2020). Bashir *et al.* (2022), o aumento de elétrons e espécies reativas ajuda a formar mais colisões entre as moléculas do óleo, melhorando a iniciação da reação e quebra de ligações. Sendo assim, o aumento da tensão aplicada aumenta diretamente a capacidade dos elétrons, aumento nas espécies reativas, diminuição na energia de ativação e favorecimento das reações químicas ocorrerem.

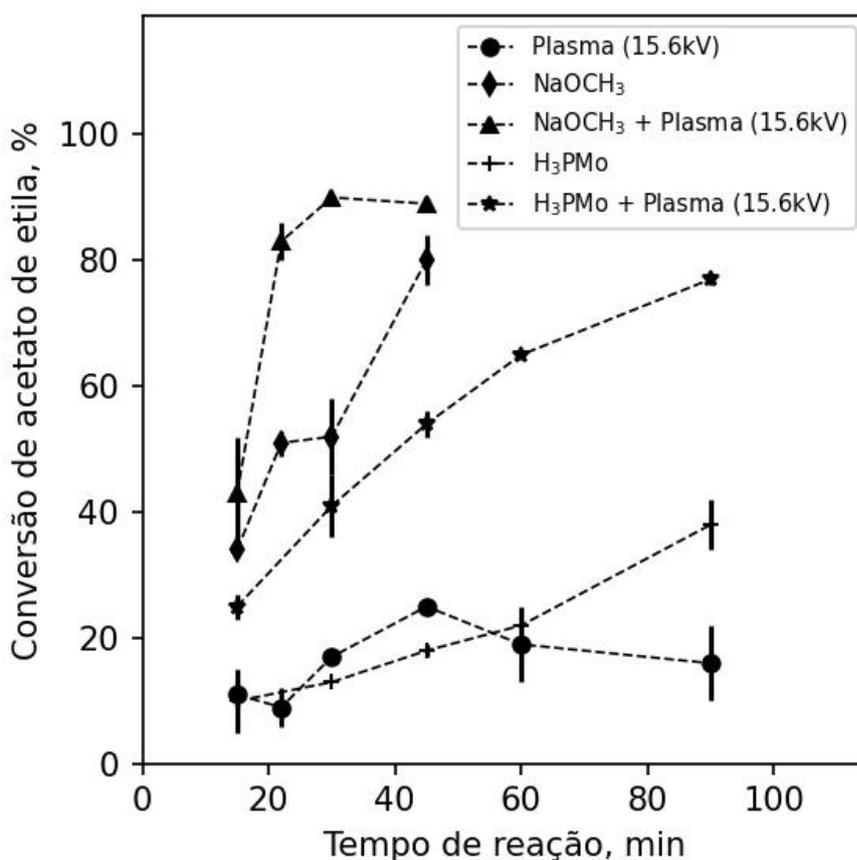
Figura 13 – Conversão do acetato de etila com diferentes tensões aplicadas no plasma. Condições reacionais: 30 minutos de reação, temperatura ambiente, razão molar de metanol:acetato de etila 6:1.



A Figura 14 apresenta a conversão de acetato de etila para cinco diferentes

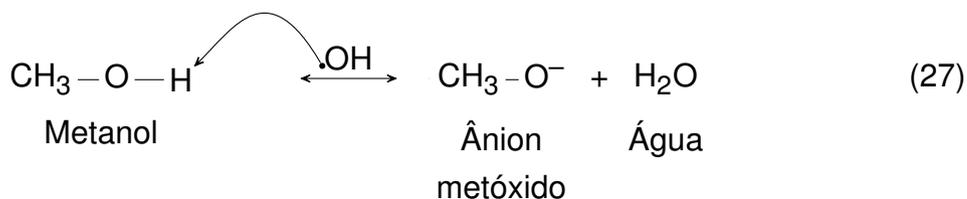
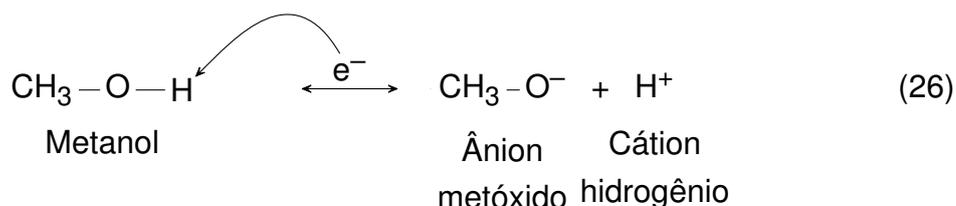
rotas, sendo possível observar o efeito do tempo de reação e da assistência do plasma na conversão do acetato de etila. Como esperado, a conversão de acetato de etila aumenta à medida que o tempo de reação aumenta para as quatro rotas com catalisador. No entanto, este comportamento não é observado quando o plasma foi utilizado sem catalisador, sugerindo um efeito limitado do plasma na reação quando atua sem a presença de catalisador. Na condição de 15,6 kV sem catalisador, obteve-se a máxima conversão de acetato de etila de 25%, decrescendo a conversão após esse tempo.

Figura 14 – Conversão do acetato de etila em função do tempo de reação para a reação na presença de plasma (15.6 kV), NaOCH₃, NaOCH₃ + plasma (15.6 kV), H₃PMo, H₃PMo + plasma (15.6 kV). Condições reacionais: temperatura ambiente, razão molar metanol:acetato de etila 6:1.



A conversão do acetato de etila no reator de plasma sem catalisador apresenta uma maior dispersão nos dados sem tendência clara com o aumento do tempo. Isso se deve às altas incertezas experimentais representadas pelas barras de erros na Figura 14. No entanto, conforme visto na literatura (BASHIR *et al.*, 2022), o plasma sozinho não é capaz de atingir altos níveis de conversão na reação de transesterificação como acontece em reatores híbridos. Isso se deve à um menor número de espécies reativas, como ânions metóxido (CH₃O⁻), no reator de plasma sem catalisador quando

comparado ao reator de plasma com a presença de catalisadores. No reator de plasma, os ânions metóxido podem ser produzidos do impacto do metanol com elétrons de alta energia (ZHANG, H. *et al.*, 2015), conforme Equação 26, ou da interação do metanol com radicais OH produzidos próximo à interface ar-líquido, conforme Equação 27. Enquanto que, a presença de catalisador no reator de plasma irá favorecer novas rotas de geração dos ânions metóxido, além dos mecanismos apresentados em 26 e 27.



As rotas catalíticas assistidas por plasma apresentaram as maiores conversões de acetato de etila, para ambos os catalisadores analisados em qualquer tempo de reação. Por exemplo, com 30 min de reação com catalisador NaOCH₃, a conversão de acetato de etila foi de 52%, aumentando para 90% quando o plasma auxiliou a reação. Como comparação, a reação com catalisador NaOCH₃ sem plasma atingiu 80% de conversão apenas em 45 min de reação. Resultados semelhantes foram obtidos na reação com o catalisador ácido H₃PMo. Quando o catalisador H₃PMo associado ao catalisador a 15,6 kV por 30 min obteve-se 40% de conversão de acetato de etila, enquanto o catalisador sozinho precisa de 90 min de reação para atingir uma conversão semelhante (42%). O meio reativo de um catalisador assistido por plasma proporciona altas conversões em tempos de reação reduzidos quando comparado com a rota catalítica sem plasma, pois o plasma aumenta as colisões entre as moléculas reativas e pode contribuir para reduzir a energia de ativação da reação (FENG *et al.*, 2015). Esses resultados evidenciam o potencial da rota assistida por plasma para diminuir o tempo de produção de biodiesel.

Os catalisadores NaOCH₃ e H₃PMo são usualmente usados em reações de transesterificação. As Tabelas 11 e 12 comparam, respectivamente, trabalhos com catalisadores ácidos e básicos sob diferentes condições e processos. O catalisador ácido apresentou conversões menores que o catalisador básico, nas mesmas condições. Esses resultados são esperados, uma vez que a taxa de reação do catalisador ácido é

mais lenta em comparação com o catalisador básico (RIZWANUL FATTAH *et al.*, 2020). No entanto, os resultados obtidos com o catalisador H_3PMo assistido por plasma com tensão aplicada de 15,6 kV são relevantes, por se apresentaram em condições mais brandas quando comparados a outros estudos com catalisadores ácidos, conforme observado na Tabela 11. Idrissou *et al.* (2016) testaram diferentes catalisadores ácidos homogêneos e obtiveram 63% de conversão máxima com $H_3PW_{12}O_{40}$, um catalisador HPA. As condições utilizadas por Idrissou *et al.* (2016) foram mais extremas do que os utilizados no presente estudo, como a razão molar metanol:óleo de 29:1, temperatura de 60 °C e 3 h de reação. Y. Wang *et al.* (2006) apresentaram 90% de conversão após 20 h de reação, dos quais o presente trabalho apresentou 77% em 90 min de reação.

Tabela 11 – Comparação das condições reacionais e desempenho na reação de transesterificação usando catalisadores ácidos.

Processo	Catalisador, teor mássico %	Reagentes, razão molar	T (°C)	t (h)	X (%)	Referência
DBD, 15,6kV	H_3PMo , 12	Metanol: acetato de etila, 6:1	25	1,5	77	Esse trabalho
Convencional	$H_3PW_{12}O_{40}$, 5	Metanol:óleo de girassol, 29:1	60	3	63	(IDRISSOU <i>et al.</i> , 2016)
Convencional	H_3BO_3 , 5	Metanol:óleo de girassol, 29:1	60	3	6	(IDRISSOU <i>et al.</i> , 2016)
Convencional	H_2SO_4 , 5	Metanol:óleo de girassol, 29:1	60	3	30	(IDRISSOU <i>et al.</i> , 2016)
Convencional	H_2SO_4 , 4	Metanol:óleo de cozinha usado, 20:1	95	20	90	(WANG, Y. <i>et al.</i> , 2006)
Eletrólise	HPMo/suporte de óxido de grafeno, 0,85	Metanol: óleo de cozinha usado, 6:1	25	15	91	(HELMI <i>et al.</i> , 2021)
Microondas, 600W	HPW-MCMs, 6	Metanol:óleo de semente de Pistacia chinesa, 8:1	65	0,5	96,6	(BAO <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Catalisadores básicos costumam ser utilizados industrialmente em condições semelhantes às apresentadas por Dominic O Onukwuli *et al.* (2021) (Tabela 12). A reação de transesterificação geralmente não é realizada em temperatura ambiente, pois requer longos tempos de reação, conforme observado em Xing-Xia Yang *et al.* (2018) (Tabela 12) e Y. Wang *et al.* (2006) (Tabela 11). As reações em temperatura ambiente, além de reduzir o gasto energético com aquecimento, podem proporcionar benefícios ao reduzir a volatilização de reagentes como o metanol (YANG, X.-X. *et al.*,

2018). Além disso, a carga de catalisador pode ser significativamente reduzida pela combinação de plasma e catalisador básico, conforme observado na Tabela 12.

Tabela 12 – Comparação das condições reacionais e desempenho na reação de transesterificação usando catalisadores básicos.

Processo	Catalisador, teor mássico %	Reagentes, razão molar	T (°C)	t (h)	X (%)	Referência
DBD, 15,6 kV	NaOCH ₃ , 0,1	Metanol: acetato de etila, 6:1	25	0,5	90	Esse trabalho (ONUKWULI, Dominic O <i>et al.</i> , 2021)
Convencional	NaOH, 1	Metanol: óleo de neem, 8:1	65	1	90	(DUESO <i>et al.</i> , 2018)
Convencional	KOH, 1	Metanol: óleo de girassol, 6:1	60	3	98,6	(YANG, X.-X. <i>et al.</i> , 2018)
Convencional	Na ₂ SiO ₃ , 5	Metanol: óleo de soja, 12:1	28	12	96	(FEREIDOONI <i>et al.</i> , 2021)
Eletrólise	Biocompósito de zeólita-quitosana, 1	Metanol: óleo de cozinha usado, 8:1	25	0,5	96,5	(BUCHORI <i>et al.</i> , 2016)
DBD, 7kV	Carvão ativado	Metanol: óleo de soja, 15:1	65	0,5	92,39	(MACHADO, 2018)
Plasma, 7,7 kV	KOH, 1,4	Metanol: óleo de cozinha usado	60	0,5	88,58	(KORKUT; BAYRAMOGLU, 2018)
Ultrassom, 40W	CaO, 5,35	Metanol: óleo de canola, 7,5:1	60	2,5	99,4	(QU <i>et al.</i> , 2021)
Microondas, 800W	Polietileno glicol/MgO/ZSM-5, 2	Metanol: espirulina platensis, 8:1	70	0,8	95,8	

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

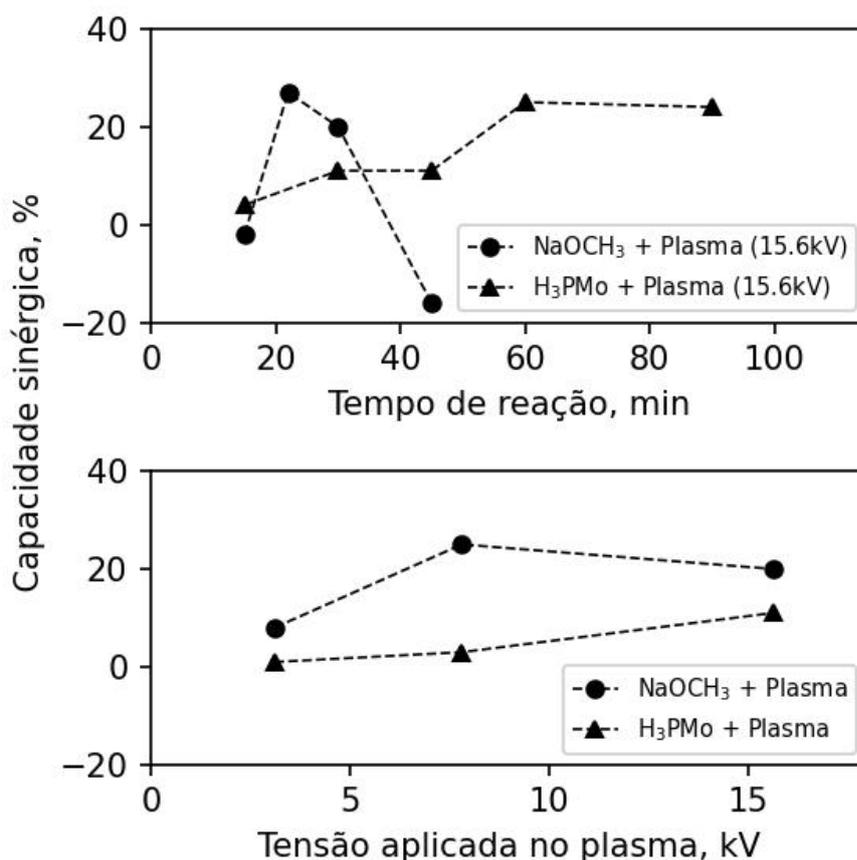
Com as Tabelas 11 e 12 também é possível comparar os resultados obtidos na reação de transesterificação por diferentes processos avançados. Observa-se que a maioria dos resultados com processos avançados, como micro-ondas, ultrassom e plasma, apresentam altas conversões em tempos de reação baixos. No entanto, mesmo trabalhos que utilizam métodos avançados também utilizam fontes de aquecimento com temperaturas de reação entre 60 e 70 °C.

4.2.2 Capacidade sinérgica das rotas catalíticas assistidas por plasma

A Figura 15 mostra a capacidade sinérgica (Q, %) entre o plasma e os catalisadores NaOCH₃ e H₃PMo durante a reação de transesterificação do monoéster em diferentes tempos de reação e diferentes voltagens aplicadas no plasma. Em geral, as capacidades sinérgicas entre o plasma e o catalisador H₃PMo aumentaram ao longo

do tempo, chegando a 24% sob 90 min de reação com a maior tensão aplicada (15,6 kV). Enquanto que com o catalisador NaOCH_3 o efeito sinérgico máximo foi obtido aos 22 min de reação, aumentando a conversão de 51% para 83%. Na mesma condição, foi observada uma taxa máxima de formação de acetato de metila ($1,2 \text{ mol/h } g_{cat}$). Após os 22 min de reação com o catalisador básico, observou-se uma diminuição na capacidade sinérgica, obtendo valores negativos de capacidade sinérgica em 45 min de reação. Isso ocorre pois a reação com o plasma e o catalisador NaOCH_3 atinge o equilíbrio e os efeitos sinérgicos não são mais evidenciados.

Figura 15 – Capacidades sinérgicas (Q, %) das rotas catalíticas assistidas por plasma em função do tempo de reação (com 15.6 kV de tensão aplicada no plasma) e diferentes tensões aplicadas no plasma (durante 30 minutos de reação).



A capacidade sinérgica também depende da tensão aplicada ao plasma, sendo que, em geral, aumenta à medida que a tensão aumenta. A reação assistida pelo plasma de 3,1 kV com catalisador NaOCH_3 em 30 min de reação apresentou as menores capacidades sinérgicas de 8%, com 62% de conversão de acetato de etila. Quando a tensão aplicada aumenta para 7,8 kV, as capacidades sinérgicas aumentam para 25% com 82% de conversão de acetato de etila. Conversão semelhante foi medida

quando o catalisador é assistido por plasma com uma voltagem aplicada de 15,6 kV por 22 min de reação (83%).

A reação com catalisador H_3PMo assistido pelo plasma apresentou menores capacidades sinérgicas, sem valores significativos para as tensões de 3,1 e 7,8 kV. Embora os efeitos sinérgicos tenham sido pequenos, o uso do catalisador H_3PMo combinado com o plasma aumentou a conversão de acetato de etila de 13% sem plasma para 16% e 21%, com o plasma com tensões aplicadas de 3,1 kV a 7,8 kV, respectivamente. Na tensão máxima aplicada (15,6 kV) e 30 min de reação a conversão aumentou para 41%, mostrando uma capacidade sinérgica de 11%.

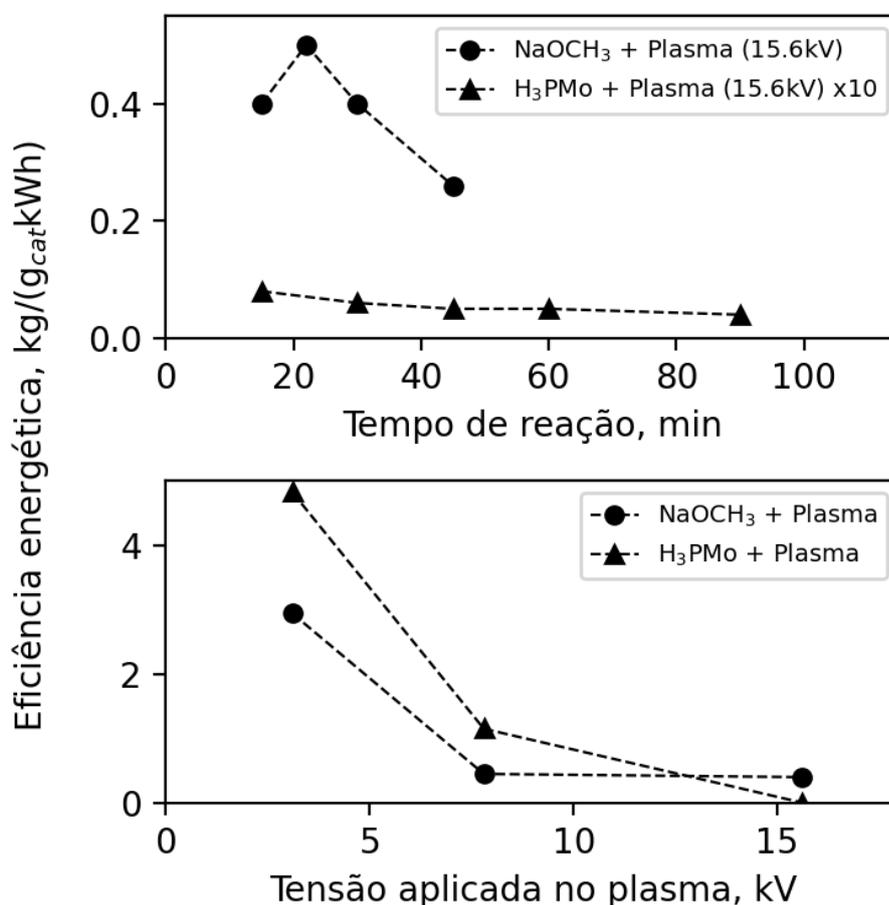
Nas rotas catalíticas assistidas por plasma, a reação catalítica pode ser ativada diretamente pelo plasma, sendo que apenas os elétrons são energizados e o gás no meio não é aquecido significativamente, permanecendo em temperatura ambiente (FENG *et al.*, 2015). Por outro lado, o catalisador fornece novas espécies para o meio que sofrerá descargas de plasma. Essa interação entre o plasma e o catalisador fornece uma variedade de espécies quimicamente reativas, incluindo radicais, átomos excitados, íons e moléculas, e proporcionando novas rotas reacionais (WANG, Li *et al.*, 2018), e por isso, a capacidade sinérgica aumenta para tempos de reação mais longos, como mostrado na Figura 15. A capacidade sinérgica parece ser afetada pelo equilíbrio químico da reação, um efeito observado com o catalisador básico assistido por plasma.

4.2.3 Eficiência energética das rotas catalíticas assistidas por plasma

A Figura 16 compara a eficiência energética de rotas catalíticas assistidas por plasma em diferentes tempos de reação e diferentes voltagens aplicadas de plasma. O catalisador H_3PMo assistido por plasma com 15,6 kV de tensão aplicada apresentou eficiência energética de 0,005 kg/(g_{cat} kWh) para todos os tempos analisados, evidenciando que o tempo não influencia na eficiência energética. Enquanto que o NaOCH_3 assistido por plasma com 15,6kV de tensão aplicada apresentou a maior eficiência energética em 22 min. Com esse tempo de reação também se notou a máxima capacidade sinérgica do plasma com o catalisador básico.

Com a Figura 16 pode-se notar que a eficiência energética é fortemente dependente da tensão do plasma, diminuindo cerca de uma ordem de grandeza à medida que a tensão aumenta de 3,1 para 15,6 kV. As rotas catalíticas de NaOCH_3 e H_3PMo assistidas por plasma com tensão aplicada de 3,1 kV apresentaram taxas de formação de acetato de metila de 0,6 e 0,01 mol/(h g_{cat}), respectivamente. Taxas semelhantes de formação de acetato de metila foram obtidas sem plasma, para ambos os catalisadores. O mesmo é observado com uma voltagem de 7,8 kV para o catalisador ácido. Voltagens mais baixas aplicadas no plasma forneceram valores de potência mais baixos. As condições testadas em as tensões de 3,1 e 7,8 kV apresentaram os melhores resultados de eficiência energética devido aos baixos valores de potência e, portanto,

Figura 16 – Eficiência energética (E , $\text{kg} \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{kWh})^{-1}$) das rotas catalíticas assistidas por plasma em função do tempo de reação (com 15.6 kV de tensão aplicada no plasma) e diferentes tensões aplicadas no plasma (durante 30 minutos de reação).



ao menor consumo de energia.

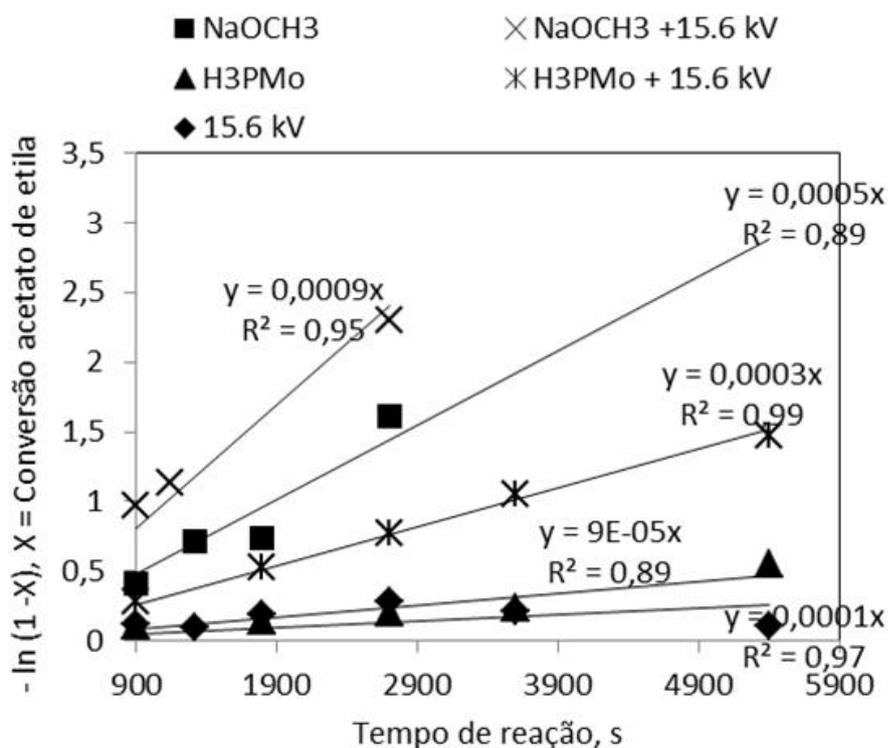
A tensão aplicada ao plasma é responsável por fornecer a potência transmitida ao meio reacional e, portanto, diferentes tensões aplicadas apresentaram consumo de energia em diferentes ordens de grandeza. O consumo de energia das rotas assistidas por plasma com 15,6 kV de voltagem aplicada a plasma foi de 3×10^5 kJ/kg e 2×10^6 kJ/kg para as reações com catalisador NaOCH₃ e H₃PMo, respectivamente. Como comparação, Janulis (2004) obteve o consumo de energia de $3,14 \times 10^4$ kJ/kg de biodiesel produzido a partir de óleo de colza. Paulo Regis Ferreira da Silva e Freitas (2008) relataram consumo de energia de $4,77 \times 10^7$ kJ e $7,94 \times 10^7$ kJ para produzir 1 kg de biodiesel a partir de óleo de soja e óleo de girassol, respectivamente. É importante notar que existem várias diferenças nas condições de reação e diferentes processos entre a rota catalítica assistida por plasma apresentada neste trabalho para a reação de transesterificação de monoésteres e as rotas convencionais de produção de biodiesel. No entanto, é possível observar que o auxílio do plasma na reação

não proporciona um aumento significativo no consumo de energia para a reação de transesterificação e ainda apresenta um consumo de energia inferior ao encontrado por Paulo Regis Ferreira da Silva e Freitas (2008).

4.2.4 Cinética da reação de transesterificação de monoésteres

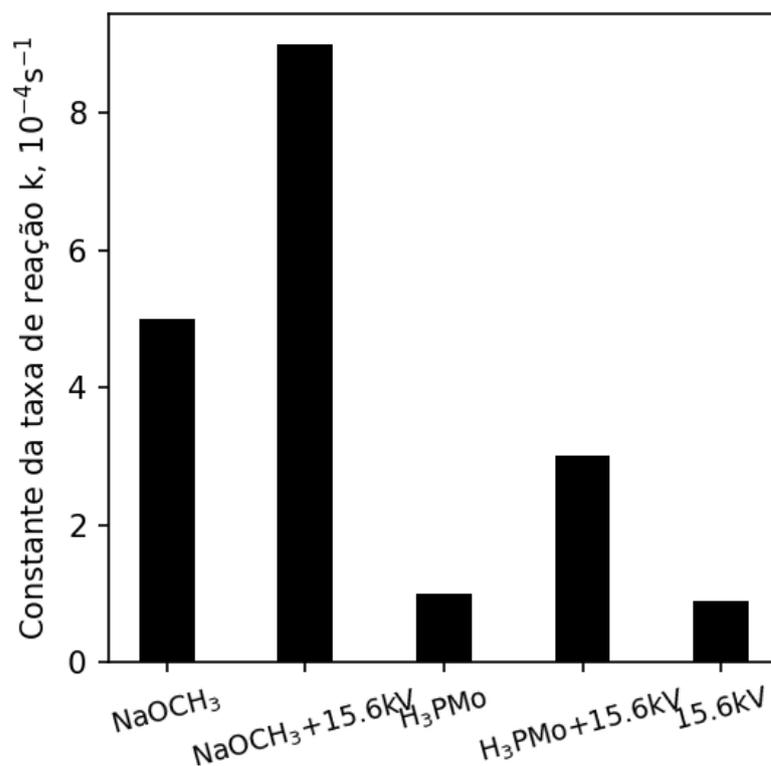
A Figura 17 apresenta o gráfico de $-\ln(1-X_{AE})$ em função do tempo de reação, usado para obter as constantes de velocidade de reação para as diferentes condições de reação. As constantes de velocidade calculadas pela Equação 17 são apresentados na Figura 18. O catalisador NaOCH_3 assistido por plasma apresentou a maior constante de velocidade entre as reações de transesterificação de monoéster. A reação com o catalisador ácido H_3PMo assistido pelo plasma mostrou uma taxa de reação constante ($3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), semelhante à constante de velocidade com o catalisador básico NaOCH_3 sem plasma ($5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$). Era esperado uma menor constante de velocidade de reação para a rota com o catalisador ácido, uma vez que catalisadores ácidos requerem condições mais extremas de trabalho e/ou apresentam menores conversões do que catalisadores básicos, conforme observado na literatura e apresentado nas Tabelas 11 e 12.

Figura 17 – Gráfico de primeira ordem para cálculo da constante de velocidade da reação para as cinco condições testadas.



Para ambos os catalisadores, a constante da taxa de reação aumenta cerca de duas vezes quando o plasma está auxiliando a reação. A taxa de reação mais baixa foi

Figura 18 – Constantes de taxa (k) para as reações de transesterificação de monoésteres.



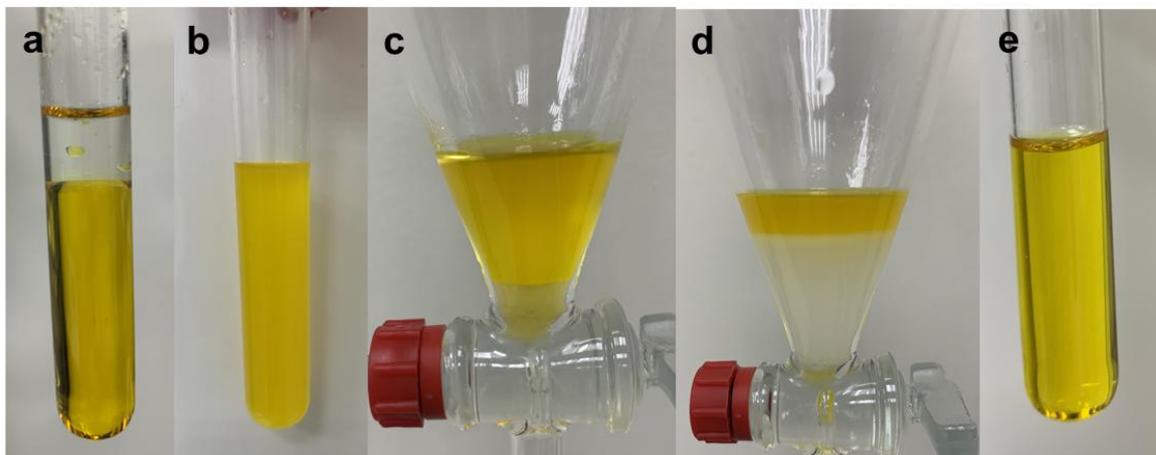
obtida quando o meio de reação foi assistido apenas pelo plasma. Este efeito sinérgico entre o catalisador e o plasma tem o potencial de aumentar as taxas de reação (FENG *et al.*, 2015), como visto nas Figuras 17 e 18. Estes resultados corroboram com os resultados apresentados da capacidade sinérgica das rotas catalíticas assistidas por plasma. Sendo que, o efeito sinérgico se mostra importante para aumentar a constante de velocidade das reações de transesterificação de monoéster e, por hipótese, aumentar a produção de biodiesel.

4.3 TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

Todos os testes na reação de transesterificação de óleo de soja passaram pela etapa de purificação. Por tanto, antes de iniciar os testes determinou-se a metodologia para ser aplicada igualmente para todas as condições testadas. A metodologia determinada está descrita na seção 3.4.1. A Figura 19 apresenta os aspectos das amostras após cada etapa da purificação.

Na Figura 19-a estão os reagentes antes da reação, sendo óleo de soja embaixo e metanol em cima. Com a Figura 19-b é possível observar o produto formado após a reação de transesterificação ocorrer e antes das etapas de purificação. A Figura 19-c apresenta a separação das fases após 1h de decantação, sendo glicerol a fase mais pesada e a fase mais leve foi encaminhada para as próximas etapas de purificação.

Figura 19 – Fotos das diferentes etapas de produção e purificação do biodiesel: a) Reagentes antes da reação; b) Produtos após a reação; c) Separação do glicerol e do biodiesel após 1h de decantação; d) Produto após lavagem e mais 1h de decantação; e) Produto final após secagem.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

A Figura 19-d mostra a decantação após a fase de lavagem, sendo possível observar a formação de uma fase mais pesada com uma solução opaca devido a presença de impurezas e formação de sal com a neutralização do catalisador durante a lavagem. A Figura 19-e apresenta o produto gerado após a etapa de secagem, com um aspecto límpido e cor amarelada, conforme esperado para o biodiesel. As quantidades de glicerol e água residual gerada foram utilizadas na análise dos indicadores e serão apresentadas nas seções seguintes. Em todos os testes se observava o aspecto visual do produto final e eram realizadas medidas de densidade antes das análises de teor de éster. Apenas as amostras com densidade entre 0,87 e 0,89 g/mL eram encaminhadas para análise de teor de ésteres. Todos os cromatogramas gerados na análise de teor de éster estão apresentadas no Anexo A.

A reação de transesterificação de monoésteres além de ter sido utilizada para o estudo do efeito sinérgico entre o plasma e os catalisadores, também foi utilizada com o objetivo de orientar condições experimentais com grande potencial para a produção de biodiesel. A partir dos resultados com a reação modelo escolheu-se três condições para serem testadas com a reação de transesterificação de óleo de soja. Todas as condições escolhidas foram rotas com o catalisador básico NaOCH_3 . Preferiu-se trabalhar com o catalisador básico por ter apresentado os melhores resultados e por ser o catalisador utilizado industrialmente, facilitando na obtenção de dados para comparação posterior dos indicadores de sustentabilidade. A rota com catalisador ácido assistido por plasma não foi testada na reação com óleo de soja, porém, apresenta potencial para trabalhos futuros por ser uma boa opção para trabalhar com óleos residuais sem formar a reação de saponificação e operar em condições mais amenas que a literatura.

A Tabela 13 apresenta as conversões obtidas com a reação modelo e o teor de ésteres obtidos na reação de transesterificação do óleo de soja, para as mesmas condições. Os resultados com a reação de transesterificação de óleo de soja apresentaram, em média, 30% a menos de conversão quando comparado à reação modelo, nas mesmas condições. Assim como discutido com os resultados da potência aplicada no plasma, ao mudar o meio reacional entre as duas reações, mudou-se também o comportamento do plasma e o campo elétrico gerado, influenciando nas taxas de conversões. Além disso, a imiscibilidade entre o óleo e o álcool dificulta o transporte de massa entre os reagentes e se torna uma etapa limitante na reação de transesterificação (GHOLAMI *et al.*, 2021; WU, Sarah *et al.*, 2019). Enquanto na reação modelo os reagentes acetato de etila e metanol são miscíveis, facilitando esse transporte de massa e favorecendo a reação entre os reagentes e resultando em maiores taxas de conversão na reação modelo.

Tabela 13 – Conversão de acetato de etila (X_{AE}), teor de ésteres e a relação (Δ) dos resultados obtidos nas reações de transesterificação de monoésteres e de óleo de soja, para as mesmas condições, obtida conforme Eq. 20.

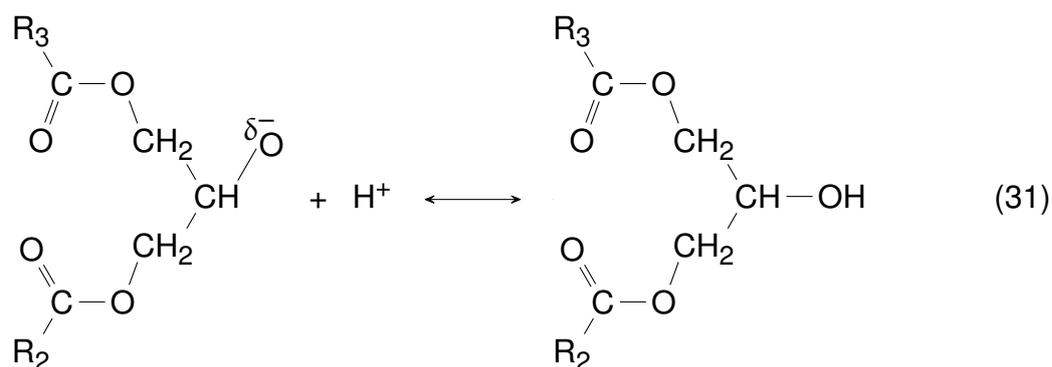
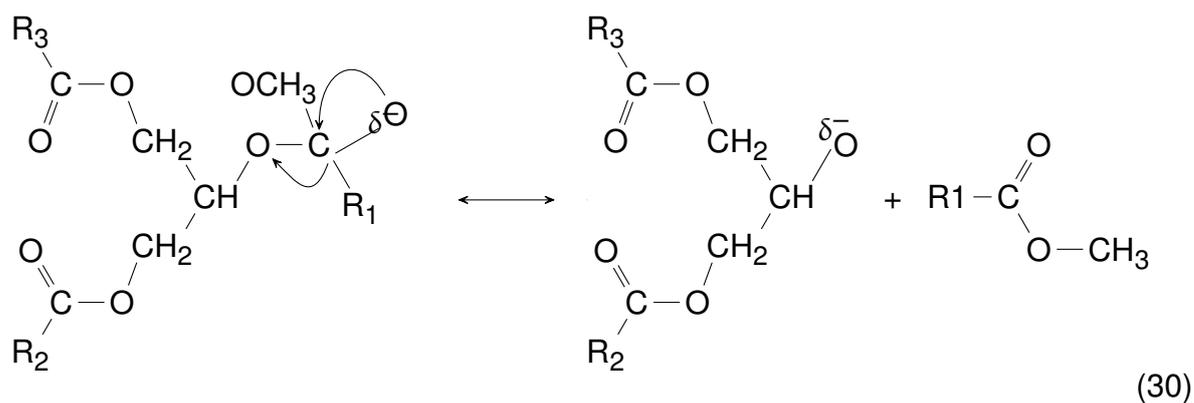
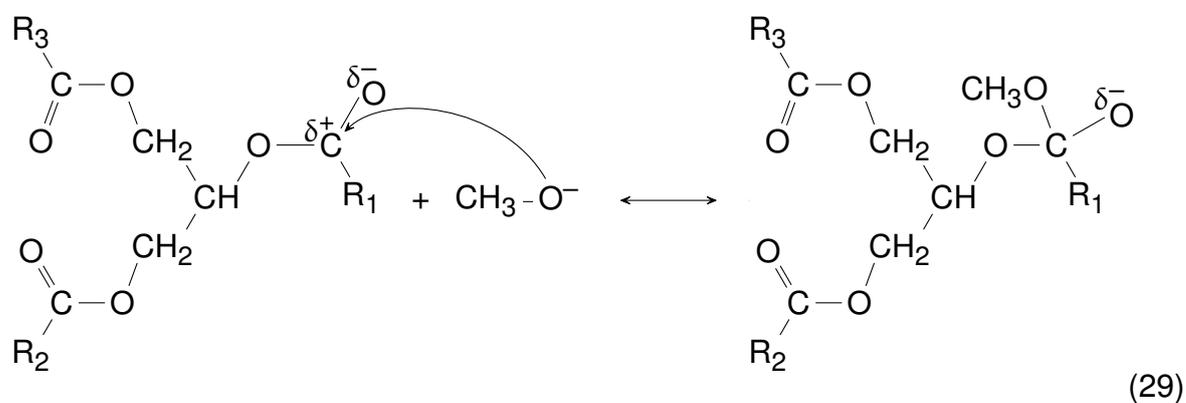
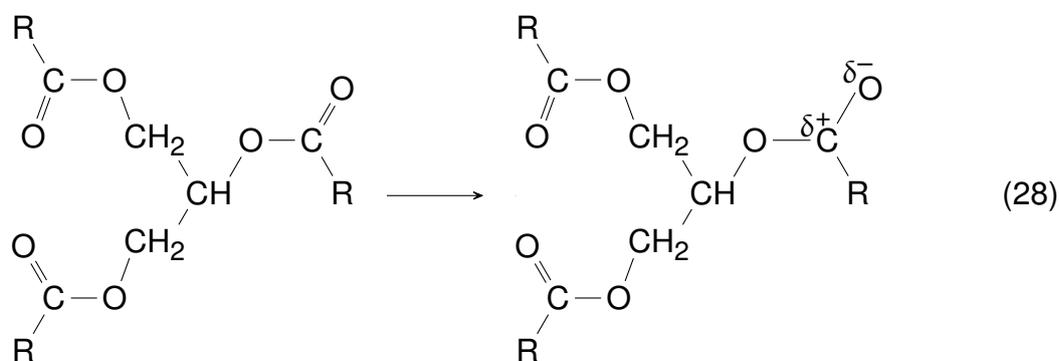
Catalisador, tensão aplicada no plasma e tempo de reação)	X_{AE} , %	Teor de éster, %	Δ , %
NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV, 30 min	90	63,7 ± 5	29
NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV, 19 min	85	58,4 ± 5	31
NaOCH ₃ 0,1%, 3,1 kV, 30 min	62	45 ± 5	27

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Entretanto, pode-se observar uma mesma tendência para os resultados de conversão nas duas reações. Por exemplo, a reação com tensão máximo de 15,6 kV e 30 min de reação foi a condição que apresentou as maiores conversões nas duas reações. Acredita-se que os efeitos de tempo e tensão aplicada no plasma e o efeito sinérgico discutido para a reação modelo também se aplicam para a reação com óleo de soja.

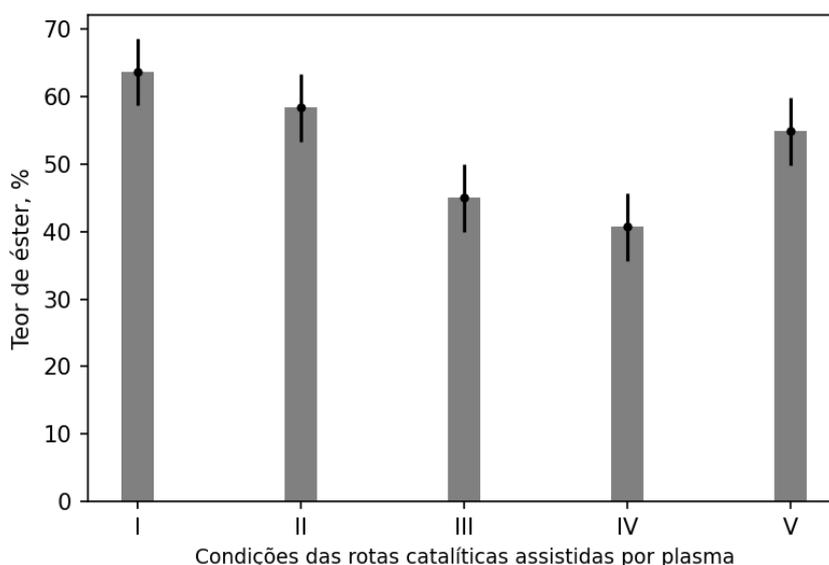
De acordo com Purwanto *et al.* (2020), os elétrons de alta energia gerados com o plasma colidem com as moléculas reagentes e quebram os pares de elétrons das ligações O–C insaturadas no triglicerídeo, formando carbonilas carbonatadas (Equação 28). O carbono carbonil das moléculas de triglicerídeos excitadas torna-se tão fraco que pode reagir prontamente com um ânion metóxido (PURWANTO *et al.*, 2020). O ânion metóxido reagirá com a molécula de triglicerídeo para formar o éster metílico (biodiesel) e o glicerol. Dae-Won Lee *et al.* (2009) e Saksono *et al.* (2019) sugerem que o mecanismo da reação entre o ânion metóxido e o triglicerídeo pode ocorrer em três etapas, conforme mostrando nas Equações 29, 30 e 31. A primeira etapa consiste em um ataque nucleofílico do alcóxido, produzindo um intermediário tetraédrico. Na segunda etapa ocorre a formação de éster alquílico e diglicerídeo aniônico. Na terceira etapa, a espécie de oxigênio com carga parcial negativa (δ^-) interage com um cátion

H⁺. Nessa etapa acontece a regeneração das espécies ativas que irão reagir com a segunda molécula do outro álcool, seguida da recuperação do catalisador básico (SAKSONO *et al.*, 2019).



Com a máxima tensão aplicada no plasma se obtém as maiores conversões de éster, porém, também é nessa condição que se tem as maiores potências aplicadas no plasma, e assim, os maiores gastos energéticos. Com o intuito de se obter uma condição otimizada de produção de biodiesel com menores gastos energéticos, foram realizados testes com diferentes teores de catalisador (0,1%, 0,2%, e 0,5% de NaOCH_3) associado à menor tensão aplicada no plasma (3,1 kV). A Figura 20 apresenta os resultados obtidos de teores de éster para cinco condições testadas com óleo de soja.

Figura 20 – Teor de éster obtido nas reações de transesterificação de óleo de soja para as cinco condições analisadas, sendo, o catalisador, a tensão aplicada no plasma e o tempo de reação em cada condição, respectivamente: I - NaOCH_3 0,1%, 15,6 kV e 30 min; II - NaOCH_3 0,1%, 15,6 kV e 19 min; III - NaOCH_3 0,1%, 3,1 kV e 30 min; IV - NaOCH_3 0,2%, 3,1 kV e 30 min; V - NaOCH_3 0,5%, 3,1 kV e 30 min.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Pode-se observar que a reação não foi sensível com a alteração nos teores mássicos de 0,1 para 0,2 % de NaOCH_3 (condições III e IV), obtendo-se valores muito próximos quando se considera a faixa de tolerância de erro de $\pm 5\%$. Por outro lado, aumentando o teor de catalisador para 0,5% (condição V) se obtém 54,9% de teor de éster. Esse resultado mostra que o teor de catalisador é um fator sensível na conversão do biodiesel, conforme observado também por Sarah Wu *et al.* (2019). Sarah Wu *et al.* (2019) testaram cinco diferentes teores de catalisador NaOH para a reação de transesterificação de óleo de soja em reator de plasma em meio líquido. Os autores mostraram que a máxima conversão foi obtida com o teor mássico de 0,6% de catalisador NaOH, obtendo 99,5% de biodiesel. Com teores mássicos maiores (0,8%, 1% e 1,2%), os resultados de (WU, Sarah *et al.*, 2019) indicaram que as conversões

foram diminuindo quase de forma linear, chegando em 86% de conversão com 1,2% em massa de catalisador. Altos teores de catalisador básico podem favorecer reações indesejáveis como a reação de hidrólise e saponificação, diminuindo o teor de esteres (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; WU, Sarah *et al.*, 2019).

Outros trabalhos, sem plasma, também já investigaram o efeito da concentração do catalisador na reação de transesterificação. Para se obter altas conversões de biodiesel em reatores convencionais com teores baixos de catalisadores (entre 0,4% e 2%) é preciso ou trabalhar com altas razões molares de metanol e óleo ou em tempos e temperaturas maiores (WU, Sarah *et al.*, 2019). Zakaria e Harvey (2012) obtiveram 88,8% de biodiesel utilizando apenas 0,1% de NaOH, porém, com razão molar metanol e óleo de 475:1. Giovanilton F Silva *et al.* (2011) obtiveram 95% de biodiesel com razão molar metanol óleo 9:1, 1,3% de teor mássico do catalisador NaOH, 40 °C e 80 min de reação.

Segundo Martinez-Guerra e Gude (2017), para minimizar os impactos ambientais da produção de biodiesel é preciso uma condição otimizada, onde se obtém altas conversões de biodiesel, com geração mínima de resíduos e de consumo de energia. Além disso, a rota otimizada deve apresentar viabilidade econômica (MARTINEZ-GUERRA; GUDE, 2017). Entre as cinco condições analisadas (Tabela 8), a condição V (3,1kV de tensão aplicada, 30 min de reação e 0,5% de NaOCH₃) se mostrou a mais otimizada. A condição V apresentou teor de éster muito próximo dos valores obtidos nas condições com 15,6 kV de tensão aplicada no plasma, mas por outro lado, gastando menos energia por atuar com 3,1 kV de tensão aplicada no plasma. Esse resultado nos mostra que o caminho para se obter altas conversões de biodiesel e baixo gasto energético é trabalhar com baixas tensões aplicadas no plasma com uma concentração otimizada de catalisador e um tempo de reação ideal. Esses resultados serão discutidos de forma mais aprofundada com os indicadores de sustentabilidade na próxima seção.

4.4 INDICADORES

Indicadores são ferramentas que podem ser utilizadas para indicar e comparar a sustentabilidade de um determinado processo. A seguir serão apresentados os resultados obtidos com o estudo de indicadores para a análise da sustentabilidade na produção de biodiesel, conforme fluxograma da Figura 6.

4.4.1 Objetivo dos indicadores de sustentabilidade

Nesse trabalho, indicadores de sustentabilidade foram utilizados para comparar diferentes condições da rota catalítica básica assistida por plasma com o objetivo de identificar qual a rota potencialmente mais sustentável. Além disso, foram utilizados

indicadores para comparar as rotas desenvolvidas nesse trabalho com outras rotas de transesterificação com catalisadores básicos.

4.4.2 Limite do sistema analisado

Sendo que o objetivo desse trabalho é comparar diferentes rotas para a reação de transesterificação e não de todo o processo de produção do biodiesel, apenas a etapa de conversão de óleo em biodiesel e a purificação do biodiesel foram analisadas. Não foram analisadas as etapas anteriores e posteriores à etapa de transesterificação de óleos e purificação do biodiesel, como por exemplo, a etapa de produção das matérias-primas.

4.4.3 Indicadores utilizados para análise da sustentabilidade na produção do biodiesel

Após o estudo aprofundado dos artigos selecionados (Tabela A.01, Apêndice A), foram listados os principais indicadores nas dimensões sociais, ambientais e econômicas relacionados com a produção de biodiesel, e conseqüentemente, com potencial para ser utilizado nesse trabalho. As Tabelas 14, 15 e 16 apresentam os indicadores retirados dos trabalhos apresentados na Tabela A.01. Os indicadores foram categorizados para facilitar na análise de indicadores semelhantes, com nomes diferentes, porém, com os mesmos objetivos.

Tabela 14 – Indicadores de sustentabilidade na dimensão social, retirados dos trabalhos apresentados na Tabela A.01 (Apêndice A).

n	Indicador	Classificação	Referências
1	Preço e oferta da cesta básica nacional	Conflito setor alimentício	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
2	Produção de Biodiesel <i>versus</i> produção de alimentos	Conflito setor alimentício	Santana <i>et al.</i> (2017) e Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
3	Segurança alimentar	Conflito setor alimentício	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019) e Cerri <i>et al.</i> (2017)
4	Mudança na mortalidade e doenças atribuídas à fumaças em ambientes fechados	Saúde pública	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
5	Incidência de acidentes, doenças e mortes em ambientes de trabalho	Saúde pública	Hayashi <i>et al.</i> (2014) e Interlenghi <i>et al.</i> (2017)
6	Potencial de risco químico	Saúde Pública	Mata <i>et al.</i> (2011)
7	Uso de produtos químicos	Saúde pública	Mata <i>et al.</i> (2011)

Continua na próxima página

Tabela 14 – Continuação da tabela

n	Indicador	Classificação	Referências
8	Utilização de pesticidas	Saúde pública	Hirakuri <i>et al.</i> (2014)
9	Contribuição para o desenvolvimento regional	Desenvolvimento comunidades	Cerri <i>et al.</i> (2017)
10	Incentivo a agricultura familiar	Desenvolvimento comunidades	Santana <i>et al.</i> (2017)
11	Mudança na renda	Desenvolvimento comunidades	Hayashi <i>et al.</i> (2014) e Interlenghi <i>et al.</i> (2017) Hayashi <i>et al.</i> (2014), Othman <i>et al.</i> (2010), Cerri <i>et al.</i> (2017), Mata <i>et al.</i> (2011) e Musango <i>et al.</i> (2011)
12	Criação de emprego e renda	Desenvolvimento comunidades	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
13	Impactos na comunidade	Desenvolvimento comunidades	Souza <i>et al.</i> (2012)
14	Indicadores de desempenho da sociedade	Desenvolvimento comunidades	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
15	Bioenergia usada para expandir o acesso a serviços modernos de energia	Desenvolvimento comunidades	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019) e Hirakuri <i>et al.</i> (2014)
16	Condições de trabalho e direitos dos trabalhadores	Igualdade social	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
17	Acessibilidade cultural e respeito pelas minorias	Igualdade social	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
18	Indicadores de desempenho em direitos humanos	Igualdade social	Souza <i>et al.</i> (2012)
19	Mudanças no tempo não remunerado gasto por mulheres e crianças coletando biomassa	Igualdade social	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
20	Práticas trabalhistas e indicadores de desempenho do trabalho decente	Igualdade social	Souza <i>et al.</i> (2012) e Interlenghi <i>et al.</i> (2017)
21	Alocação e posse de terra para nova produção	Impacto na agricultura	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
22	Agricultura, diversidade de culturas e desenvolvimento rural	Impacto na agricultura	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)

Continua na próxima página

Tabela 14 – Continuação da tabela

n	Indicador	Classificação	Referências
23	Competição por água	Impacto na agricultura	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
24	Manutenção de habitats de culturas alimentares nativas e essenciais	Impacto na agricultura	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Tabela 15 – Indicadores de sustentabilidade na dimensão ambiental, retirados dos trabalhos apresentados na Tabela A.01 (Apêndice A).

n	Indicador	Classificação	Referências
1	Emissões de NOx, HC, CO ₂ e CO	Emissões	Kamil <i>et al.</i> (2020)
2	Emissões de poluentes atmosféricos que não sejam gases de efeito estufa	Emissões	Hayashi <i>et al.</i> (2014) e Chopra <i>et al.</i> (2020)
3	Ciclo de vida de gases de efeito estufa	Emissões	Hayashi <i>et al.</i> (2014), Mata <i>et al.</i> (2013), Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019) e Martinez-Guerra e Gude (2017)
4	Mudanças no estoque de carbono	Emissões	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019) e Musango <i>et al.</i> (2011)
5	Aquecimento global (ou pegada de carbono)	Emissões	Torres <i>et al.</i> (2013), Souza <i>et al.</i> (2012), Chopra <i>et al.</i> (2020), Interlenghi <i>et al.</i> (2017), Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019) e Musango <i>et al.</i> (2011)
6	Destruição da camada de ozônio	Emissões	Torres <i>et al.</i> (2013) e Sajid <i>et al.</i> (2016)
7	Radiação ionizante	Emissões	Sajid <i>et al.</i> (2016)
8	Energia não renovável	Energia	Torres <i>et al.</i> (2013) e Sajid <i>et al.</i> (2016)
9	Uso de energia	Energia	Musango <i>et al.</i> (2011)
10	Eficiência energética	Energia	Santana <i>et al.</i> (2017)
11	Subprodutos do biodiesel	Energia	Musango <i>et al.</i> (2011)

Continua na próxima página

Tabela 15 – Continuação da tabela

n	Indicador	Classificação	Referências
12	Uso da água	Exploração re- cursos naturais	Santana <i>et al.</i> (2017), Inter- lenghi <i>et al.</i> (2017), Navarro- Pineda <i>et al.</i> (2019) e Cerri <i>et al.</i> (2017)
13	Extração mineral	Exploração re- cursos naturais	Torres <i>et al.</i> (2013) e Sajid <i>et al.</i> (2016)
14	Ocupação do solo	Exploração re- cursos naturais	Torres <i>et al.</i> (2013), Sajid <i>et al.</i> (2016), Interlenghi <i>et al.</i> (2017), Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019), Cerri <i>et al.</i> (2017), Musango <i>et al.</i> (2011) e Martinez-Guerra e Gude (2017)
15	Desmatamento	Exploração re- cursos naturais	Hayashi <i>et al.</i> (2014) e Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
16	Intensidade de materiais	Exploração re- cursos naturais	Mata <i>et al.</i> (2011) e Musango <i>et al.</i> (2011)
17	Produtividade em massa	Exploração re- cursos naturais	Interlenghi <i>et al.</i> (2017) e Martinez-Guerra e Gude (2017)
18	Parâmetro de impacto ambiental do solvente e catalisador	Exploração re- cursos naturais	Martinez-Guerra e Gude (2017)
19	Esgotamento de recursos	Exploração re- cursos naturais	Chopra <i>et al.</i> (2020)
20	Ocupação de terras aráveis para cultivo de culturas energéticas	Exploração re- cursos naturais	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
21	Potencial para expansão de terras agrícolas	Exploração re- cursos naturais	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
22	Impacto ambiental total	Meio ambiente	Sajid <i>et al.</i> (2016)
23	Risco ambiental potencial	Meio ambiente	
24	Preservação de biosferas com alto valor natural	Meio ambiente	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
25	Diversidade biológica e paisagem	Meio ambiente	Hayashi <i>et al.</i> (2014) e Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)

Continua na próxima página

Tabela 15 – Continuação da tabela

n	Indicador	Classificação	Referências
26	Uso de culturas geneticamente modificadas	Meio ambiente	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
27	Qualidade da água	Poluição	Hayashi <i>et al.</i> (2014) e Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
28	Poluição da água, ar e solo	Poluição	Cerri <i>et al.</i> (2017)
29	Acidificação terrestre	Poluição	Torres <i>et al.</i> (2013)
30	Ecotoxicidade terrestre	Poluição	Torres <i>et al.</i> (2013), Sajid <i>et al.</i> (2016), Santana <i>et al.</i> (2017) e Souza <i>et al.</i> (2012)
31	Ecotoxicidade aquática	Poluição	Torres <i>et al.</i> (2013) e Sajid <i>et al.</i> (2016)
32	Eutrofização	Poluição	Torres <i>et al.</i> (2013), Souza <i>et al.</i> (2012) e Chopra <i>et al.</i> (2020)
33	Acidificação aquática	Poluição	Torres <i>et al.</i> (2013), Sajid <i>et al.</i> (2016), Souza <i>et al.</i> (2012) e Chopra <i>et al.</i> (2020)
34	Qualidade do solo	Poluição	Hayashi <i>et al.</i> (2014), Hirakuri <i>et al.</i> (2014), Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019) e Cerri <i>et al.</i> (2017)
35	Uso de fertilizantes (N, P, K) e pesticidas	Poluição	Hirakuri <i>et al.</i> (2014) e Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
36	Resíduos e coprodutos	Poluição	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
37	Fator ambiental (E- factor)	Poluição	Martinez-Guerra e Gude (2017) e Mansouri <i>et al.</i> (2013)
38	Risco químico potencial	Poluição	Mata <i>et al.</i> (2011)
39	Toxicidade humana	Seres humanos	Torres <i>et al.</i> (2013), Souza <i>et al.</i> (2012) e Chopra <i>et al.</i> (2020)
40	Carcinógenos	Seres humanos	Sajid <i>et al.</i> (2016)
41	Materiais respiratórios orgânicos	Seres humanos	Torres <i>et al.</i> (2013)
42	Materiais respiratórios inorgânicos	Seres humanos	Torres <i>et al.</i> (2013) e Sajid <i>et al.</i> (2016)

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Tabela 16 – Indicadores de sustentabilidade na dimensão econômica, retirados dos trabalhos apresentados na Tabela A.01 (Apêndice A).

n	Indicador	Classificação	Referências
1	Eficiência energética do ciclo de vida	Energia	Mata <i>et al.</i> (2013, 2011)
2	Balanço energético líquido	Energia	Hayashi <i>et al.</i> (2014), Gargalo <i>et al.</i> (2015), Mayer <i>et al.</i> (2020) e Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2017)
3	Relação de energia líquida	Energia	Gargalo <i>et al.</i> (2015) e Mayer <i>et al.</i> (2020)
4	Fator de energia	Energia	Interlenghi <i>et al.</i> (2017)
5	Diversidade de energia	Energia	Hayashi <i>et al.</i> (2014) e Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2017)
6	Proporção de energia fóssil	Energia	Mata <i>et al.</i> (2011) e Musango <i>et al.</i> (2011)
7	Potencial de energia de combustão	Energia	Interlenghi <i>et al.</i> (2017)
8	Intensidade de energia	Energia	Interlenghi <i>et al.</i> (2017)
9	Mudança no consumo de combustível fóssil e biomassa tradicional	Energia	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
10	Treinamento e requalificação da força de trabalho	Custos de operação	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
11	Remuneração decente dos trabalhadores na cadeia de fornecimento de biocombustíveis	Custos de operação	Hirakuri <i>et al.</i> (2014) e Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
12	Custos de capital e de fabricação	Custos de operação	Torres <i>et al.</i> (2013)
13	Custos de produção de biodiesel	Custos de operação	Santana <i>et al.</i> (2017)
14	Produção de grãos	Custos de operação	Hirakuri <i>et al.</i> (2014)
15	Relação de custo de matéria-prima	Custos de operação	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
16	Margem bruta modificada	Custos de operação	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)

Continua na próxima página

Tabela 16 – Continuação da tabela

n	Indicador	Classificação	Referências
17	Investimento de capital do projeto	Investimentos	Kamil <i>et al.</i> (2020)
18	Fluxo de caixa líquido gerado	Operação	Cerri <i>et al.</i> (2017), Mata <i>et al.</i> (2011) e Musango <i>et al.</i> (2011)
19	Produtividade Infraestrutura e logística	Operação	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
20	para distribuição de bioenergia	Operação	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
21	Capacidade e flexibilidade de uso da bioenergia	Operação	Hayashi <i>et al.</i> (2014) e Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2017)
22	Desempenho econômico geral da biorrefinaria	Operação	Othman <i>et al.</i> (2010)
23	Produção de biodiesel	Operação	Musango <i>et al.</i> (2011)
24	Valor agregado bruto	Retornos de investimento	Hayashi <i>et al.</i> (2014)
25	Retorno de investimento	Retornos de investimento	Souza <i>et al.</i> (2012)
26	Análise de lucratividade	Retornos de investimento	Torres <i>et al.</i> (2013)
27	Valor presente líquido	Retornos de investimento	Souza <i>et al.</i> (2012), Gargalo <i>et al.</i> (2015) e Cerri <i>et al.</i> (2017)
28	Taxa interna de retorno	Retornos de investimento	Souza <i>et al.</i> (2012)
29	Equilíbrio entre custo de produção de biocombustíveis e preços de mercado	Valores de mercado	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
30	Preços agrícolas	Valores de mercado	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
31	Preços de alimentos, combustíveis e terras	Valores de mercado	Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)
32	Incentivos do governo	Valores de mercado	Santana <i>et al.</i> (2017)

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

4.4.4 Indicadores de sustentabilidade priorizados

Após a análise dos indicadores apresentados nas Tabelas 14, 15 e 16, alguns indicadores foram selecionados por apresentarem similaridade com o objetivo e o limite de sistema definido para esse trabalho. Por exemplo, indicadores que tratavam da parte agrícola e/ou cultivo da matéria-prima foram descartados, por não ser uma etapa da produção do biodiesel que foi analisada nesse trabalho. A Tabela 17 apresenta os indicadores que foram priorizados para estudo. Os indicadores priorizados foram analisados quanto às informações que proporcionam, racional de cálculo e dados que requerem.

Tabela 17 – Indicadores priorizados para estudo aprofundado.

n	Indicador	Dados	Objetivo do indicador
1	Potencial de risco químico	Massa de solventes, catalisadores e reagentes usados	Mensurar o potencial de risco químico por meio das quantidades de produtos químicos usados na produção de biodiesel
2	Parâmetro de impacto ambiental de solventes e catalisadores	Massa de solventes, catalisadores e reagentes usados; massa de produto gerado	Mensurar o impacto ambiental gerado a partir de solventes e catalisadores na produção de biodiesel
3	Intensidade e produtividade em massa	Massa de solventes, catalisadores e reagentes usados; massa de produto gerado	Mensurar a quantidade de massa total usada no processo de produção de biodiesel
4	Fator ambiental	Massa total de resíduos gerados; massa de produto gerado	Mensurar a quantidade de resíduos gerados na produção de biodiesel
5	Subprodutos do biodiesel	Quantidade de glicerol gerado; massa de produto gerado	Mensurar a quantidade de glicerol gerado na produção de biodiesel
6	Intensidade energética	Energia gerada com o biodiesel; energia total consumida no processo	Relacionar a quantidade de energia consumida e a quantidade de energia gerada na queima dos principais produtos gerados na produção de biodiesel

Continua na próxima página

Tabela 17 – Continuação da tabela

n	Indicador	Dados	Objetivo do indicador
7	Eficiência energética	Energia gerada com o biodiesel; energia total consumida no processo	Relacionar entre o total de energia gerada com o biodiesel e subprodutos e o total de energia consumida para obter biodiesel, por meio da razão entre esses valores
8	Razão de energia	Energia gerada com o biodiesel; energia total consumida no processo	Relacionar entre o total de energia gerada com o biodiesel e subprodutos e o total de energia consumida para obter biodiesel, por meio da razão entre esses valores
9	Balço de energia líquida	Energia gerada com o biodiesel; energia total consumida no processo	Relacionar entre o total de energia gerada com o biodiesel e subprodutos e o total de energia consumida para obter biodiesel, por meio da diferença entre esses valores
10	Uso de energia	Energia total consumida no processo	Mensurar a quantidade de energia consumida por massa de biodiesel produzido
11	Fator de energia	Energia total consumida no processo; massa de biodiesel produzido	Mensurar a quantidade de energia consumida por massa de biodiesel produzido
12	Investimento de capital do projeto	Custos com equipamentos; custos diversos de infraestrutura	Mensurar os valores de investimento de capital para uma determinada massa de biodiesel produzido
13	Custos de matéria-prima	Custos com matérias-primas	Mensurar os custos com matéria-prima por uma determinada massa de biodiesel produzido
14	Custos de produção de biodiesel	Custos gerais envolvendo a produção de biodiesel	Mensurar os diversos custos na produção de biodiesel

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

É comum separar os indicadores dependendo das dimensões que abrangem (social, econômica e ambiental). Porém, notou-se uma dificuldade de definir limites para cada dimensão, afinal, um indicador que apresenta dados econômicos pode refletir impactos sociais e ambientais também. Nesse trabalho, decidiu-se selecionar e agregar os indicadores a partir dos dados que era requeridos para cada indicador, separando em indicadores com dados de massa, indicadores com dados de energia e indicadores com dados econômicos.

Os indicadores 1 até 5 da Tabela 17 se referem aos indicadores com dados de massa. Todos os indicadores com dados de massa proporcionam informações em relação à eficiência do processo, ou seja, a eficiência no uso dos recursos para a produção de biodiesel. Com os indicadores 1, 2 e 3 é possível mensurar os riscos associados ao uso de produtos químicos no processo de produção de biodiesel. Sendo que, quanto maior a quantidade de produtos químicos para a produção de biodiesel, maior o risco de impactos ao meio ambiente e à saúde humana devido à toxicidade desses produtos. O indicador 4 relaciona a quantidade de resíduos gerados para a produção de biodiesel, sendo que quanto maior a geração de resíduos, maiores os impactos negativos que podem ser causados no meio ambiente. O indicador 5 relaciona a quantidade de glicerol gerado na produção de biodiesel. Quanto maior a geração de glicerol maiores os impactos relacionados à purificação do glicerol, como gastos de água, energia e uso de solventes.

Os indicadores 6 ao 11 da Tabela 17 são indicadores com dados de energia. Todos os indicadores com dados de energia proporcionam informações com relação ao gasto energético da planta para produção de biodiesel, sendo possível analisar a eficiência energética de determinada rota de produção. Os indicadores 6, 7 e 8 são baseados na razão da energia total consumida no processo de produção do biodiesel e a energia total gerada com o biodiesel e seus sub-produtos. O indicador 9 também relaciona a energia consumida com a energia gerada na produção de biodiesel, porém, relaciona esses valores por meio da diferença entre eles. Os indicadores 10 e 11 relacionam a quantidade de energia consumida na produção de biodiesel por massa de biodiesel.

Os indicadores 12, 13 e 14 são indicadores com dados econômicos. Os indicadores com dados econômicos proporcionam informações referente ao uso eficiente dos recursos. O indicador 12 proporciona o valor investido em uma determinada planta para produzir uma determinada massa de biodiesel (conforme capacidade da planta). Já os indicadores 13 e 14 apresentam informações relacionados aos custos na produção de biodiesel. O indicador 13 apresenta apenas informações relacionadas aos custos de matérias-primas, enquanto que o indicador 14 apresenta, além dos custos de matérias-primas, custos com mão de obra e despesas gerais. Conforme Santana *et al.* (2017) e Kamil *et al.* (2020), os custos com matéria-prima são responsáveis pela

maior parcela dos custos de produção do biodiesel.

4.4.5 Indicadores selecionados

É muito comum se deparar com a dificuldade de se obter dados suficientes para o cálculo de determinados indicadores, sendo necessário realizar suposições e aproximações. Dependendo das suposições e aproximações assumidas, o indicador pode perder valor e não proporcionar uma informação relevante (MATA *et al.*, 2011). Sendo assim, desses indicadores priorizados, alguns não foram selecionados para o presente trabalho, pois não haveria informações suficiente para o cálculo dos indicadores. Além disso, pode-se observar que diferentes indicadores são utilizados com objetivos semelhantes. Em geral, não é aconselhável escolher indicadores que se sobrepõem ou sejam duplicados e, portanto, redundantes (MATA *et al.*, 2011). Sendo assim, dentre 14 indicadores apenas 6 foram selecionados para serem utilizados na comparação de diferentes rotas de transesterificação com catálise homogênea básica. Serão comparadas as condições apresentadas na Tabela 8 na rota catalítica assistida por plasma. Essas rotas também serão comparadas com outros trabalhos de produção de biodiesel por meio de outras rotas, sem plasma.

4.4.5.1 Indicadores com dados de massa

Dentre os indicadores com dados de massa, foram selecionados os indicadores de Produtividade em Massa (PM), Teor de Resíduos (TR) e Teor de Glicerol (TG), calculados conforme equações 21, 22 e 23, respectivamente. O indicador PM apresenta uma razão mássica de biodiesel produzido por um valor total de produtos químicos utilizados. Os produtos químicos considerados para o cálculo do indicador PM inclui os produtos da reação de transesterificação, como os reagentes e catalisador, e os produtos químicos utilizados na etapa de purificação, como ácidos ou bases. O indicador TR considera todos os resíduos gerados na produção de biodiesel, incluindo as águas residuais geradas na etapa de purificação. O indicador TG foi adaptado dos indicadores encontrados na literatura como subprodutos do biodiesel, sendo que nesse trabalho será considerado apenas a geração de glicerol na produção de biodiesel.

A Tabela 18 apresenta os dados de massa utilizados para o cálculo dos indicadores PM, TR e TG para as rotas analisadas nesse trabalho e definidas na Tabela 8. A Figura 21 apresenta os valores obtidos para os indicadores PM, TR e TG. A Tabela 19 apresenta os dados encontrados na literatura e os respectivos valores de PM, TR e TG.

Pode-se observar com a Figura 21 que as cinco rotas analisadas apresentaram pouca diferença em relação ao indicador PM, apenas a condição IV (NaOCH_3 0,2%, 3,1 kV e 30 min) apresentou um valor um pouco menor devido à sua baixa conversão e produção de biodiesel. O resultado da condição V (NaOCH_3 0,5%, 3,1 kV e 30 min)

Tabela 18 – Dados de massa utilizados nos indicadores PM, TR e TG, para as rotas de transesterificação de óleo de soja em rotas assistidas por plasma à temperatura ambiente e pressão atmosférica, conforme condições apresentadas na Tabela 8.

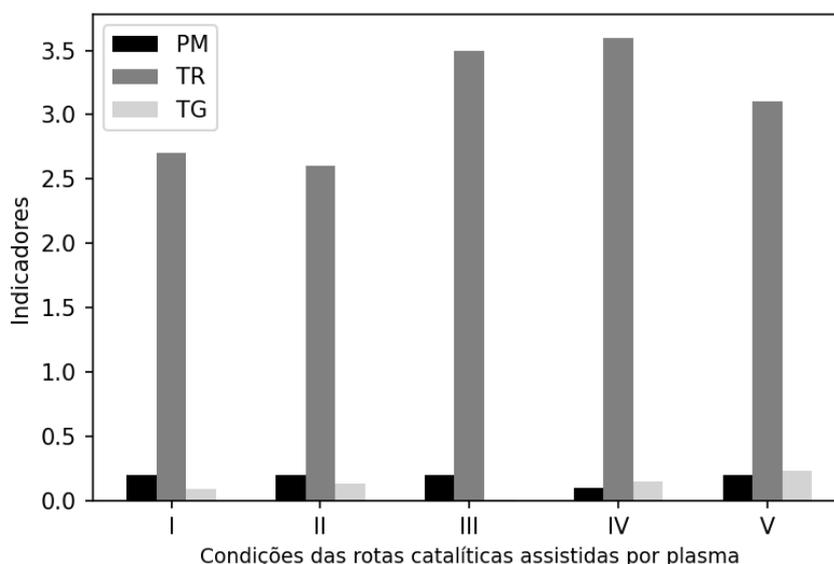
Condição	I - NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV, 30 min	II - NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV, 19 min	III - NaOCH ₃ 0,1%, 3,1 kV, 30 min	IV - NaOCH ₃ 0,2%, 3,1 kV, 30 min	V - NaOCH ₃ 0,5%, 3,1 kV, 30 min
Óleo de soja (x10 ⁻³ kg)	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
Metanol (x10 ⁻³ kg)	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
NaOCH ₃ (x10 ⁻³ kg)	0,0038	0,0038	0,0038	0,0114	0,0341
Água (x10 ⁻³ kg)	5	5	5	5	5
HCl (x10 ⁻³ kg)	0,0024	0,0024	0,0024	0,0047	0,0118
Resíduos (x10 ⁻³ kg)	5,4	5,1	5,1	4,5	5,2
Glicerol (x10 ⁻³ kg)	0,179	0,255	0,009	0,185	0,390
Biodiesel (x10 ⁻³ kg)	2,00	1,94	1,48	1,25	1,7

mostra que o aumento de catalisador não resultou em um resultado inferior de PM, pois o aumento de catalisador também proporcionou aumento na produção de biodiesel.

Comparando os resultados para o indicador PM com os valores encontrados na literatura, nota-se que se encontram na mesma ordem de grandeza. Sendo que, os valores de PM encontrados na literatura são maiores que os encontrados para as condições I a V desse trabalho. Deve-se destacar que os dados utilizados nesse trabalho são em escalas laboratoriais e os dados encontrados na literatura são em escalas de planta piloto, semi-industrial e industrial, onde, normalmente, o processo já se encontra mais otimizado que em escala laboratorial. Além disso, o objetivo desse trabalho é apontar quais fatores na produção de biodiesel por plasma influenciam para se obter uma rota otimizada, sendo que estudos futuros precisam ser realizados para aumentar o teor de éster encontrado por essas rotas. Com maiores teores de éster no produto final, espera-se maiores valores de PM.

Quanto maior o valor de PM, melhor será a eficiência do processo e menor será o impacto negativo da rota. Alguns dos produtos químicos utilizados nas rotas de produção de biodiesel apresentam determinados níveis de toxicidade para o meio ambiente e seres humanos. O metanol, por exemplo, é uma substância bastante tóxica,

Figura 21 – Indicadores PM, TR e TG calculados para as condições analisadas nesse trabalho (Tabela 8) para a rota catalítica assistida por plasma para produção de biodiesel.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

podendo causar cegueira e até levar a morte dependendo da quantidade ingerida. Além disso, a produção de metanol envolve a emissão de grande quantidade de CO_2 , em torno de 1,83 kg CO_2 por kg de metanol produzido (CHOPRA *et al.*, 2020).

Quanto ao indicador TR, pode-se observar que as condições III, IV e V apresentaram os maiores valores. Com os resultados da Tabela 18, pode-se observar que os maiores valores de TR nas condições III, IV e V são devido aos menores valores de biodiesel e não porque ocorreu de fato um aumento na geração de resíduos. Olhando o valores absolutos de resíduos gerados (Tabela 18), é possível observar que o aumento de teor de catalisador, no caso das condições IV e V, não resulta em um aumento na geração de resíduos.

Os valores de TR encontrado para todas as condições testadas nesse trabalho se encontram acima dos valores encontrados na literatura. O principal fator que influenciou nos altos valores obtidos para TR foi a quantidade utilizada de água na etapa de purificação. Vários estudos e avanços vem sendo desenvolvidos para diminuir a quantidade de água utilizada na etapa de purificação do biodiesel, pois uma enorme quantidade de efluente contaminado é gerado (AHMAD *et al.*, 2021). O processo de lavagem precisa ser otimizado, porém, essa otimização se torna difícil em escala laboratorial.

Em relação ao indicador TG, pode-se observar que o aumento de catalisador favoreceu ao aumento de glicerol, proporcionando aumento no indicador TG, mesmo no caso da condição V, em que apresentou uma alta conversão de biodiesel. Compa-

Tabela 19 – Dados de massa utilizados e indicadores PM, TR e TG obtidos para diferentes rotas de produção de biodiesel.

Referência	Farid <i>et al.</i> (2020)	Farid <i>et al.</i> (2020)	Levendosk (2015)	Mourad (2008)	Marchetti (2011)
Nível tecnológico	Semi-industrial	Semi-industrial	Planta piloto	Industrial	Industrial
Tipo de reator	Convencional	Convencional	Convencional	Convencional	Convencional
Óleo, massa (kg)	Residual, 91,77	Palma, 91,77	Soja, 918	Soja, 1080	Soja, 19000
Álcool, massa (kg)	Metanol, 15,84	Metanol, 15,84	Etanol, 292,88	Metanol, 140	Metanol, 4750
Catalisador, massa (kg)	KOH, 1,4	KOH, 1,4	KOH, 10,8	NaOCH ₃ , 16,5	NaOCH ₃ , 400
Solvente, massa(kg)	Água, 30	Água, 30	Água	Água, 490	
Ácido, massa (kg)	-	-	HCl, -	-	-
Resíduos (kg)	40,79	32,7	-	590	-
Glicerol (kg)	23,97	22,01	94,97	113	2510
Biodiesel (kg)	74,25	85,5	947,34	1000	18879
INDICADORES					
PM	0,5	0,6	0,8	0,6	0,8
TR	0,5	0,4	-	0,6	-
TG	0,32	0,26	0,1	0,11	0,13

rando as condições I e II, é possível observar que quanto maior o tempo de reação no plasma, também maior é o valor de TG. O glicerol é um produto importante na indústria farmacêutica e de cosméticos, não sendo considerado um resíduo e sim um coproduto na reação de transesterificação (CHOPRA *et al.*, 2020). Porém, a sua geração em excesso pode dificultar o processo de purificação do biodiesel. Além disso, o glicerol também precisa passar por etapas de purificação para ser reutilizado, aumentando a geração de resíduos gerados (NAVARRO-PINEDA *et al.*, 2019). Sendo assim, um processo eficiente visa a máxima geração de biodiesel com a mínima geração de glicerol. Pode-se observar que os valores de TG encontrados para as cinco condições analisadas nesse trabalho se encontram na mesma ordem de grandeza que os trabalhos da Tabela 19.

4.4.5.2 Indicadores com dados de energia

Foram selecionados os indicadores de Razão de Energia (RE) e Fator de Energia (FE), calculados conforme equações 24 e 25, respectivamente. Para os cálculos dos indicadores RE e FE foram utilizados dados de energia gerada na produção de biodiesel, incluindo a energia gerada com a glicerina e os resíduos gerados, e dados da energia que foi consumida para a produção de biodiesel. Para se obter os dados de energia gerada e consumida multiplicou-se os dados de massa por valores equivalentes de energia, conforme metodologia encontrada nos trabalhos de Farid *et al.* (2020) e Tian *et al.* (2021). Os valores de equivalentes de energia utilizados estão apresentados na Tabela 20 e foram determinados baseados nos trabalhos de Eshton *et al.* (2013), Chopra *et al.* (2020), Farid *et al.* (2020), Mourad (2008) e Mohammad shirazi *et al.* (2014).

Tabela 20 – Componentes utilizados para a análise dos indicadores RE e FE e seus respectivos equivalentes de energia por unidade de massa ou volume.

Componente	Teor energético
Metanol	33,67 MJ/kg
Óleo de soja	25 MJ/kg
NaOCH ₃	29,53 MJ/kg
Água	0,01 MJ/L
Biodiesel	37,25 MJ/L
Glicerol	5,5 MJ/kg

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

A Tabela 21 apresenta os dados de energia utilizados e os valores calculados para os indicadores RE e FE para as rotas analisadas nesse trabalho, conforme condições apresentadas na Tabela 8. Com a Tabela 21, pode-se observar que o óleo de soja representa a principal fonte de energia fornecida ao processo, seguida do metanol. Já a água e o catalisador são os insumos que menos contribuem para o balanço energético do processo de produção de biodiesel.

A Figura 22 apresenta os indicadores RE e FE obtidos para as condições apresentadas na Tabela 8. Com a Figura 22 é possível observar que as condições III, IV e V apresentaram os maiores valor de RE, o que caracteriza condições mais energeticamente eficientes (FARID *et al.*, 2020). As condições III, IV e V atuaram com a menor tensão aplicada no plasma, de 3,1 kV, o que proporcionou as menores potências transmitidas ao plasma e, conseqüentemente, o menor consumo de energia durante a reação. E isso também resultou em uma drástica diferença nos resultados de FE entre as condições com 15,6 kV de tensão no plasma (I e II) e as condições com 3,1 kV (III, IV e V). Esses resultados evidenciam que uma rota catalítica assistida por plasma otimizada depende da tensão aplicada no plasma para garantir a eficiência energética do processo.

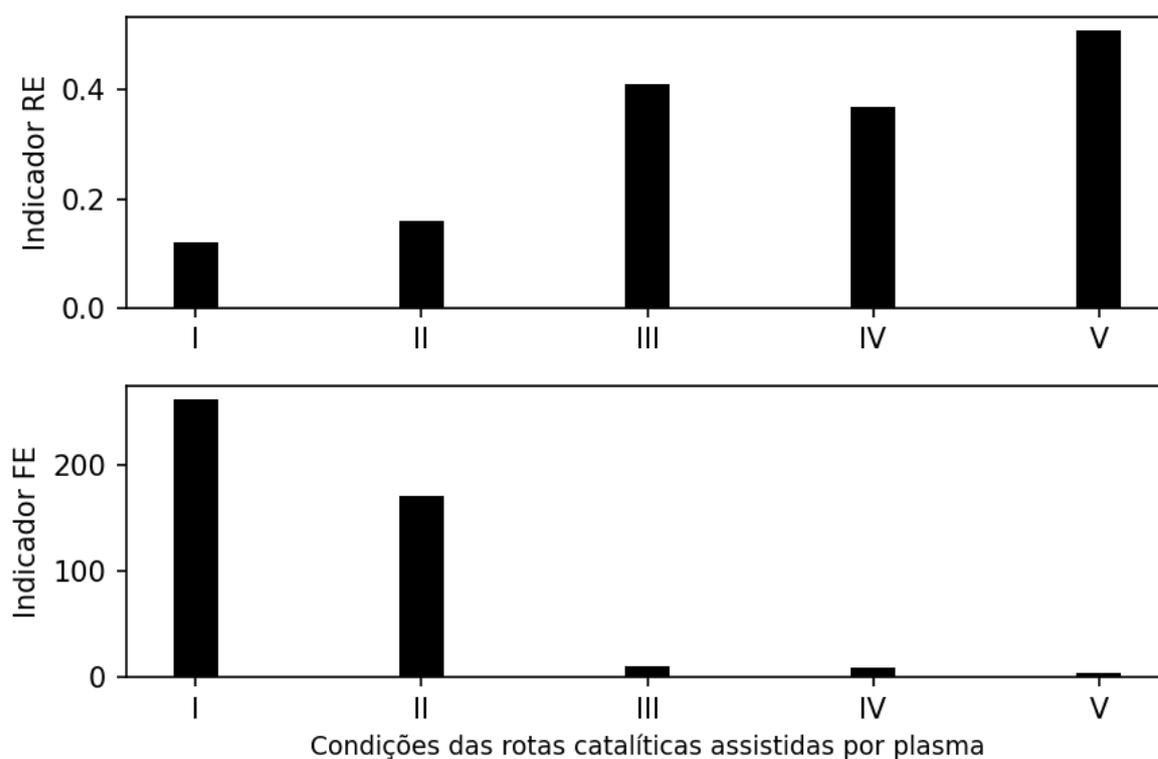
Tabela 21 – Dados de energia utilizados no cálculo dos indicadores RE e FE, para a transesterificação de óleo de soja em rotas assistidas por plasma à temperatura ambiente e pressão atmosférica, nas condições apresentadas na Tabela 8.

Condição	I - NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV, 30 min	II - NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV, 19 min	III - NaOCH ₃ 0,1%, 3,1 kV, 30 min	IV - NaOCH ₃ 0,2%, 3,1 kV, 30 min	V - NaOCH ₃ 0,5%, 3,1 kV, 30 min
ENERGIAS CONSUMIDAS					
Óleo de soja (x10 ³ MJ)	92,37	92,37	92,37	92,37	92,37
Metanol (x10 ³ MJ)	27,32	27,32	27,32	27,32	27,32
NaOCH ₃ (x10 ³ MJ)	0,112	0,112	0,112	0,335	1,005
Água (x10 ³ MJ)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Energia elé- trica (MJ)	0,52	0,33	0,02	0,01	0,01
ENERGIAS GERADAS					
Águas residu- ais (x10 ³ MJ)	0,054	0,051	0,051	0,045	0,052
Glicerol (x10 ³ MJ)	0,98	1,4	0,05	1,02	2,15
Biodiesel (x10 ³ MJ)	74	72	55	47	63

A Tabela 22 apresenta os valores calculados para os indicadores RE e FE com dados encontrados na literatura. Valores de RE acima de 1 são considerados ideais, porém, a maioria dos processos não atende a essa condição teórica (JACOB-LOPES *et al.*, 2020). Com a Tabela 22 é possível observar que apenas o trabalho de Farid *et al.* (2020) apresentou RE acima de 1, sendo esse o único trabalho apresentado na Tabela 22 em escala semi-industrial. O trabalho de Jacob-Lopes *et al.* (2020) apresentou o menor valor de RE, inclusive quando comparado às condições analisadas nesse trabalho e que se encontram em escala laboratorial. Acredita-se que esses resultados se devem à baixa eficiência do processo com microalgas e ao fato de os autores considerarem apenas a energia gerada com o biodiesel. Sendo que os coprodutos e resíduos também apresentam contribuição energética.

Quanto aos valores de FE, pode-se observar grande variação entre os resultados (Tabelas 21 e 22). Quanto maior o valor de FE, maior a quantidade de energia consumida para produzir 1 kg de biodiesel. As condições I e II apresentaram FE na mesma ordem de grandeza dos resultados com microalga de Jacob-Lopes *et al.* (2020), sendo que essas são condições com baixa eficiência energética. As condições III, IV e V apresentaram FE na mesma ordem de grandeza dos trabalhos de Allami e Nayebza-

Figura 22 – Indicadores RE e FE calculados para as condições analisadas nesse trabalho para a rota catalítica assistida por plasma para produção de biodiesel.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

deh (2021) e Tian *et al.* (2021), todos em escala laboratorial. A condição V apresentou FE menor que os valores obtidos em Allami e Nayebzadeh (2021) e Tian *et al.* (2021). Esses resultados de FE mostram que as condições III, IV e V são competitivas, quanto à eficiência energética, quando comparadas com rotas catalíticas básicas com reatores convencionais para a produção de biodiesel.

4.4.5.3 Indicadores com dados econômicos

O indicador de Custos de Matéria-Prima (CMP) foi o único selecionado com dados econômicos. Outros indicadores como Capital Investido do Projeto e Custos na Produção de Biodiesel também seriam interessantes para o objetivo proposto para esse trabalho, de comparação de rotas para produção de biodiesel. Porém, esses indicadores não foram selecionados devido à dificuldade de se obter dados suficientes e de confiança para os cálculos.

Para o cálculo de CMP foram utilizadas as quantidades em massa para produção de 1 kg de biodiesel, nas condições definidas na Tabela 8 e dados de mercado conforme apresentado na Tabela 9. A Tabela 23 apresenta os valores utilizados para o cálculo do indicador CMP. E a Figura 23 apresenta os valores obtidos para o indicador CMP nas condições apresentadas na Tabela 8. A Tabela 24 apresenta os custos com

Tabela 22 – Dados de energia e indicadores RE e FE obtidos para diferentes rotas de produção de biodiesel.

Referência	Farid <i>et al.</i> (2020)	Tian <i>et al.</i> (2021)	Allami e Nayebzadeh (2021)	Jacob-Lopes <i>et al.</i> (2020)
Nível tecnológico	Semi-industrial	Escala laboratorial	Escala laboratorial	Escala laboratorial
Tipo de reator	Convencional	Convencional	Convencional	Convencional
ENERGIAS CONSUMIDAS				
Óleo, energia fornecida (MJ)	Residual, 31	Borra de café, 7981,56	Residual, -	Microalga, -
Álcool, energia fornecida (MJ)	Metanol, 7,07	Metanol, 5569,56	Metanol, -	Metanol, -
Catalisador, energia fornecida (MJ)	KOH, 0,40	NaOH, -	KOH, 0,54	-
Solvente, energia fornecida (MJ)	Água, 0,004	-	-	-
Trabalho humano (MJ)	0,004	-	-	-
Energia elétrica (MJ)	0,014	-	10,62	116,73
Energia térmica (MJ)	-	1478,88	-	-
ENERGIAS GERADAS				
Águas residuais (MJ)	0,004	-	-	-
Sabão (MJ)	5,346	7,56	-	-
Outros resíduos (MJ)	-	9	-	-
Glicerol (MJ)	1,76	708,48	-	-
Biodiesel (MJ)	37,25	9295,92	-	6,63
BODIESEL PRODUZIDO				
Biodiesel (kg)	1	234,8	1,76	1
INDICADORES				
RE	1,15	0,67	-	0,06
FE	0,01	6,34	6,03	116,73

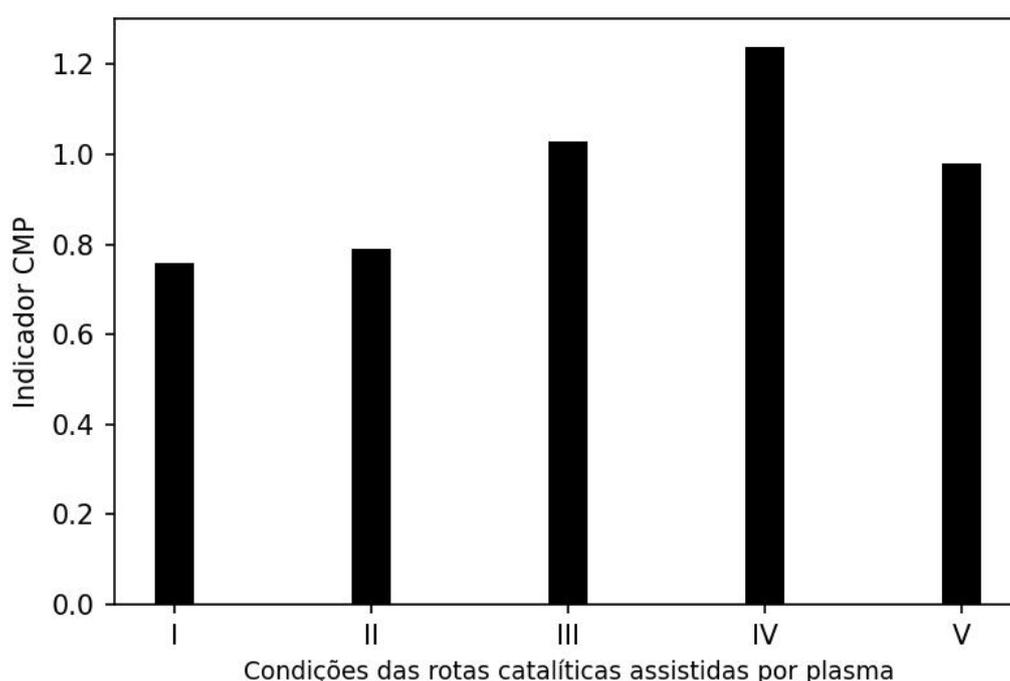
matéria-prima encontrados na literatura.

A condição IV apresentou o maior valor de CMP para produzir 1 kg de biodiesel. Isso ocorreu devido à baixa eficiência dessa rota, com baixa conversão de biodiesel, e requerendo maiores quantidades de insumos para a produção de 1kg de biodiesel. Por outro lado, as condições I e II apresentaram os menores valores de CMP, pois utilizaram os menores teores de catalisador e obtiveram altas conversões de biodiesel. Com a Tabela 23 é possível observar que os reagentes, principalmente o óleo de

Tabela 23 – Dados dos custos das matérias-primas utilizadas para produzir 1 kg de biodiesel, nas condições descritas na Tabela 8 com a rota catalítica assistida por plasma.

Condição	I - NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV, 30 min	II - NaOCH ₃ 0,1%, 15,6 kV, 19 min	III - NaOCH ₃ 0,1%, 3,1 kV, 30 min	IV - NaOCH ₃ 0,2%, 3,1 kV, 30 min	V - NaOCH ₃ 0,5%, 3,1 kV, 30 min
Óleo de soja (\$)	0,60	0,61	0,81	0,95	0,71
Metanol (\$)	0,16	0,16	0,21	0,25	0,19
NaOCH ₃ (\$)	0,008	0,008	0,011	0,038	0,085
Água (\$)	0,0025	0,0026	0,0034	0,0040	0,0030
HCl (\$)	0,00008	0,00008	0,00010	0,0024	0,00044

Figura 23 – Indicador CMP obtido para as condições analisadas nesse trabalho com a rota catalítica assistida por plasma para produção de biodiesel.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

soja, representam os principais custos de matéria-prima. O mesmo se observa em outros trabalhos, conforme apresentado na Tabela 24. Os custos com os insumos como catalisador, água e ácido são bem menores que os custos com os reagentes e, por isso, a condição V mesmo tendo o maior teor de catalisador, não apresentou o maior valor de CMP.

Na Tabela 24 é importante observar que além das diferenças dos processos,

Tabela 24 – Dados dos custos das matérias-primas utilizadas para produzir 1 kg de biodiesel com dados da literatura e os valores obtidos para o indicador CMP.

Referência	Al-Sakkari <i>et al.</i> (2020)	Gholami <i>et al.</i> (2021)	Gholami <i>et al.</i> (2021)	Farid <i>et al.</i> (2020)	Tian <i>et al.</i> (2021)
Nível tecnológico	Simulação	Simulação	Simulação	Semi-industrial	Experimental e simulação
Tipo de reator	Convencional	Ultrassom	Convencional	Convencional	Convencional
País	Egito	Irã	Irã	Malásia	China
Óleo, custo (\$)	Residual, 0,9	Canola, -	Canola, -	Residual, 0,2	Borra de café, 0,0237
Álcool, custo (\$)	Metanol, 0,086	Metanol, -	Metanol, -	Metanol, 0,137	Metanol, 0,001
Catalisador, custo (\$)	KOH, 0,018	NaOH, -	NaOH, -	KOH, 0,006	NaOH, 0,0003
Solvente, custo (\$)	Água, 0,0036	-	-	Água, 0,004	Água, 0,0072
Ácido, custo (\$)	H ₃ PO ₄ , 0,0232	H ₃ PO ₄ , -	H ₃ PO ₄ , -	-	-
INDICADOR					
CMP	1,03	0,86	0,90	0,34	0,03

deve-se levar em consideração que se trata de trabalhos realizados e com custos de matéria-prima em diferentes países, sendo um dos fatores que influenciaram nos menores valores de CMP para Farid *et al.* (2020) e Tian *et al.* (2021). Além disso, o trabalho de Farid *et al.* (2020) trabalhou com óleo residual, o que se espera um menor custo com o óleo para a transesterificação.

Com a Tabela 24 também é possível observar que o trabalho de Gholami *et al.* (2021) comparou uma rota de produção com reator convencional com uma rota utilizando o método avançado de ultrassom. Os autores reportaram menor CMP com o método de ultrassom. As condições I e II apresentaram valores de CMP muito próximos do valor encontrado por Gholami *et al.* (2021) com o reator de ultrassom. Esses resultados sugerem que métodos avançados podem proporcionar custos reduzidos com matéria-prima, devido às melhores eficiências no processo.

A condição V apresentou CMP de \$ 0,98, muito semelhante ao valor encontrado por Al-Sakkari *et al.* (2020), que utilizou um método convencional para produção de biodiesel e óleo residual como matéria-prima. Mostrando que a condição V se torna competitiva quando comparada com rotas convencionais de transesterificação utilizando catalisadores homogêneos básicos.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, rotas catalíticas assistidas por plasma foram analisadas nas reações de transesterificação de monoésteres e de óleo de soja, à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A reação de transesterificação de monoésteres (reação modelo) foi utilizada para estudar o efeito sinérgico entre o plasma e os catalisadores H_3PMo e $NaOCH_3$ e entender os efeitos do tempo de reação e da tensão aplicada no plasma para se obter altas taxas de conversão. A reação de transesterificação com óleo de soja foi realizada com catalisador básico nas melhores condições obtidas na reação modelo. A sustentabilidade da rota catalítica assistida por plasma foi analisada por meio de indicadores de sustentabilidade.

O reator de plasma desenvolvido se mostrou eficiente nas reações de transesterificação de monoésteres e de óleo de soja. As tensões aplicadas no plasma e o meio reacional no reator influenciaram na potência média transmitida ao plasma. Com 3,1 kV de tensão aplicada no plasma obteve-se as menores potências, indiferente do meio reacional. Aumentando a tensão aplicada no plasma, aumentou-se as diferenças de potência conforme o meio reacional. A reação com óleo de soja e 15,6 kV de tensão aplicada apresentou a maior potência de 290 W.

Com a reação modelo, conclui-se que as rotas catalíticas assistidas por plasma apresentaram maiores conversões de acetato de etila para todas as condições, quando comparadas às rotas catalíticas sem plasma. Obteve-se 90% em 30 min de reação com o catalisador básico $NaOCH_3$ assistido por plasma e 77% de conversão em 90 min com o catalisador ácido H_3PMo assistido por plasma. Como comparação, a conversão máxima sem plasma foi de 80% para reação com catalisador básico em 45 min e 38% para reação com catalisador ácido em 90 min.

As capacidades sinérgicas entre o plasma e o catalisador promoveram um aumento nas constantes de velocidade de reação para ambos os catalisadores. Portanto, maiores conversões de acetato de etila foram observadas em tempos de reação mais curtos. Os efeitos sinérgicos máximos foram de 23% e 24% para o catalisador básico aos 22 min e o catalisador ácido aos 90 min, respectivamente, ambos com 15,6 kV de tensão aplicada. A tensão aplicada ao plasma influenciou diretamente na eficiência energética, pois quanto maior a tensão do plasma maior é o gasto energético e menor é a eficiência energética. O catalisador H_3PMo assistido por plasma mostrou uma taxa de reação constante semelhante ao catalisador básico sem plasma, mostrando uma rota competitiva para catalisadores básicos.

A reação com óleo de soja apresentou conversões aproximadamente 30 % abaixo das conversões obtidas com a reação modelo. Essa diferença foi decorrente das mudanças no meio reacional, influenciando no comportando das descargas, diferença também observada nas potências transmitidas ao plasma nas diferentes con-

dições. Além disso, as maiores taxas de conversão obtidas com a reação modelo são decorrentes da facilidade de transporte de massa entre os reagentes que são miscíveis, diferente do óleo e do metanol que são pouco miscíveis. Por outro lado, as duas reações apresentaram a mesma tendência de conversão conforme se variou o tempo de reação ou a tensão aplicada no plasma. Mostrando que os mecanismos que proporcionam o efeito sinérgico entre o plasma e o catalisador se mantêm nas duas reações.

Das cinco condições analisadas na reação de transesterificação com óleo de soja, as rotas com maiores tensões aplicadas no plasma (15,6 kV) apresentaram os maiores teores de éster (63,7 % em 30 min de reação e 58,4% em 19 min). Reduzindo a tensão aplicada de 15,6 kV para 3,1 kV, se reduz também os teores de éster obtidos. No entanto, a condição reacional com 0,5% de NaOCH₃, 30 min de reação e 3,1 kV de tensão aplicada no plasma apresentou conversão de 54,9 %, próxima das conversões obtidas com 15,6 kV de tensão aplicada no plasma. Sendo assim, conclui-se que tanto a tensão aplicada no plasma, como o teor de catalisador são fatores que influenciam na conversão de biodiesel e que devem ser analisados para se obter uma condição otimizada.

O desempenho das rotas analisadas influenciou diretamente nos resultados dos indicadores PM e TR, ou seja, as rotas com maior teor de éster obtiveram os melhores resultados em PM e em TR. Em relação aos resultados de TG, quanto maior o teor de catalisador ou quanto maior o tempo de plasma aplicado, maior é a geração de glicerol. Os valores de PM encontrados nesse trabalho estão abaixo dos valores encontrados com dados da literatura, sendo necessário aumentar o teor de éster das rotas catalíticas assistidas por plasma para melhorar esse indicador. Os valores de TR estão em torno de uma ordem de grandeza acima que os valores encontrados com dados da literatura. O principal resíduo que influenciou nos valores obtidos para TR foi a quantidade de água utilizada na purificação do biodiesel. Os valores de TG encontrados nesse trabalho estão na mesma ordem de grandeza dos resultados encontrados com dados da literatura.

As condições testadas com o menor valor de tensão aplicada no plasma (3,1 kV) apresentou resultados significativamente melhores nos indicadores RE e FE. Sendo que, para o indicador FE a diferença é de duas ordens de grandeza. A condição de 3,1 kV de tensão aplicada no plasma, 30 min de reação e 0,5% de teor de catalisador apresentou os melhores resultados de RE e FE, pois além do baixo consumo de energia, apresentou elevado teor de éster. Os resultados de RE e FE das rotas com 15,6 kV de tensão aplicada no plasma se encontram na mesma ordem de grandeza que os resultados apresentados na produção de biodiesel a partir de microalgas. Enquanto que os resultados de RE e FE das rotas com 3,1 kV de tensão aplicada no plasma estão na mesma ordem de grandeza de outros trabalhos com rotas convencionais em

escala laboratorial. Esses resultados mostram que, dependendo da tensão aplicada no plasma, a rota catalítica assistida por plasma é competitiva às rotas convencionais em termos de consumo energético.

Os custos com reagentes, principalmente o óleo, são os mais representativos no indicador CMP. Sendo assim, a condição V, mesmo tendo o maior teor de catalisador (0,5%) não foi a que apresentou o maior valor para CMP e sim a condição IV, que apresentou o menor teor de éster. Os resultados mostraram que métodos avançados, como a rota catalítica assistida por plasma, são competitivos economicamente, em termos de custos de matéria-prima.

A rota catalítica assistida por plasma com 3,1 kV de tensão aplicada, 30 min de reação e 0,5% de NaOCH₃ se mostrou a mais promissora para se obter uma rota otimizada. Essa rota apresentou valores de éster muito próximos dos encontrados com altas tensões aplicadas no plasma e, além disso, apresentou os melhores resultados nos indicadores com dados de energia (RE e FE), evidenciando ser uma rota com alta eficiência energética. Além disso, o aumento no teor de catalisador não resultou em pioras nos resultados de PM, TR e CMP. Esses resultados mostram que esse aumento de catalisador não foi significativo no aumento dos impactos com produtos químicos e na geração de resíduos e também não apresenta custo com matéria-prima elevado por trabalhar com maior teor de catalisador. Destaca-se que o objetivo desse trabalho não era obter a máxima conversão na reação de transesterificação, e sim, a rota com alta taxa de conversão e baixo gasto energético.

5.1 RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos, recomenda-se os seguintes trabalhos futuros:

- Quanto ao reator de plasma, recomenda-se um trabalho de caracterização do reator para entender os efeitos indutivos e/ou capacitivos presentes no circuito. Com caracterizações aprofundadas de corrente, tensão e potência, sendo possível otimizar o reator, melhorando sua eficiência.
- Recomenda-se um trabalho para desenvolver um reator de plasma capaz de atuar em conjunto com um catalisador heterogêneo. Os catalisadores heterogêneos são as grandes apostas para o futuro da produção do biodiesel, pois podem ser utilizados em sucessivos usos e os resíduos das etapas de purificação podem ser reduzidos. Porém, os catalisadores heterogêneos ainda apresentam baixa conversão, quando comparados aos catalisadores homogêneos básicos, ou precisam de longos tempos de reação e com elevadas temperaturas. A associação do catalisador heterogêneo com o plasma pode superar esses desafios.
- Sugere-se também um trabalho que promova a reação de transesterificação

de óleos vegetais em reator de plasma em fluxo, aproximando a tecnologia do plasma com aplicações industriais. Além disso, reatores em fluxo podem proporcionar maiores conversões quando comparados à reatores em batelada.

- Quanto à produção de biodiesel, recomenda-se uma investigação sistemática para se obter maiores teores de ésteres a partir da condição otimizada para produção de biodiesel obtida nesse trabalho. Para isso, um trabalho com um planejamento experimental deve ser utilizado, a partir das sugestões de tendência da conversão em ésteres e os fatores que influenciam na conversão apresentados nesse trabalho como tensão aplicada no plasma, teor de catalisador e tempo de reação.
- Ainda sobre a produção de biodiesel, recomenda-se um trabalho de produção de biodiesel em reatores maiores, para ser possível a sua caracterização quanto às normas e exigências de órgãos como a ANP. Além disso, trabalhando com um reator maior é possível aprimorar o cálculo dos indicadores de sustentabilidade com dados em uma maior escala.
- A matéria-prima utilizada influencia diretamente no preço do biodiesel e na sustentabilidade do biodiesel produzido. Sendo assim, recomenda-se um estudo utilizando óleo residual, como óleo de cozinha usado, para verificar o desempenho na rota catalítica assistida por plasma desenvolvida com óleos de alto teor de AGLs.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-BASSET, Mohamed; GAMAL, Abdullah; CHAKRABORTTY, Ripon K; RYAN, Michael. Development of a hybrid multi-criteria decision-making approach for sustainability evaluation of bioenergy production technologies: A case study. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 290, p. 125805, 2021.
- ABDUL-MAJEED, Wameath S; AAL-THANI, Ghanim S; AL-SABAHI, Jamal N. Application of flying jet plasma for production of biodiesel fuel from wasted vegetable oil. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Springer, v. 36, n. 6, p. 1517–1531, 2016.
- AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; AMID, S.; HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; KHOSHNEVISAN, B.; KIANIAN, G. Life cycle assessment analysis of an ultrasound-assisted system converting waste cooking oil into biodiesel. **Renewable Energy**, Elsevier, v. 151, p. 1352–1364, 2020.
- AHMAD, Mohd; LETCHUMANAN, Arun; SAMSURI, Shafirah; MAZLI, Wan Nur Athirah; MD SAAD, Juniza *et al.* Parametric study of glycerol and contaminants removal from biodiesel through solvent-aided crystallization. **Bioresources and Bioprocessing**, Springer, v. 8, n. 1, p. 1–12, 2021.
- ALKIMIM, I. P.; SILVA, L. L.; CARDOSO, D. Synthesis of hybrid spherical silicas and application in catalytic transesterification reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, Elsevier, v. 254, p. 37–44, 2017.
- ALLAMI, Hassanain AbdulRahman; NAYEBZADEH, Hamed. The assessment of the engine performance and emissions of a diesel engine fueled by biodiesel produced using different types of catalyst. **Fuel**, Elsevier, v. 305, p. 121525, 2021.
- ANA, Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico -. **Atlas águas**. [S.l.: s.n.], 2021. Disponível em: <https://portal1.snirh.gov.br/ana/apps/storymaps/stories/1d27ae7adb7f4baeb224d5893cc21730>. Acesso em: 10 abr. 2022.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis -. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021**. [S.l.: s.n.], 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2021>. Acesso em: 21 mar. 2022.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis -. **Produção nacional de biodiesel puro**. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=472>. Acesso em: 24 ago. 2019.

APROBIO, Associação dos Produtores de Biodiesel no Brasil -. **Brasil recicla 30 milhões de litros de óleo de cozinha na produção de biodiesel**. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <http://aprobio.com.br/2016/01/29/brasil-recicla-30-milhoes-de-litrosde-oleode-cozinha-na-producao-de-biodiesel/>. Acesso em: 10 mar. 2019.

ASHRAFUL, A. M. *et al.* Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 80, p. 202–228, 2014.

ATADASHI, IM; AROUA, MK; AZIZ, A Abdul. Biodiesel separation and purification: a review. **Renewable Energy**, Elsevier, v. 36, n. 2, p. 437–443, 2011.

AZAPAGIC, A; STICHNOTHE, H. Life cycle sustainability assessment of biofuels. **Handbook of biofuels production**, Elsevier, p. 37–60, 2011.

BAJAJ, A. *et al.* Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: an overview. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Elsevier, v. 62, n. 1, p. 9–14, 2010.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied energy**, Elsevier, v. 87, n. 6, p. 1815–1835, 2010.

BAO, Sansan; SHEN, Chen; WU, Xiaodan; CAO, Jingsong; ZHAO, Chunjian; WANG, Wei; YAO, Liping; WANG, Xiqing; FU, Yujie. Transesterification of tree-born oil with novel magnetic biobased heteropolyacid prepared via in-situ reaction. **Industrial Crops and Products**, Elsevier, v. 164, p. 113342, 2021.

BASHIR, Muhammad Aamir; WU, Sarah; ZHU, Jun; KROSURI, Anilkumar; KHAN, Muhammad Usman; AKA, Robinson Junior Ndeddy. Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 227, p. 107120, 2022.

- BAUTISTA, Sandra; ENJOLRAS, Manon; NARVAEZ, P; CAMARGO, Mauricio; MOREL, Laure. Biodiesel-triple bottom line (TBL): A new hierarchical sustainability assessment framework of principles criteria & indicators (PC&I) for biodiesel production. Part II-validation. **Ecological indicators**, Elsevier, v. 69, p. 803–817, 2016.
- BERRIOS, M; SKELTON, RL. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 144, n. 3, p. 459–465, 2008.
- BLIN-SIMIAND, N. *et al.* Removal of 2-Heptanone by Dielectric Barrier Discharges–The Effect of a Catalyst Support. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 2, n. 3, p. 256–262, 2005.
- BOGAERTS, A. *et al.* Burning questions of plasma catalysis: answers by modeling. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 337, p. 3–14, 2019.
- BONA, J. C. **Cinética química da reforma a vapor de etanol sobre catalisador de níquel**. 2019. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville.
- BOUAID, Abderrahim; MARTINEZ, Mercedes; ARACIL, Jose. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study. **Bioresource Technology**, Elsevier, v. 100, n. 7, p. 2234–2239, 2009.
- BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. [S.l.: s.n.], 1981. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6938.htm. Acesso em: 27 abr. 2020.
- BRITO, F. de O. **Desenvolvimento de Usina de produção de biodiesel a partir de óleo de fritura usando simuladores de processo: aspectos operacionais e ambientais**. 2013. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Fortaleza.
- BUCHORI, L. *et al.* Preliminary testing of hybrid catalytic-plasma reactor for biodiesel production using modified-carbon catalyst. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 11, n. 1, p. 59–65, 2016.
- CABRERA-JIMÉNEZ, Richard; MATEO-SANZ, Josep M; GAVALDÀ, Jordi; JIMÉNEZ, Laureano; POZO, Carlos. Comparing biofuels through the lens of sustainability: A data envelopment analysis approach. **Applied Energy**, Elsevier, v. 307, p. 118201, 2022.

CARNEIRO, Maria Luisa NM; PRADELLE, Florian; BRAGA, Sergio L; GOMES, Marcos Sebastião P; MARTINS, Ana Rosa FA; TURKOVICS, Franck; PRADELLE, Renata NC. Potential of biofuels from algae: Comparison with fossil fuels, ethanol and biodiesel in Europe and Brazil through life cycle assessment (LCA). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 73, p. 632–653, 2017.

CARVALHO, A. K. F. *et al.* Biodiesel production from *Mucor circinelloides* using ethanol and heteropolyacid in one and two-step transesterification. **Fuel**, Elsevier, v. 202, p. 503–511, 2017.

CARVALHO, Paulo Gonzaga Mibielli de; BARCELLOS, Frederico Cavadas. Construindo indicadores de sustentabilidade. **Indicadores Econômicos FEE**, v. 37, n. 1, 2009.

CERRI, Carlos Eduardo Pellegrino *et al.* Assessing the greenhouse gas emissions of Brazilian soybean biodiesel production. **PLoS One**, Public Library of Science San Francisco, CA USA, v. 12, n. 5, e0176948, 2017.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. [S.l.]: Wiley, 1980.

CHEN, K.-S. *et al.* Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system. **Energy**, Elsevier, v. 38, n. 1, p. 151–156, 2012.

CHEVALIER, Serge; CHOINIÈRE, Robert; BERNIER, Lorraine; SAUVAGEAU, Y; MASSON, I; CADIEUX, E. User guide to 40 community health indicators. Ottawa: Community Health Division. **Health and Welfare**, 1992.

CHOPRA, Jayita; TIWARI, Bikash Ranjan; DUBEY, Brajesh K; SEN, Ramkrishna. Environmental impact analysis of oleaginous yeast based biodiesel and bio-crude production by life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 271, p. 122349, 2020.

CREFBIO, Centro de Referência da Cadeia de Biocombustíveis para Agricultura Familiar - **Indicadores de Preços Médios**. [S.l.: s.n.], 2022. Disponível em: <http://www.biomercado.com.br>. Acesso em: 10 mar. 2022.

- CUBAS, A. L. V. *et al.* Biodiesel production using fatty acids from food industry waste using corona discharge plasma technology. **Waste management**, Elsevier, v. 47, p. 149–154, 2016.
- CUNHA KEMERICH, Pedro Daniel da; RITTER, Luciana Gregory; BORBA, Willian Fernando de. Indicadores de sustentabilidade ambiental: métodos e aplicações. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 4, p. 3718–3722, 2014.
- DA SILVA, J. C. T. *et al.* Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis ($\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, v. 119, n. 1, p. 715–720, 2015.
- DA SILVA CÉSAR, A. *et al.* The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel chain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 72, p. 246–253, 2017.
- DE ALMEIDA, R. M. *et al.* Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO_2 -base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 347, n. 1, p. 100–105, 2008.
- DEBEK, R. *et al.* A review on plasma-catalytic methanation of carbon dioxide—Looking for an efficient catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 116, p. 109427, 2019.
- DELATORRE, A. B. Produção de Biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Biológicas & Saúde**, Institutos Superiores de Ensino do Censa, v. 1, n. 1, 2011.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy conversion and management**, Elsevier, v. 50, n. 1, p. 14–34, 2009.
- DEMIRBAS, M. F. *et al.* Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 50, n. 7, p. 1746–1760, 2009.
- DHAWANE, Sumit H; AL-SAKKARI, EG; HALDER, Gopinath. Kinetic Modelling of Heterogeneous Methanolysis Catalysed by Iron Induced on Microporous Carbon Supported Catalyst. **Catalysis Letters**, Springer, v. 149, n. 12, p. 3508–3524, 2019.

DOS SANTOS, A. M.; CATAPAN, R. C. de; DUARTE, D. A. Evaluation of the use of plasma-assisted processes as standard method for supported catalysts production. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 37, n. 3, p. 114–119, 2019.

DOS SANTOS, Andrey Mello; CATAPAN, Rafael Camargo; DUARTE, Diego Alexandre. The potential of non-thermal plasmas in the preparation of supported metal catalysts for fuel conversion in automotive systems: a literature overview. **Frontiers in Mechanical Engineering**, Frontiers, v. 6, p. 42, 2020.

DUESO, Cristina; MUÑOZ, Mariano; MORENO, Francisco; ARROYO, Jorge; GIL-LALAGUNA, Noemi; BAUTISTA, Ana; GONZALO, Alberto; SÁNCHEZ, José Luis. Performance and emissions of a diesel engine using sunflower biodiesel with a renewable antioxidant additive from bio-oil. **Fuel**, Elsevier, v. 234, p. 276–285, 2018.

EGLER, P. C. G. Perspectivas de uso no Brasil do processo de Avaliação Ambiental Estratégica. **Parcerias Estratégicas**, v. 6, n. 11, p. 175–190, 2010.

ESHTON, Bilha; KATIMA, Jamidu HY; KITUYI, Evans. Greenhouse gas emissions and energy balances of jatropha biodiesel as an alternative fuel in Tanzania. **biomass and bioenergy**, Elsevier, v. 58, p. 95–103, 2013.

FARID, Mohammed Abdillah Ahmad; ROSLAN, Ahmad Muhaimin; HASSAN, Mohd Ali; HASAN, Muhamad Yusuf; OTHMAN, Mohd Ridzuan; SHIRAI, Yoshihito. Net energy and techno-economic assessment of biodiesel production from waste cooking oil using a semi-industrial plant: A Malaysia perspective. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, Elsevier, v. 39, p. 100700, 2020.

FELIZARDO, P. *et al.* Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste management**, Elsevier, v. 26, n. 5, p. 487–494, 2006.

FENG, F. *et al.* Characteristics of back corona discharge in a honeycomb catalyst and its application for treatment of volatile organic compounds. **Environmental science & technology**, ACS Publications, v. 49, n. 11, p. 6831–6837, 2015.

FEREIDOONI, Leila; ABBASPOURRAD, Alireza; ENAYATI, Mojtaba. Electrolytic transesterification of waste frying oil using Na⁺/zeolite–chitosan biocomposite for biodiesel production. **Waste Management**, Elsevier, v. 127, p. 48–62, 2021.

FOGLER, H Scott *et al.* Elements of chemical reaction engineering. Prentice-Hall International London, 1999.

FOKAIDES, PA; CHRISTOFOROU, E. Life cycle sustainability assessment of biofuels. *In: HANDBOOK of biofuels production.* [S.l.]: Elsevier, 2016. P. 41–60.

FOTEINIS, S.; CHATZISYMEON, E.; LITINAS, A.; TSOUTSOS, T. Used-cooking-oil biodiesel: Life cycle assessment and comparison with first-and third-generation biofuel. **Renewable Energy**, Elsevier, v. 153, p. 588–600, 2020.

FREEDMAN, B. E. H. P.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Springer, v. 61, n. 10, p. 1638–1643, 1984.

FRIDMAN, A. **Plasma chemistry.** [S.l.]: Cambridge university press, 2008.

FUENTES, Alfredo; GARCIA, Carlos; HENNECKE, Anna; MASERA, Omar. Life cycle assessment of *Jatropha curcas* biodiesel production: a case study in Mexico. **Clean Technologies and Environmental Policy**, Springer, v. 20, n. 7, p. 1721–1733, 2018.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of bioscience and bioengineering**, Elsevier, v. 92, n. 5, p. 405–416, 2001.

GALLOPIN, Gilberto C. Environmental and sustainability indicators and the concept of situational indicators. A systems approach. **Environmental modeling & assessment**, Springer, v. 1, n. 3, p. 101–117, 1996.

GARGALO, Carina L; CHAIRAKWONGSA, Siwanat; QUAGLIA, Alberto; SIN, Gürkan; GANI, Rafiqul. Methods and tools for sustainable chemical process design. *In: ASSESSING and measuring environmental impact and sustainability.* [S.l.]: Elsevier, 2015. P. 277–321.

GEOGRAFIA, Instituto Brasileiro de; ESTATISTICA. **Indicadores de desenvolvimento sustentável: Brasil 2002.** [S.l.]: IBGE, 2002.

GERIS, R. *et al.* Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.

- GHOLAMI, Ali; POURFAYAZ, Fathollah; MALEKI, Akbar. Techno-economic assessment of biodiesel production from canola oil through ultrasonic cavitation. **Energy Reports**, Elsevier, v. 7, p. 266–277, 2021.
- GROISMAN, Y.; GEDANKEN, A. Continuous flow, circulating microwave system and its application in nanoparticle fabrication and biodiesel synthesis. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 112, n. 24, p. 8802–8808, 2008.
- GUI, Meei Mei; LEE, KT; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, Elsevier, v. 33, n. 11, p. 1646–1653, 2008.
- 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**, Elsevier, v. 72, p. 445–464, 2017.
- HAMMOND, Allen; INSTITUTE, World Resources. **Environmental indicators: a systematic approach to measuring and reporting on environmental policy performance in the context of sustainable development**. [S.l.]: World Resources Institute Washington, DC, 1995. v. 36.
- HARDI, Peter; ZDAN, Terrence. *Assessing sustainable development: principles in practice*, 1997.
- HARRIS, Jonathan; ZHANG, Kui; PHAN, Anh N. Cold plasma assisted decomposition of alcohols. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, Elsevier, v. 153, p. 107985, 2020.
- HAYASHI, Takashi; IERLAND, Ekko C van; ZHU, Xueqin. A holistic sustainability assessment tool for bioenergy using the Global Bioenergy Partnership (GBEP) sustainability indicators. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier, v. 66, p. 70–80, 2014.
- HELMI, Maryam; TAHVILDARI, Kambiz; HEMMATI, Alireza; SAFEKORDI, Aliakbar *et al.* Phosphomolybdic acid/graphene oxide as novel green catalyst using for biodiesel production from waste cooking oil via electrolysis method: Optimization using with response surface methodology (RSM). **Fuel**, Elsevier, v. 287, p. 119528, 2021.
- HIRAKURI, Marcelo Hiroshi; CASTRO, C de; FRANCHINI, Julio Cezar; DEBIASI, Henrique; PROCOPIO, S de O; BALBINOT JUNIOR, AA. Indicadores de

sustentabilidade da cadeia produtiva da soja no Brasil. **Embrapa Soja-Documentos (INFOTECA-E)**, Londrina: Embrapa Soja, 2014., 2014.

HOLZER, F.; KOPINKE, F. D.; ROLAND, U. Influence of ferroelectric materials and catalysts on the performance of non-thermal plasma (NTP) for the removal of air pollutants. **Plasma chemistry and plasma processing**, Springer, v. 25, n. 6, p. 595–611, 2005.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística -. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável**. [S.l.: s.n.], 2015. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2021.

IDRISSOU, Yasmina; MAZARI, Tassadit; BENADJI, Siham; HAMDJ, Maamar; RABIA, Chérifa. Homogeneous and heterogeneous sunflower oil methanolysis over 12-tungstophosphoric, sulfuric and boric acids. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, Springer, v. 119, n. 1, p. 291–304, 2016.

IEA, Agência Internacional de Energia -. **Climate change: The energy sector is central to efforts to combat climate change**. [S.l.: s.n.], 2020. Disponível em: <https://globalchange.mit.edu/news-media/jp-news-outreach/charting-earth%E2%80%99s-future-21st-century>. Acesso em: 24 mar. 2020.

IEA, Agência Internacional de Energia -. **CO₂ Emissions from Fuel Combustion: Overview**. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-from-fuel-combustion-overview>. Acesso em: 25 mar. 2021.

INMETRO, ABNT. Guia para a expressão de incerteza de medição (GUM). brasileira em língua portuguesa. **Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO**, 2008.

INTERLENGHI, Stefano Ferrari; ALMEIDA BRUNO, Pedro de; ARAUJO, Ofélia de Queiroz Fernandes; MEDEIROS, José Luiz de. Social and environmental impacts of replacing transesterification agent in soybean biodiesel production: Multi-criteria and principal component analyses. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 168, p. 149–162, 2017.

IRIARTE, Alfredo; VILLALOBOS, Pablo. Greenhouse gas emissions and energy balance of sunflower biodiesel: identification of its key factors in the supply chain. **Resources, Conservation and Recycling**, Elsevier, v. 73, p. 46–52, 2013.

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**, Department of Chemical Engineering, Diponegoro University, v. 9, n. 2, p. 111, 2014.

JACOB-LOPES, Eduardo; SANTOS, Andriéli B; SEVERO, Ihana A; DEPRA, Mariany C; MARONEZE, Mariana M; ZEPKA, Leila Q. Dual production of bioenergy in heterotrophic cultures of cyanobacteria: Process performance, carbon balance, biofuel quality and sustainability metrics. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier, v. 142, p. 105756, 2020.

JACOBSON, K. *et al.* Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 85, n. 1-2, p. 86–91, 2008.

JANULIS, Prutenis. Reduction of energy consumption in biodiesel fuel life cycle. **Renewable energy**, Elsevier, v. 29, n. 6, p. 861–871, 2004.

JIAN-XUN, W. *et al.* Lipase-catalyzed production of biodiesel from high acid value waste oil using ultrasonic assistant. **Chinese Journal of Biotechnology**, Elsevier, v. 23, n. 6, p. 1121–1128, 2007.

JIANG, B. *et al.* Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 236, p. 348–368, 2014.

JOSHI, R. *et al.* Aspects of plasma in water: streamer physics and applications. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 6, n. 11, p. 763–777, 2009.

KAMIL, Mohammed; RAMADAN, Khalid M; OLABI, Abdul Ghani; AL-ALI, Eman I; MA, Xiao; AWAD, Omar I. Economic, technical, and environmental viability of biodiesel blends derived from coffee waste. **Renewable Energy**, Elsevier, v. 147, p. 1880–1894, 2020.

KHANI, Mohammad Reza *et al.* Investigation of cracking by cylindrical dielectric barrier discharge reactor on the n-hexadecane as a model compound. **IEEE Transactions on Plasma Science**, IEEE, v. 39, n. 9, p. 1807–1813, 2011.

- KHODADADI, Mohamad R; MALPARTIDA, Irene; TSANG, Chi-Wing; LIN, Carol Sze Ki; LEN, Christophe. Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil. **Molecular Catalysis**, Elsevier, v. 494, p. 111128, 2020.
- KOLB, J. F. *et al.* Streamers in water and other dielectric liquids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 41, n. 23, p. 234007, 2008.
- KONGPRAWES, Grittima; WONGSAWAENG, Doonyapong; HOSEMANN, Peter; NGAOSUWAN, Kanokwan; KIATKITTIPONG, Worapon; ASSABUMRUNGRAT, Suttichai. Improvement of oxidation stability of fatty acid methyl esters derived from soybean oil via partial hydrogenation using dielectric barrier discharge plasma. **International Journal of Energy Research**, Wiley Online Library, 2020.
- KORKUT, Ibrahim; BAYRAMOGLU, Mahmut. Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil. **Renewable energy**, Elsevier, v. 116, p. 543–551, 2018.
- KOUZU, M. *et al.* Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, Elsevier, v. 87, n. 12, p. 2798–2806, 2008.
- KOUZU, M. *et al.* Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 355, n. 1-2, p. 94–99, 2009.
- KOWTHAMAN, CN; KUMAR, P Senthil; SELVAN, V Arul Mozhi; GANESH, D. A comprehensive insight from microalgae production process to characterization of biofuel for the sustainable energy. **Fuel**, Elsevier, v. 310, p. 122320, 2022.
- KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. **Industrial & engineering chemistry research**, ACS Publications, v. 45, n. 9, p. 2901–2913, 2006.
- KUMAR, Neeraj; RAHEMAN, Hifjur. Production, characterization and utilization of second generation biodiesel blend in diesel engine using water and nanoparticles as additives. **Fuel**, Elsevier, v. 308, p. 122063, 2022.

KYMENVAARA, Sara. Towards Low-Emission Transport: Biofuels' Tax Incentives and State Aid for Climate Change Mitigation. **European Energy and Environmental Law Review**, v. 29, n. 2, 2020.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology advances**, Elsevier, v. 28, n. 4, p. 500–518, 2010.

LEE, Dae-Won; PARK, Young-Moo; LEE, Kwan-Young. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. **Catalysis surveys from Asia**, Springer, v. 13, n. 2, p. 63–77, 2009.

LEVENDOSK, Marcelli Purcino Rúpolo; Matheus Cellim. **Projeto de planta piloto para produção e purificação do biodiesel**. 2015. Universidade Federal de Alfenas, curso de Engenharia Química, Poços de Caldas.

LI, Ju; MA, Cunhua; ZHU, Shengjie; YU, Feng; DAI, Bin; YANG, Dezheng. A review of recent advances of dielectric barrier discharge plasma in catalysis. **Nanomaterials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 10, p. 1428, 2019.

LIU, L. *et al.* Reforming of tar from biomass gasification in a hybrid catalysis-plasma system: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, 2019.

LORA, Electo E Silva; PALACIO, José C Escobar; ROCHA, Mateus H; RENÓ, Maria L Grillo; VENTURINI, Osvaldo J; DEL OLMO, Oscar Almazan. Issues to consider, existing tools and constraints in biofuels sustainability assessments. **Energy**, Elsevier, v. 36, n. 4, p. 2097–2110, 2011.

LOTERO, E. *et al.* Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & engineering chemistry research**, ACS Publications, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

LOUETTE, Anne. Indicadores de nações: uma contribuição ao diálogo da sustentabilidade. **São Paulo: WHH–Willis Harman House**, v. 1, 2007.

LUKES, P. *et al.* Effect of ceramic composition on pulse discharge induced processes in water using ceramic-coated wire to cylinder electrode system. **Czech. J. Phys**, v. 52, p. d800–d806, 2002.

LUKES, P. *et al.* The Role of Surface Chemistry at Ceramic/Electrolyte Interfaces in the Generation of Pulsed Corona Discharges in Water Using Porous Ceramic-Coated Rod Electrodes. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 6, n. 11, p. 719–728, 2009.

MACHADO, M. de M. **Conversão de óleo vegetal residual em ésteres através da tecnologia de plasma: Avaliação do potencial de sustentabilidade do processo frente ao processo convencional de conversão de ésteres**. 2018. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis.

MANSOURI, Seyed Soheil; ISMAIL, Muhammad Imran; BABI, Deenesh K; SIMASATITKUL, Lida; HUUSOM, Jakob K; GANI, Rafiqul. Systematic sustainable process design and analysis of biodiesel processes. **Processes**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 1, n. 2, p. 167–202, 2013.

MARCHETTI, Jorge Mario. The effect of economic variables over a biodiesel production plant. **Energy conversion and management**, Elsevier, v. 52, n. 10, p. 3227–3233, 2011.

MARCINIUK, L. L. *et al.* Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions. **Fuel**, Elsevier, v. 118, p. 48–54, 2014.

MARRA, F.; DE BONIS, M. V.; RUOCCO, G. Combined microwaves and convection heating: A conjugate approach. **Journal of Food Engineering**, Elsevier, v. 97, n. 1, p. 31–39, 2010.

MARTINEZ-GUERRA, Edith; GUDE, Veera Gnaneswar. Assessment of sustainability indicators for biodiesel production. **Applied Sciences**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 9, p. 869, 2017.

MARZALL, Kátia; ALMEIDA, Jalcione. 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, 2000.

MATA, Teresa M; CAETANO, Nidia S; COSTA, Carlos AV; SIKDAR, Subhas K; MARTINS, António A. Sustainability analysis of biofuels through the supply chain using

indicators. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, Elsevier, v. 3, p. 53–60, 2013.

MATA, Teresa M; MARTINS, António A; SIKDAR, Subhas K; COSTA, Carlos AV. Sustainability considerations of biodiesel based on supply chain analysis. **Clean Technologies and Environmental Policy**, Springer, v. 13, n. 5, p. 655–671, 2011.

MAULIDIYAH, Maulidiyah; WATONI, Abdul Haris; MALIANA, Nur; IRWAN, Irwan; SALIM, La Ode Agus; ARHAM, Zul; NURDIN, Muhammad. Biodiesel Production from Crude Palm Oil Using Sulfuric Acid and K₂O Catalysts through a Two-Stage Reaction, 2021.

MAYER, Flavio Dias; BRONDANI, Michel; CARRILLO, Maria Cecilia Vasquez; HOFFMANN, Ronaldo; LORA, Electro Eduardo Silva. Revisiting energy efficiency, renewability, and sustainability indicators in biofuels life cycle: Analysis and standardization proposal. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 252, p. 119850, 2020.

MERCK. [S.l.: s.n.], 2022. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/hcl?focus=products&gclid=Cj0KCQiAxc6PBhCEARIsAH8Hff2atMyVad01CNFIj6r4aI26SJNnRBXKC7d7ZoG0gahIftRJ72FvoRkaAvAuEALw_wcB&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=hcl&type=product_name.

METHANEX. **Historical Methanex Posted Price**. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <https://www.methanex.com/our-business/pricing>. Acesso em: 10 abr. 2022.

MIT, Massachusetts Institute of Technology -. **Charting the Earth's future for the 21st century**. [S.l.: s.n.], 2020. Disponível em: <https://globalchange.mit.edu/news-media/jp-news-outreach/charting-earth%E2%80%99s-future-21st-century>. Acesso em: 10 mar. 2020.

MME, Ministério de Minas e Energia -. **Resoluções 2018**. [S.l.: s.n.], 2020. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes/resolucoes-2018>. Acesso em: 25 mar. 2020.

MOHAMMAD SHIRAZI, Ahmad; AKRAM, Asadolah; RAFIEE, Shahin; KALHOR, Elnaz Bagheri. Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil. **Renewable and sustainable energy reviews**, Elsevier, v. 33, p. 44–49, 2014.

- MOTA, Gabrielly Ferreira *et al.* Biodiesel production from microalgae using lipase-based catalysts: Current challenges and prospects. **Algal Research**, Elsevier, v. 62, p. 102616, 2022.
- MOURAD, Anna Lucia. **Avaliação da Cadeia Produtiva da Biodiesel obtido a partir da Soja**. 2008. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Campinas.
- MÜLLER-LANGER, Franziska; MAJER, Stefan; O'KEEFFE, Sinéad. Benchmarking biofuels—a comparison of technical, economic and environmental indicators. **Energy, Sustainability and Society**, Springer, v. 4, n. 1, p. 1–14, 2014.
- MULTICHEMIE, Indústria e Comércio de Produtos Químicos -. **Produtos**. [S.l.: s.n.], 2022. Disponível em: <https://www.multichemie.com.br/produtos>. Acesso em: 10 mar. 2022.
- MUSANGO, Josephine K; BRENT, Alan C; AMIGUN, Bamikole; PRETORIUS, Leon; MÜLLER, Hans. Technology sustainability assessment of biodiesel development in South Africa: a system dynamics approach. **Energy**, Elsevier, v. 36, n. 12, p. 6922–6940, 2011.
- NAG, A. Cracking of lipids for fuels and chemicals, *Biofuels Refining and Performance*, publisher The Mc-Graw Hill Co. **Inc. New York, USA**, p. 34–35, 2008.
- NAVARRO-PINEDA, Freddy S; HANDLER, Robert; SACRAMENTO RIVERO, Julio C. Conceptual design of a dedicated-crop biorefinery for *Jatropha curcas* using a systematic sustainability evaluation. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Wiley Online Library, v. 13, n. 1, p. 86–106, 2019.
- NAVARRO-PINEDA, Freddy S; PONCE-MARBÁN, Donny V; SACRAMENTO-RIVERO, Julio C; BARAHONA-PÉREZ, Luis F. An economic model for estimating the viability of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Wiley Online Library, v. 92, n. 5, p. 971–980, 2017.
- NGUYEN, Tu Anh; KURODA, Kana; OTSUKA, Koji. Inclusive impact assessment for the sustainability of vegetable oil-based biodiesel—Part I: Linkage between inclusive impact index and life cycle sustainability assessment. **Journal of cleaner production**, Elsevier, v. 166, p. 1415–1427, 2017.

NUR, M; SUHARTATIN, T; MUCHISIN, Z; WIBAWA, JP. Dielectric barrier discharge plasma application to convert used cooking oil into biodiesel. *In: IOP PUBLISHING*, 1. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. [S.l.: s.n.], 2018. v. 434, p. 012025.

OLIVEIRA, Alex de Nazaré de *et al.* Bentonites modified with phosphomolybdic heteropolyacid (HPMo) for biowaste to biofuel production. **Materials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 9, p. 1431, 2019.

ONU KWULI, Dominic O; UMEUZUEGBU, Jonah C; UDE, Callistus N; NWOBI-OKOYE, Chukwuemeka C. Homogeneous catalyzed transesterification of neem seed oil to biodiesel and its kinetic modeling. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 392–403, 2021.

ONU KWULI, Dominic Okechukwu; EMEMBOLU, Lovet Nwanneka; UDE, Callistus Nonso; ALIOZO, Sandra Ogechukwu; MENKITI, Mathew Chukwudi. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**, Elsevier, v. 26, n. 1, p. 103–110, 2017.

OTHMAN, Mohamad R; REPKE, Jens-Uwe; WOZNY, Günter; HUANG, Yinlun. A modular approach to sustainability assessment and decision support in chemical process design. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 49, n. 17, p. 7870–7881, 2010.

PACHECO, Elen Beatriz Acordi Vasques; FERREIRA, Jhony Fernandes; SILVA, Ana Lúcia Nazareth. Uma proposta para identificação de indicadores de sustentabilidade para avaliação do gerenciamento de resíduos eletroeletrônicos com foco na reciclagem. **Gestão e Gerenciamento**, v. 10, n. 10, p. 18–26, 2019.

PALM, Maira Oliveira; FREITAS BARBOSA, Stella Luchetti Alves de; GONÇALVES, Matheus Wilgen; DUARTE, Diego Alexandre; CAMARGO CATAPAN, Rafael de; CARVALHO PINTO, Cátia Regina Silva de. Plasma-assisted catalytic route for transesterification reactions at room temperature. **Fuel**, Elsevier, v. 307, p. 121740, 2022.

PÂRVULESCU, V. I.; MAGUREANU, M.; LUKES, P. **Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

PHILIPPI JÚNIOR, Arlindo. Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável. *In: SANEAMENTO, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável.* [S.l.: s.n.], 2010. P. xviii–842.

PURWANTO, Purwanto; BUCHORI, Luqman; ISTADI, Istadi. Reaction rate law model and reaction mechanism covering effect of plasma role on the transesterification of triglyceride and methanol to biodiesel over a continuous flow hybrid catalytic-plasma reactor. **Heliyon**, Elsevier, v. 6, n. 10, e05164, 2020.

QU, Shaokang; CHEN, Chao; GUO, Mengli; JIANG, Weiqiang; LU, Jie; YI, Weiming; DING, Jincheng. Microwave-assisted in-situ transesterification of *Spirulina platensis* to biodiesel using PEG/MgO/ZSM-5 magnetic catalyst. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, p. 127490, 2021.

RAHAYU, Suprihastuti Sri; MINDARYANI, Aswati. Optimization of biodiesel washing by water extraction. *In: CITESEER. PROCEEDINGS of the world congress on engineering and computer science.* [S.l.: s.n.], 2007. P. 24–26.

RAMOS, L. P. *et al.* Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Universidade Federal Fluminense, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

REN21, Renewables. Global status report, REN21 secretariat, Paris, France. *In: TECH. Rep.* [S.l.: s.n.], 2017. P. 91–93.

RIZWANUL FATTAH, IM; ONG, HC; MAHLIA, TMI; MOFIJUR, M; SILITONGA, AS; RAHMAN, SMA; AHMAD, A. State of the art of catalysts for biodiesel production. **Front. Energy Res**, v. 8, p. 101, 2020.

ROCHA, Mateus Henrique; CAPAZ, Rafael Silva; LORA, Electo Eduardo Silva; NOGUEIRA, Luiz Augusto Horta; LEME, Marcio Montagnana Vicente; RENÓ, Maria Luiza Grillo; OLMO, Oscar Almazán del. Life cycle assessment (LCA) for biofuels in Brazilian conditions: a meta-analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 37, p. 435–459, 2014.

RODRIGUES, A. L. G. **Efeitos de Óleos e Graxas para a Tratabilidade de Esgotos e Poluição Difusa.** [S.l.]: SABESP, 2007.

RUIZ-MERCADO, Gerardo J; GONZALEZ, Michael A; SMITH, Raymond L. Sustainability indicators for chemical processes: III. Biodiesel case study. **Industrial &**

Engineering Chemistry Research, ACS Publications, v. 52, n. 20, p. 6747–6760, 2013.

SAHOO, P. K. *et al.* Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. **Fuel**, Elsevier, v. 86, n. 3, p. 448–454, 2007.

SAJID, Zaman; KHAN, Faisal; ZHANG, Yan. Process simulation and life cycle analysis of biodiesel production. **Renewable Energy**, Elsevier, v. 85, p. 945–952, 2016.

AL-SAKKARI, Eslam G; MOHAMMED, Mohammed G; ELOZEIRI, Alaaeldin A; ABDELDAYEM, Omar M; HABASHY, Mahmoud M; ONG, Ee Shen; RENE, Eldon R; ISMAIL, Ibrahim; ASHOUR, Ibrahim. Comparative Technoeconomic Analysis of Using Waste and Virgin Cooking Oils for Biodiesel Production. **Frontiers in Energy Research**, Frontiers, p. 278, 2020.

SAKSONO, Nelson; JUNIOR, Adream Bais; ANDITASHAFARDIANI, Ratih; MUHARAM, Yuswan. Effect of anode depth in synthesis of biodiesel using the anodic plasma electrolysis method. **Chem. Eng**, v. 10, p. 491–501, 2019.

SANTANA, Delano Mendes de; FONSECA, Marcelo Augusto Gonçalves; GOMES, Marcos Henrique. APLICAÇÃO DA MATRIZ DA AVALIAÇÃO DE SUSTENTABILIDADE: DIESEL X BIODIESEL. **CONNECTION LINE-REVISTA ELETRÔNICA DO UNIVAG**, n. 17, 2017.

SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo; VARGAS, Rogério Matheus. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, SciELO Brasil, v. 9, n. 3, p. 199–210, 1998.

SHANG, S. *et al.* Research on Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of CH₄ prepared by atmospheric pressure glow discharge plasma jet. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 148, n. 3-4, p. 268–274, 2009.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 13, n. 6-7, p. 1646–1651, 2009.

SILVA, Giovanilton F; CAMARGO, Fernando L; FERREIRA, Andrea LO. Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 92, n. 3, p. 407–413, 2011.

SILVA, Paulo Regis Ferreira da; FREITAS, Thais Fernanda Stella de. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, SciELO Brasil, v. 38, n. 3, p. 843–851, 2008.

SOUZA, D de P; MENDONÇA, Fabrício Molica; NUNES, Kátia Regina Alves; VALLE, Rogerio *et al.* 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**, Wiley-Blackwell, v. 16, n. 4, p. 655–664, 2012.

SULTANA, S. *et al.* Post plasma-catalysis for trichloroethylene decomposition over CeO₂ catalyst: Synergistic effect and stability test. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 253, p. 49–59, 2019.

TAN, Shiou Xuan; LIM, Steven; ONG, Hwai Chyuan; PANG, Yean Ling. State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. **Fuel**, Elsevier, v. 235, p. 886–907, 2019.

THAGARD, Selma Mededovic; TAKASHIMA, Kazunori; MIZUNO, Akira. Electrical discharges in polar organic liquids. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 6, n. 11, p. 741–750, 2009.

THANGARAJ, Baskar; SOLOMON, Pravin Raj; MUNIYANDI, Bagavathi; RANGANATHAN, Srinivasan; LIN, Lin. Catalysis in biodiesel production—a review. **Clean Energy**, Oxford University Press US, v. 3, n. 1, p. 2–23, 2019.

TIAN, Hong; ZHOU, Tong; HUANG, Zhangjun; WANG, Jiawei; CHENG, Hua; YANG, Yang. Integration of spent coffee grounds valorization for co-production of biodiesel and activated carbon: An energy and techno-economic case assessment in China. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 324, p. 129187, 2021.

TORRES, Carmen M; RIOS, Sergio D; TORRAS, Carles; SALVADÓ, Joan; MATEO-SANZ, Josep M; JIMÉNEZ, Laureano. Sustainability analysis of biodiesel production from *Cynara Cardunculus* crop. **Fuel**, Elsevier, v. 111, p. 535–542, 2013.

TUNSTALL, DB. **Developing environmental indicators: definitions, frameworks, and issues**. [S./], 1992.

UBRABIO, União Brasileira de Biodiesel e Bioquerosene -. **Biodiesel: aumento da mistura para 12% começa em 1 de março; mais economia para o Brasil**.

[S.l.: s.n.], 2020. Disponível em:

<https://ubrabio.com.br/2020/02/21/b12-mais-biodiesel-e-mais-brasil/>.

Acesso em: 10 mai. 2022.

UN, United Nations -. **Indicators of sustainable development: framework and core set**. [S.l.: s.n.], 2001. Disponível em:

https://www.un.org/esa/sustdev/csd/csd9_indi_bp3.pdf. Acesso em: 22 abr. 2021.

VAN BELLEN, Hans Michael. **Indicadores de sustentabilidade: uma análise comparativa**. [S.l.]: FGV editora, 2005.

VAN GERPEN, Jon; KNOTHE, Gerhard. Basics of the transesterification reaction. **The biodiesel handbook**, AOCS Press Champaign, p. 33, 2005.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 92, n. 3, p. 297–305, 2004.

WAHYONO, Yoyon; HADIYANTO, Hadiyanto; BUDIARDJO, Mochamad Arief; ADIANSYAH, Joni Safaat. Assessing the environmental performance of palm oil biodiesel production in Indonesia: A life cycle Assessment approach. **Energies**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 13, n. 12, p. 3248, 2020.

WANG, L. *et al.* NH₃ decomposition for H₂ generation: effects of cheap metals and supports on plasma–catalyst synergy. **Acs Catalysis**, ACS Publications, v. 5, n. 7, p. 4167–4174, 2015.

WANG, Li; YI, Yanhui; GUO, Hongchen; TU, Xin. Atmospheric pressure and room temperature synthesis of methanol through plasma-catalytic hydrogenation of CO₂. **ACS Catalysis**, ACS Publications, v. 8, n. 1, p. 90–100, 2018.

WANG, Y. *et al.* Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 252, n. 1-2, p. 107–112, 2006.

WU, S.; BASHIR, M.; ZHU, J. Optimization of a liquid-phase plasma discharge process for biodiesel synthesis from pure oleic acid. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 202, p. 106368, 2020.

- WU, Sarah; BASHIR, Muhammad Aamir; HSIEH, Hsiang; KROSURI, Anilkumar; MCDONALD, Armando. Highly efficient biodiesel conversion from soybean oil using liquid-phase plasma discharge technology. **Transactions of the ASABE**, American Society of Agricultural e Biological Engineers, v. 62, n. 5, p. 1129–1134, 2019.
- XIE, Wenlei; HAN, Yuxiang; WANG, Hongyan. Magnetic Fe₃O₄/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Renewable Energy**, Elsevier, v. 125, p. 675–681, 2018.
- XIE, Wenlei; WANG, Hao. Grafting copolymerization of dual acidic ionic liquid on core-shell structured magnetic silica: A magnetically recyclable Brønsted acid catalyst for biodiesel production by one-pot transformation of low-quality oils. **Fuel**, Elsevier, v. 283, p. 118893, 2021.
- YAAKOB, Z. *et al.* Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 18, n. 1, p. 184–193, 2013.
- YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 353, n. 2, p. 203–212, 2009.
- YANG, Hsi-Hsien; DHITAL, Narayan Babu; WANG, Lin-Chi; HSIEH, Yueh-Shu; LEE, Kuei-Ting; HSU, Ya-Tin; HUANG, Shi-Cheng *et al.* Chemical characterization of fine particulate matter in gasoline and diesel vehicle exhaust. **Aerosol and Air Quality Research**, Taiwan Association for Aerosol Research, v. 19, n. 6, p. 1349–1449, 2019.
- YANG, Xing-Xia; WANG, Yi-Tong; YANG, Ya-Ting; FENG, Er-Zhong; LUO, Jia; ZHANG, Fan; YANG, Wen-Jing; BAO, Gui-Rong. Catalytic transesterification to biodiesel at room temperature over several solid bases. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, v. 164, p. 112–121, 2018.
- YESILYURT, Murat Kadir. The examination of a compression-ignition engine powered by peanut oil biodiesel and diesel fuel in terms of energetic and exergetic performance parameters. **Fuel**, Elsevier, v. 278, p. 118319, 2020.
- ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.

ZAKARIA, Rabitah; HARVEY, Adam P. Direct production of biodiesel from rapeseed by reactive extraction/in situ transesterification. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 102, p. 53–60, 2012.

ZAPELINI, Iago W; SILVA, Laura L; OLIVEIRA, Cristiano LP; CARDOSO, Dilson. Enhancing the accessibility to basic sites of as-synthesized silicas applied in catalytic transesterification. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 507, p. 145159, 2020.

ZARA, Kania; ANISA, Sesia Fitri; NABILLA, Shafira; BISMO, Setijo. Biodiesel synthesis in DBD plasma reactor using hot mixture of castor oil and used palm oil-Methanol. *In*: AIP PUBLISHING LLC, 1. AIP Conference Proceedings. [S.l.: s.n.], 2019. v. 2175, p. 020006.

ZHANG, Hao; LI, Xiaodong; ZHU, Fengsen; BO, Zheng; CEN, Kefa; TU, Xin. Non-oxidative decomposition of methanol into hydrogen in a rotating gliding arc plasma reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 40, n. 46, p. 15901–15912, 2015.

ZHANG, Su; ZU, Yuan-Gang; FU, Yu-Jie; LUO, Meng; ZHANG, Dong-Yang; EFFERTH, Thomas. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 101, n. 3, p. 931–936, 2010.

ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource technology**, Elsevier, v. 89, n. 1, p. 1–16, 2003.

ŽIVKOVIĆ, Snežana; VELJKOVIĆ, Milan. Environmental impacts the of production and use of biodiesel. **Environmental Science and Pollution Research**, Springer, v. 25, n. 1, p. 191–199, 2018.

APÊNDICE A – TRABALHOS ESTUDADOS PARA SELEÇÃO DE INDICADORES DE SUSTENTABILIDADE

A Tabela A.01 apresenta todos os trabalhos que foram estudados para selecionar os indicadores de sustentabilidade utilizados nesse trabalho. A seleção dos trabalhos estudados foi realizada segundo metodologia apresentada em 3.5.3.

Tabela A.01 – Trabalhos estudados para seleção de indicadores de sustentabilidade para biocombustíveis, qual era o objetivo de cada trabalho no âmbito da sustentabilidade, a brevemente a metodologia utilizada para análise de sustentabilidade.

Referência	Objetivo do trabalho	Metodologia para análise de sustentabilidade
Azapagic e Stichnothe (2011)	Apresentar definições da ACV e considerações no uso para biocombustíveis	ACV
Lora <i>et al.</i> (2011)	Contribuir para o desenvolvimento de uma estrutura de indicadores de sustentabilidade para avaliação de desempenho na produção de biodiesel	ACV
Mata <i>et al.</i> (2011)	Comparar matérias-primas alternativas para produção de biodiesel	Analisaram indicadores na ACV do biodiesel
Musango <i>et al.</i> (2011)	Apresentar um modelo para a avaliação da sustentabilidade no desenvolvimento do biodiesel	Desenvolveram o modelo baseado em alguns indicadores nas dimensões ambiental, econômica e social
Souza <i>et al.</i> (2012)	Análise socioeconômica e ambiental da produção de biodiesel a partir de óleo residual em planta piloto	ACV de biodiesel produzido a partir de óleo residual em planta piloto
Iriarte e Villalobos (2013)	Analisar as emissões de GEE e demanda de energia para produzir biodiesel a partir de óleo de girassol no Chile	ACV
Mansouri <i>et al.</i> (2013)	Aplicar metodologia de design de processo sustentável, aplicado para produção de biodiesel	ACV

Continua na próxima página

Tabela A.01 – Continuação da tabela

Referência	Objetivo do trabalho	Metodologia para análise de sustentabilidade
Ruiz-Mercado <i>et al.</i> (2013)	Avaliar a sustentabilidade de um processo simulado de biodiesel	Avaliação de sustentabilidade com a ferramenta GREENSCOPE
Torres <i>et al.</i> (2013)	Comparar quatro rotas de produção de biodiesel	ACV utilizando Eco-indicador 99
Mata <i>et al.</i> (2013)	Avaliar a sustentabilidade de bioetanol e biodiesel, para toda a cadeia de suprimentos	Análise de indicadores e uso de um índice agregado
Hayashi <i>et al.</i> (2014)	Analisar indicadores do GBEP para bioenergia	Análise de indicadores e análise multicritério
Hirakuri <i>et al.</i> (2014)	Analisar indicadores de sustentabilidade em atividades agrícolas	Apresentaram diferentes indicadores e o racional de cada indicador
Müller-Langer <i>et al.</i> (2014)	Comparação entre diferentes biocombustíveis	Comparação realizada utilizando dados da literatura
Mateus Henrique Rocha <i>et al.</i> (2014)	Comparar biodiesel de óleo de palma e de soja no cenário brasileiro	ACV utilizando CML 2
Bautista <i>et al.</i> (2016)	Definir uma metodologia para avaliação de sustentabilidade na produção de biodiesel	Análise de diversos indicadores
Sajid <i>et al.</i> (2016)	Comparar rota usando óleo residual com rota usando óleo vegetal puro	ACV utilizando IMPACT 2002+
Gargalo <i>et al.</i> (2015)	Apresentar metodologias e ferramentas para desenvolver processos químicos sustentáveis	ACV
Carneiro <i>et al.</i> (2017)	Analisar o potencial de produção de biodiesel a partir de algas	ACV utilizando IMPACT 2002+
Cerri <i>et al.</i> (2017)	Avaliar as emissões de GEE na produção de biodiesel a partir de soja no Brasil	ACV dos GEE. Utilizaram dados de organizações como APROSOJA, ABIOVE e UBRABIO

Continua na próxima página

Tabela A.01 – Continuação da tabela

Referência	Objetivo do trabalho	Metodologia para análise de sustentabilidade
Martinez-Guerra e Gude (2017)	Analisar a sustentabilidade da produção de biodiesel	Análise com métricas de química verde
Nguyen <i>et al.</i> (2017)	Avaliar o potencial sustentável de várias misturas de biodiesel de diferentes matérias-primas	Análise utilizando Impact index e ACV
Interlenghi <i>et al.</i> (2017)	Comparar a rota etílica e metílica no cenário brasileiro com óleo de soja	ACV
Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2017)	Estimar a viabilidade de produção de biodiesel a partir de <i>Jatropha curcas</i> L.	Modelo econômico
Santana <i>et al.</i> (2017)	Comparar produção de diesel e biodiesel	Análise de Indicadores baseado na ACV utilizando IMPACT 2002+ e guia da CEPAL
Fuentes <i>et al.</i> (2018)	Analisar emissões de gases de efeito estufa e balanço de energia na produção de biodiesel	ACV utilizando RED (<i>Renewable Energy Directive</i>)
Navarro-Pineda <i>et al.</i> (2019)	Comparar a sustentabilidade de 2 duas configurações diferentes de uma biorefinaria	Análise de 10 indicadores divididos em 6 categorias
Chopra <i>et al.</i> (2020)	Analisar os impactos ambientais da produção de biodiesel e de petróleo bruto	ACV utilizando ReCiPe Endpoint
Kamil <i>et al.</i> (2020)	Comparar quatro misturas de biodiesel obtido de borra de café usada e diesel fóssil	Análise econômica com racional de cálculos e avaliação ambiental com medidas experimentais de emissões
Mayer <i>et al.</i> (2020)	Compara diferentes metodologias com indicadores de energia	Análise de Ciclo de Vida de Energia com racional de cálculos
Wahyono <i>et al.</i> (2020)	Analisar os impactos da produção de biodiesel a partir de óleo de palma	ACV utilizando ReCiPe Endpoint

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

ANEXO A – CROMATOGRAMAS GERADOS NAS ANÁLISES DE TEOR DE ÉSTERES

A seguir serão apresentados os cromatogramas gerados nas análises de CG-MS para determinar o teor de ésteres, conforme metodologia apresentada em 3.4.2. A Tabela A.01 apresenta as condições testadas e os respectivos cromatogramas gerados.

Tabela A.01 – Cromatogramas gerado nas análises de teor de éster e as respectivas condições testadas com óleo de soja no reator catalítico assistido por plasma.

Cromatograma	Teor de éster (%)	Catalisador, teor mássico (%)	Tensão aplicada no plasma (kV)	Tempo de reação (min)
1 (Fig. A.01)	66	NaOCH ₃ , 0,1%	15,6	30
2 (Fig. A.02)	61,4	NaOCH ₃ , 0,1%	15,6	30
3 (Fig. A.03)	58,4	NaOCH ₃ , 0,1%	15,6	19
4 (Fig. A.04)	45	NaOCH ₃ , 0,1%	3,1	30
5 (Fig A.05)	40,7	NaOCH ₃ , 0,2%	3,1	30
6 (Fig. A.06)	54,9	NaOCH ₃ , 0,5%	3,1	30

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura A.01 – Cromatograma 1.

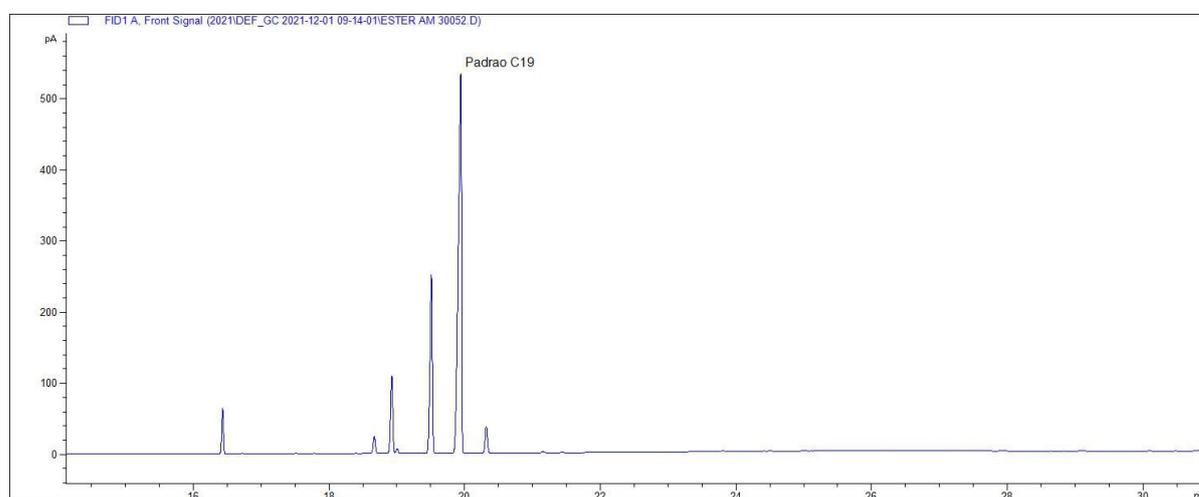


Figura A.02 – Cromatograma 2.

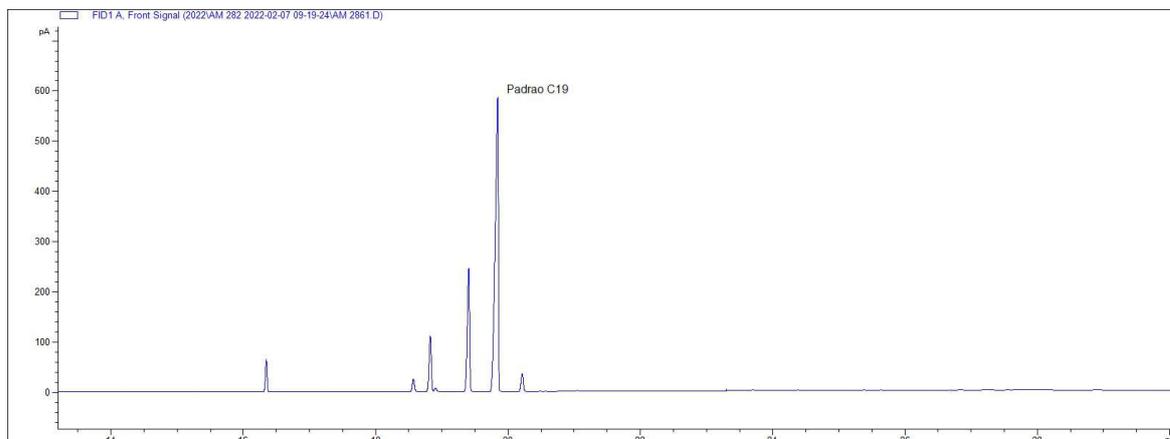


Figura A.03 – Cromatograma 3.

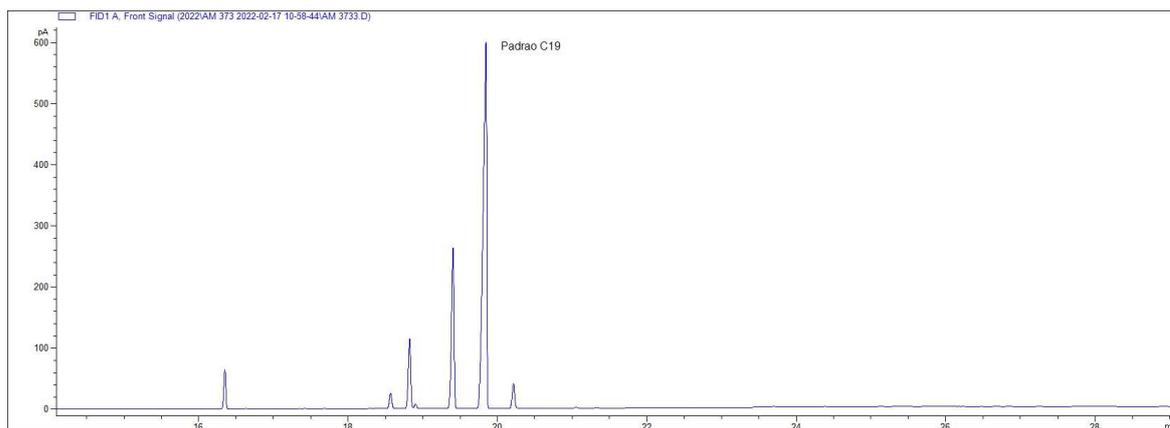


Figura A.04 – Cromatograma 4.

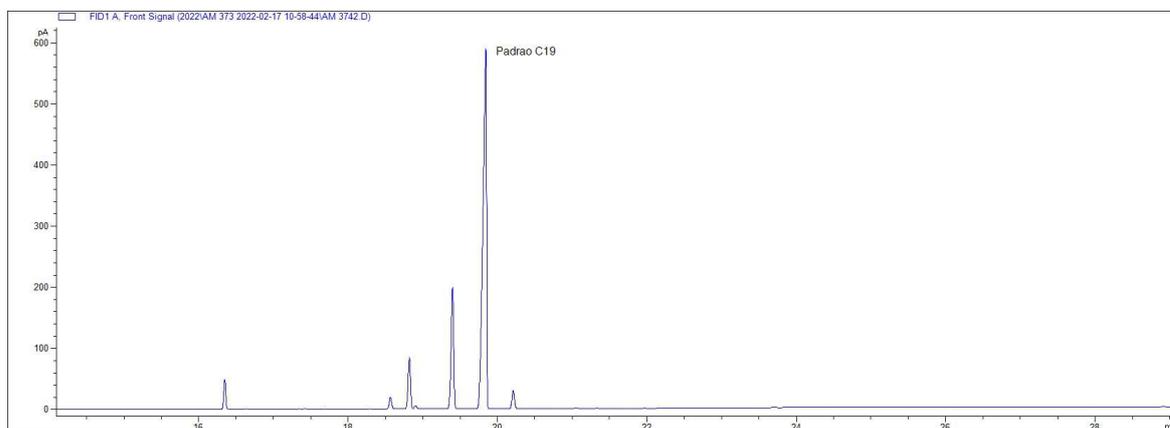


Figura A.05 – Cromatograma 5.

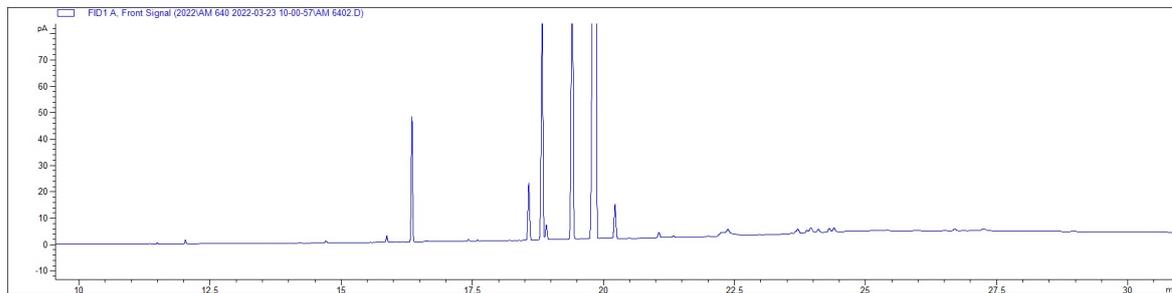


Figura A.06 – Cromatograma 6.

