



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Campus de Ondina ☎ (71) 3283-6805 Fax (71) 3235-5166

40170-290 SALVADOR BAHIA BRASIL



JEANE QUELLE ALVES BRITO

Obtenção de Biodiesel via Rota Etílica
Auxiliado por Ondas Ultrassônicas

Salvador, 2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Campus de Ondina ☎ (71) 3283-6805 Fax (71) 3235-5166

40170-290 SALVADOR BAHIA BRASIL

JEANE QUELLE ALVES BRITO

Obtenção de Biodiesel via Rota Etílica
Auxiliado por Ondas Ultrassônicas

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador
Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Salvador, 2011

Brito, Jeane Quelle Alves

Obtenção de Biodiesel via Rota Etílica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas/Jeane Brito, 2011

Dissertação – (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, 2011

Palavras chave: etanolise, biodiesel, ultrassom, óleo de soja, óleo residual.

Catálogo

Dedico esta dissertação a Deus, minha família e principalmente aos meus exemplos de vida, João Lídio Andrade Brito e Marinalva Alves Brito que sempre me incentivaram a continuar nesse caminho. Meus pais com muita sabedoria, discernimento, bom senso e dedicação estiveram ao meu lado encorajando nas horas difíceis e aplaudindo nos momentos de glória. Obrigada por serem meus exemplos, profissionais corretos e competentes, fonte de inspiração, apoio e ensino diário.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Matérias-primas para a produção do biodiesel.....	3
1.2 Rotas de produção do biodiesel.....	7
1.2.1 Transesterificação	8
1.3 Estudos de processos alternativos para obtenção de Biodiesel	13
1.4 Ultrassom	15
1.4.1 Cavitação.....	17
1.4.2 Propagação do ultrassom.....	21
1.4.3 Aplicações do ultrassom	22
1.5 Aplicações do ultrassom em reação de transesterificação	23
1.6. Avaliação da qualidade do biodiesel.....	31
2 OBJETIVOS	34
2.1 Objetivo Geral	34
2.2 Objetivos Específicos.....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Reagentes e matérias-primas	35

3.2 Equipamentos e análises	35
3.3 Caracterização das matérias-primas	36
3.4 Procedimentos para reações de transesterificação convencional	36
3.5 Procedimentos para reações de transesterificação auxiliadas por ultrassom	37
3.6 Procedimentos Analíticos.....	38
3.7 Planejamentos experimentais	39
3.7.1 Experimentos utilizando óleo de soja como matéria-prima	39
3.7.2 Experimentos utilizando óleo residual como matéria-prima.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Obtenção de Biodiesel de Óleo de Soja via Rota Etílica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas	43
4.2. Obtenção de Biodiesel de Óleo de Fritura Residual de Fritura via Rota Etílica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas	52
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	55
7 REFERÊNCIAS	56
ANEXO I.....	64

AGRADECIMENTOS

Ao senhor meu Deus primeiramente;

A minha família pelo apoio e principalmente aos meus pais por estarem sempre comigo mostrando que não se deve parar e desanimar em frente a um obstáculo e sim passar por ele da melhor forma possível;

Ao Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira, orientador desta dissertação, por todo comprometimento, sabedoria, compreensão e, acima de tudo, exigência. Sua competência, participação com discussões, correções, e sugestões que fizeram com que pudéssemos concluir esse trabalho;

Ao Prof. Dr. Mauro Korn e sua equipe da Universidade do Estado da Bahia pelo auxílio na condução dos experimentos assistidos por ultrassom;

A Universidade de Salvador (UNIFACS) que disponibilizou o laboratório de energética química e sua equipe;

Aos amigos que ajudaram, consolaram e fortaleceram ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Moléculas de Triacilglicerídeos: (a) Triacilglicerídeo contendo um ácido graxo monoinsaturado, (b) Triacilglicerídeo composto exclusivamente por ácidos graxos saturados.	4
Figura 2: Especificidades regionais para produção de oleaginosas com vistas à produção de biodiesel, conforme concepção inicial do PNPB	5
Figura 3: Principais Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel	6
Figura 4: Reação de Esterificação.	8
Figura 5: Reação de transesterificação.	9
Figura 6: Etapas do mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisador alcalino:	10
Figura 7: Processo de separação do biodiesel em laboratório.	12
Figura 8: Trabalhos publicados na área de Sonoquímica entre 1992 e 2010.	16
Figura 9: Modelo de duas regiões de reação sonoquímica.	20
Figura 10: Ondas de pressão no ar produzidas por diapasão	22
Figura 11: Reator utilizado para as reações de transesterificação convencionais.	37
Figura 12: Sistema utilizado para realização das reações auxiliadas por ultrassom.	38
Figura 13: Sistema de transesterificação de óleo de soja auxiliado por irradiação ultrassônica.	45
Figura 14: Gráfico de Pareto do obtido a partir planejamento experimental fatorial	48
Figura 15: Gráfico de Superfície de Resposta da conversão em função da quantidade de catalisador e do Tempo.	49
Figura 16: Gráfico de Superfície de Resposta da conversão em função da razão álcool/óleo e do tempo.	49
Figura 17: Gráfico de Superfície de Resposta da conversão em função da razão álcool/óleo e quantidade de catalisador.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos óleos vegetais e gorduras animais em termos de ácidos graxos	3
Tabela 2: Comparação entre as rotas etílica e metílica de produção de biodiesel através de reação de transesterificação	11
Tabela 3: Procedimentos para obtenção de biodiesel auxiliado por irradiação ultrassônica.	23
Tabela 4: Métodos empregados para caracterização do óleo de soja e do óleo residual.	36
Tabela 5: Ensaios para caracterização de amostras de biodiesel.....	39
Tabela 6: Planejamento fatorial empregado para avaliação da etanólise do óleo de soja auxiliado por ultrassom.	40
Tabela 7: Resultados da caracterização do óleo de soja usado nas reações de transesterificação.	43
Tabela 8: Resultados da transesterificação convencional para o óleo de soja.	44
Tabela 9: Resultados da transesterificação assistida por ultrassom.	46
Tabela 10: Resultados do planejamento fatorial para a produção de biodiesel auxiliada por ultrassom.....	47
Tabela 11: Caracterização do biodiesel de soja obtido por transesterificação convencional e assistido por ultrassom.	51
Tabela 12: Resultados da transesterificação convencional.	52
Tabela 13: Caracterização do biodiesel de óleo de fritura residual obtido por transesterificação convencional e assistido por ultrassom.	53

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

OS - 3leo de soja

OR - 3leo residual

ANP - Agencia nacional de petr3leo, g3s natural e biocombust3veis

B5 - 5% de biodiesel e 95% de diesel mineral (v/v)

PNPB - Programa Nacional de Uso e Produ3o de Biodiesel

DBO - Demanda Bioquimica de Carbono

SONAR - Sound Navigation and Ranging

PTC - Catalisadores de transferncia de fase

RSM - Metodologia de superficie de resposta

RPM - Rota3o por minuto

PID - Proporcional Integral Derivativo

AOCS – American Oil Chemists’ Society

FID - Detector de ioniza3o em chama

ASTM - American Society for Testing and Materials

PC - Ponto central

ANOVA - Analysis of Variance

RESUMO

A produção de biodiesel já é uma realidade no mundo, no entanto devido aos custos da produção, ainda não é um combustível economicamente competitivo. Nesse sentido, estudos de processos alternativos para a obtenção de biodiesel através da reação de transesterificação têm sido estudados com o objetivo de aumento de rendimento, redução do tempo de reação, diminuição do consumo de reagentes e diminuição de impactos ambientais. Esses estudos incluem o uso de irradiação ultrassônica, e a viabilização do emprego do etanol como insumo. A menor reatividade do álcool etílico em relação ao metanol torna a reação de transesterificação mais lenta, além de serem necessárias maiores temperaturas e excesso de álcool. A viabilização técnica do uso do etanol na produção do biodiesel pode contribuir de maneira efetiva na obtenção de biodiesel de fontes 100% renováveis e sustentável, considerando a produção consolidada de etanol no Brasil. A transesterificação para obtenção do biodiesel que ocorre entre o triacilglicerídeo e o álcool acontece na região de interface entre esses dois reagentes, uma vez que os mesmos são pouco miscíveis. O uso do ultrassom em processos químicos favorece tanto a transferência de massa, como também a própria reação, oferecendo assim reações com menor tempo, menor quantidade de reagentes e condições físicas mais brandas. O presente trabalho teve como objetivo estudar a utilização da irradiação ultrassônica como uma alternativa para superação das dificuldades encontradas para produção biodiesel utilizando a rota etílica. Para realização dos experimentos reacionais utilizou-se um processador ultrassônico de 750 watts equipado com sonda de titânio. Os experimentos foram conduzidos na presença de 250 g de óleo de soja (OS) e de óleo residual (OR), sem aquecimento externo e sob agitação mecânica constante. Foi realizado também um planejamento experimental fatorial de 2 níveis e 3 fatores (2^3), onde foram estabelecidos valores mínimos (-) e máximos (+) para estudo da influência dos fatores (I) razão óleo/etanol, (II) quantidade de catalisador e (III) tempo de sonicação na produção do biodiesel. Através dos resultados obtidos, foi possível mostrar que com o auxílio da irradiação do ultrassom é possível se obter biodiesel com qualidade adequada utilizando álcool etílico como insumo em tempos reacionais bastantes curtos. O uso de ultrassom mostrou ser uma alternativa promissora, uma vez que permitiu o uso de condições reacionais brandas de temperatura, sem utilização de grande excesso de etanol e obtenção de boas taxas de conversão.

Palavras-chave: etanolise, biodiesel, ultrassom, óleo de soja, óleo residual.

ABSTRACT

Biodiesel production is already a reality in the world, however due to production costs, it is not an economically competitive fuel yet. In this sense, studies of alternative processes to obtain biodiesel through transesterification reaction have been studied aiming increased yields, reduced reaction time, decreased reagent consumption and reduced environmental impacts. Those studies include the use of ultrasonic radiation and the viability of ethanol as a raw material. The lower reactivity of ethanol compared to methanol makes the transesterification reaction slower, in addition to be required higher temperature and alcohol excess. The technical feasibility of ethanol use in biodiesel production can contribute effectively to obtain 100% renewable and sustainable supplies biodiesel, considering ethanol's consolidated production in Brazil. The transesterification that occurs between the triglyceride and the alcohol for producing biodiesel takes place in the interface region between those two reagents, since they are not much miscible. The ultrasound use in chemical processes favors both the mass transfer and as well as the reaction itself, offering thus a lower time reactions, reduced amount of reagents and milder physical conditions. This study aimed to investigate the use of ultrasonic irradiation as an alternative for overcoming the difficulties in biodiesel producing through ethylic route. In order to carry out the reactional experiments it was used a 750 watt ultrasonic processor equipped with titanium probe. The experiments were conducted in the presence of 250g of soybean oil (SO) and residual oil (RO), without external heating and constant mechanical agitation. It was also carried out a two levels and three factors (2^3) factorial experiment planning, which were established minimum (-) and maximum (+) values for studying the influence of factors (I) ratio of oil/ethanol, (II) amount of catalyst and (III) sonication time in biodiesel production. Through the obtained results it was possible to show that with the aid of ultrasonic irradiation it is possible to obtain suitable quality biodiesel using ethanol as raw material in very short reaction times. The use of ultrasound proved to be a promising alternative, since it allowed the use of mild reaction conditions of temperature, without using a large excess of ethanol and getting good conversion rates.

Key-words: ethanolysis, biodiesel, ultrasound, soybean oil; residual oil.

1 INTRODUÇÃO

A ação do homem no meio ambiente vem crescendo cada vez mais e de forma desordenada causando perturbações significativas ao ambiente e conseqüentemente, a todo ser vivo do planeta. As emissões de CO₂ para a atmosfera a partir de fontes antropogênicas têm aumentado e estão provocando sérias mudanças no clima. Entre as principais fontes emissoras de CO₂ e outros gases poluentes está a queima de combustíveis de origem fóssil. Existe a necessidade de diminuir a dependência do petróleo e as emissões de gases liberados devido a sua queima e de seus derivados, através do uso de fontes alternativas de energias renováveis que possam substituir os combustíveis fósseis total ou parcialmente, que tenham propriedades similares e que sejam menos poluentes (MENDONÇA, 2007).

Uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo, em especial ao óleo diesel, é o uso de óleos vegetais e gorduras animais. Porém, a utilização direta do óleo *in natura* pode causar dano nos motores ciclo diesel (OSAKI & BATALHA, 2008). No entanto, estes problemas podem ser superados por meio de uma reação de transesterificação, onde se obtêm o biodiesel. O biodiesel pode ser produzido industrialmente pela transesterificação de triacilglicerídeos de origem vegetal ou animal, sendo constituído de uma mistura de ésteres de ácidos graxos, cujas estruturas moleculares apresentam uma enorme semelhança físico-química com as estruturas dos constituintes do óleo diesel mineral (SOUZA *et al.*, 2007). Como matérias-primas para obtenção do biodiesel, podem ser utilizados diferentes óleos vegetais (dendê, soja, girassol, amendoim, algodão, etc.), gorduras animais, além de óleos e gorduras residuais (MOTHÉ *et al.*, 2005).

A mistura de biodiesel no diesel mineral já é uma realidade na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil. No final de 2010, o Brasil contava com 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para operação, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 13.155,33 m³/dia. Destas 64 plantas, 47 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 11.542,80 m³/dia de capacidade (ANP, 2010). Deve-se ressaltar que a produção de biodiesel no Brasil é realizada basicamente através do uso de metanol como insumo devido a questões de mercado e processo.

No mundo, o uso de diesel de petróleo está principalmente ligado ao setor de transporte. No primeiro semestre de 2010, cerca de 10% do óleo diesel consumido no Brasil foi importado. Este combustível, utilizado especialmente no transporte de passageiros e de cargas, é o mais utilizado no país, com comercialização anual da ordem de 38,2 bilhões de litros, o que corresponde a 57,7% do consumo nacional de combustíveis veiculares. O uso do biodiesel permite a economia de divisas, tratando-se de uma vantagem estratégica ao reduzir a dependência das importações de petróleo. O uso comercial do B5 (mistura de 5% do biodiesel ao diesel, obrigatório no Brasil a partir de janeiro/2010) cria um mercado potencial para a comercialização de biodiesel, o que representa uma economia na importação de diesel. O Brasil apresenta reais condições para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo por dispor de solo e clima adequados ao cultivo de oleaginosas. Assim, além de assegurar o suprimento interno, o biodiesel produzido no Brasil tem grande potencial de exportação (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010).

O uso do biodiesel como combustível também abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes da geração de empregos, valorização do campo e promoção do trabalhador rural, além de demanda por mão de obra qualificada para o processamento e beneficiamento dos óleos vegetais. O aproveitamento do biodiesel traz também efeito econômico benéfico de reversão no fluxo internacional de capitais, na medida em que permite a redução das importações de diesel, além da comercialização internacional de certificados de redução de emissões de gases de efeito estufa (MONTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Um fator que deve ser considerado é que as oportunidades e benefícios do uso do biodiesel como combustível podem ser potencializados através do uso do álcool etílico como insumo na sua produção. Existem dificuldades tecnológicas que precisam ser superadas, entretanto, é importante que pesquisas que busquem a viabilização técnica do uso do etanol sejam conduzidas considerando que o mesmo pode ser obtido de fonte 100% renovável e possui produção consolidada no Brasil. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é estudar a utilização da irradiação ultrassônica como uma alternativa para superação das dificuldades encontradas para produção biodiesel utilizando a rota etílica.

1.1 Matérias-primas para a produção do biodiesel

Óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, pouco solúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é baseada na sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triacilglicerídeos, resultantes da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (WUST, 2004; BARROS *et al.*, 2008). A composição de alguns óleos e gorduras pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição dos óleos vegetais e gorduras animais em termos de ácidos graxos (Fonte: Campestre Ind. e Com. de óleos vegetais LTDA).

Ácidos graxos	Óleo de Algodão	Óleo de Girassol	Óleo de Palma	Óleo de Soja	Sebo Bovino	Óleo de Peixe	Óleo de Mamona
Mirístico	0,4-2,0	< 0,5	0,5-2,0	< 0,5	1,0-6,0	0,4-12	-
Palmítico	17,0-31,0	3,0-10,0	35,0-47,0	7,0-14,0	20,0-37,0	0,9-22	0,1-0,2
Palmitoléico	0,5-2,0	< 1,0	< 0,6	< 0,5	1,0-9,0	0,6-13	-
Esteárico	1,0-4,0	1,0-10,0	3,5-6,5	1,4-5,5	25,0-40,0	0,2-0,7	0,9-0,2
Oléico	13,0-44,0	14,0-35,0	36,0-47,0	19,0-30,0	31,0-50,0	0,7-17	2,9-0,6
Linoléico	33,0-59,0	55,0-75,0	6,5-15,0	44,0-62,0	1,0-5,0	0,1-0,3	0,3-0,5
Linolênico	0,1-2,1	< 0,3	< 0,5	4,0-11,0	-	0,4-0,1	0-0,5
Ricinoléico	-	-	-	-	-	-	88
Outros	< 2,7	< 4,5	< 1,4	< 2,6	-	0,1-14	3,1

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas (MONTHÉ e AZEVEDO, 2002), como mostrado na Figura 1. O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais. A existência de isômeros trans, geralmente, é resultado de processos de hidrogenação (SONNTAG, 1979).

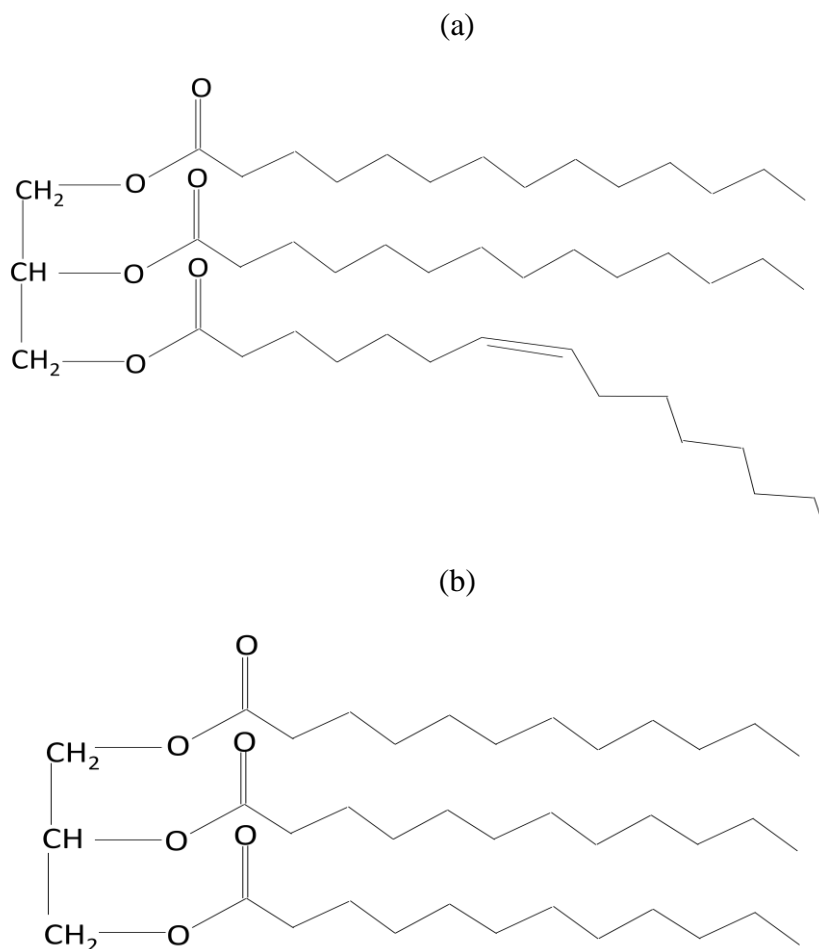


Figura 1: Moléculas de Triacilglicerídeos: (a) Triacilglicerídeo contendo um ácido graxo monoinsaturado, (b) Triacilglicerídeo composto exclusivamente por ácidos graxos saturados.

No Brasil, devido a sua extensão territorial e a variedade endofo-climática (solo e clima), optou-se, através do Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB, 2004), pela produção descentralizada de biodiesel através da utilização de diferentes matérias-primas, conforme as diferentes vocações regionais do território brasileiro (Figura 2).



Figura 2: Especificidades regionais para produção de oleaginosas com vistas à produção de biodiesel, conforme concepção inicial do PNPB (Fonte: PNPB, 2004).

De acordo com a ANP, em dezembro de 2010, as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel foram o de óleo de soja, o sebo e o óleo de algodão (ANP, 2010). O aproveitamento energético de óleos vegetais *in natura* ou residuais e gordura animal para a produção de biodiesel podem trazer benefícios para a sociedade brasileira através de geração de postos de trabalho, especialmente no setor primário, tendo em vista o potencial para a implementação de plantações de diferentes oleaginosas e o grande rebanho animal, em especial o bovino, existente no país (FREITAS & NACHILUK, 2009). De acordo com o PNPB, o país não deve privilegiar rotas tecnológicas, matérias-primas e escalas de produção agrícola e agroindustrial. Entretanto, em 2010, o óleo de soja foi a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil. Conforme pode ser observado na Figura 3, o óleo de soja responde por quase 83% da produção de biodiesel, enquanto que a gordura bovina por 12,92% (ANP, 2010).

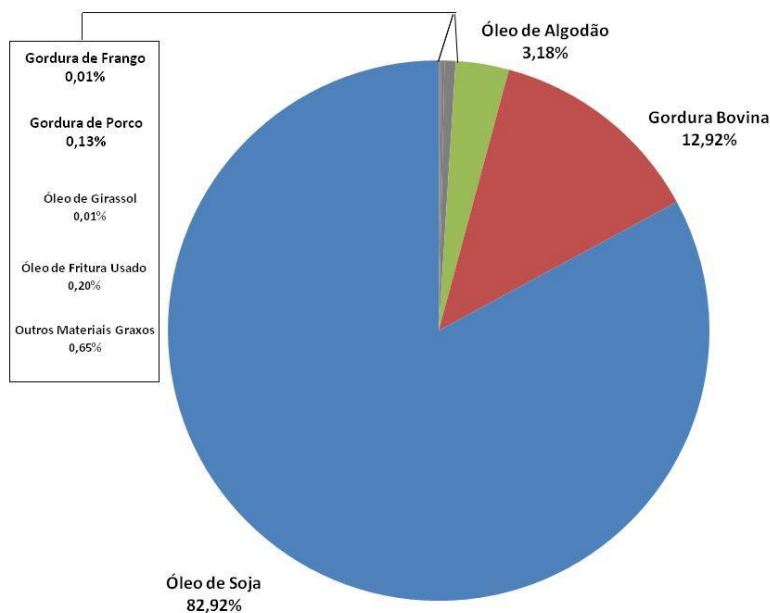


Figura 3: Principais Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel, dezembro de 2010. Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Boletim mensal de biodiesel (ANP, 2010).

O óleo residual de fritura corresponde a 0,20% das matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil. No entanto, essa matéria-prima apresenta-se como uma alternativa viável do ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que no Brasil, parte do óleo vegetal residual é destinada à fabricação de sabões e a maior parte deste resíduo é descartada na rede de esgotos (MITTELBAACH, 1988). A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui um fator negativo, no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público causam problemas no tratamento da água. A presença deste material, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo a transferência do oxigênio da atmosfera para a água e, os óleos e os ácidos graxos em seu processo de decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido levando à uma maior demanda bioquímica de oxigênio (DBO), o que causa alterações no ecossistema aquático (LEITE, 2008). Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel:

- A primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo;

-A segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, pois, por se tratar de um resíduo, o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido;

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

Apesar das vantagens citadas, vale ressaltar que normalmente o óleo residual traz consigo muitas impurezas, provenientes dos processos de fritura. Dessa forma, processos de purificação e desumidificação antes da produção do biodiesel são necessários (PASQUELETO, 2008). A utilização dessa matéria-prima para a produção de biodiesel requer uma avaliação criteriosa da qualidade do óleo para se avaliar o estado de degradação do mesmo e definir o processo de produção do biodiesel mais adequado (CARRAPATO, 2010).

1.2 Rotas de produção do biodiesel

A utilização direta de óleo e gorduras como combustíveis pode causar danos aos motores a diesel como a ocorrência de excessivos depósitos de carbono, obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante e comprometimento da durabilidade do motor. No entanto, esses problemas podem ser superados por meio de uma reação de transesterificação (ABREU *et al.*, 2004). Essa reação consiste basicamente em transformar os óleos em seus ésteres correspondentes, cuja estrutura molecular apresenta uma enorme semelhança físico-química com o óleo diesel mineral (SOUZA *et al.*, 2007). Embora a transesterificação seja o processo mais utilizado para a produção de biodiesel, este pode ser obtido também através de esterificação, microemulsões e a pirólise.

O processo conhecido como microemulsão é definido como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas com dimensões da ordem de 1 a 150 nm, formadas espontaneamente por dois líquidos, normalmente pouco

miscíveis, e por um ou mais anfifílicos iônicos ou não iônicos. A microemulsão de óleo vegetal com solventes, como etanol, metanol e 1-butanol, apresentam resultados satisfatórios em termos de conteúdo de cinzas, de enxofre e de ácidos graxos livres, mas a grande quantidade de depósitos de carbono, aumento da viscosidade do óleo lubrificante e a ocorrência de combustão incompleta em testes de laboratório com motores a diesel inviabilizam a sua utilização (MA e HANNA, 1999).

A pirólise é a decomposição térmica de biomassa a altas temperaturas na ausência de ar. Os produtos formados, geralmente, são misturas de cinzas, líquidos (óleos oxigenados) e gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono). A pirólise do óleo vegetal produz diversos compostos que atendem a algumas das exigências para ser utilizado como combustível. Entretanto, os compostos produzidos variam com a fonte do óleo utilizado e apresentam grandes quantidades de cinzas, de resíduos de carbono e ponto de névoa (MA e HANNA, 1999).

Esterificação é o processo de obtenção de ésteres formados a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um grupo alcóxila (-OR), ou seja, é uma reação de condensação de um ácido carboxílico com um álcool produzindo éster e água, catalisada por ácidos ou bases. Reações de esterificação são exemplos de reações reversíveis, sendo a reação inversa conhecida como hidrólise (Figura 4) (MA e HANNA, 1999).

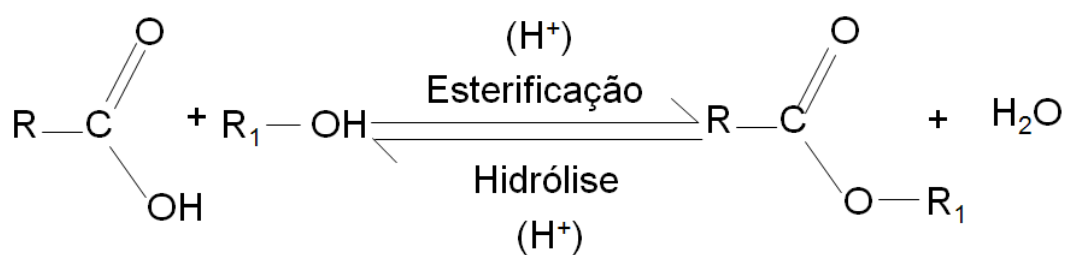


Figura 4: Reação de Esterificação.

1.2.1 Transesterificação

A transesterificação é o processo mais utilizado para a obtenção de biodiesel e possui basicamente as seguintes etapas: reação; decantação; lavagem e secagem. Na

reação, triacilgliceróis, presentes no óleo, reagem com um álcool de cadeia curta, em presença de um catalisador, tendo como produto o biodiesel (mistura de ésteres) e como co-produto o glicerol (Figura 5).

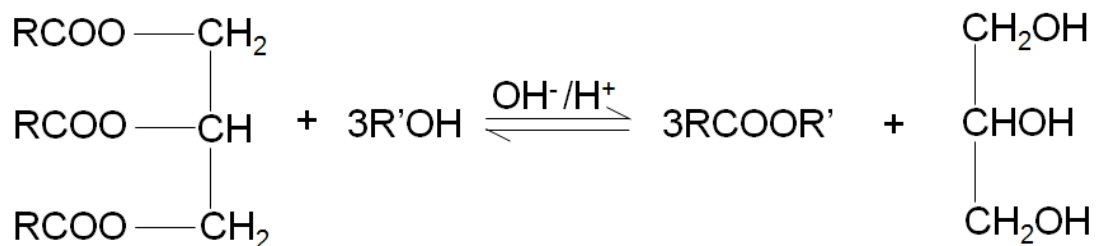


Figura 5: Reação de transesterificação.

Triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos, cuja reação característica é a substituição nucleofílica acílica. A transesterificação é um exemplo típico no qual um éster se transforma em outro pela substituição do grupo alcoxila. O processo de obtenção do biodiesel com catálise alcalina é uma reação de transesterificação em que os ésteres são triacilgliceróis e o nucleófilo é um alcóxido. Nesta reação, as principais etapas são as seguintes: (1) formação do alcóxido, (2) adição do nucleófilo, (3) eliminação do grupo de saída e (4) regeneração do catalisador (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). O mecanismo da reação de transesterificação para produção do biodiesel, utilizando o metanol como insumo e catalisador alcalino, é apresentado na Figura 6.

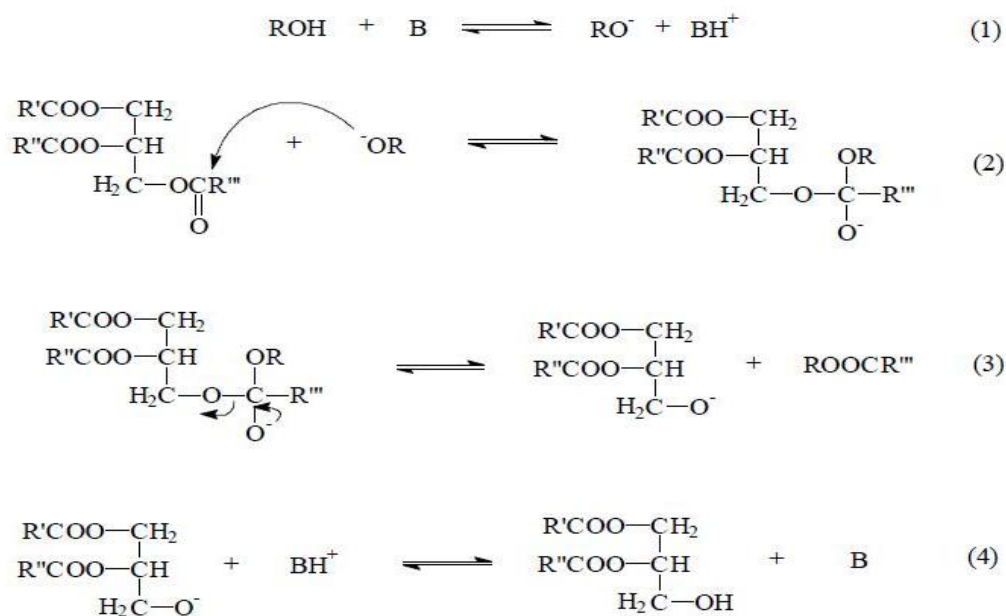


Figura 6: Etapas do mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisador alcalino: (1) formação do alcóxido, (2) adição do nucleófilo, (3) eliminação e (4) regeneração do catalisador (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Na etapa 1, o álcool em equilíbrio ácido-base com o catalisador (hidróxido de sódio ou potássio) é desprotonado formando o ânion alcóxido. Na etapa seguinte, o alcóxido ataca o carbono carbonílico de um dos grupos acila do triacilglicerol formando um intermediário tetraédrico. Na etapa 3, ocorre a eliminação da base conjugada do glicerol e a formação do éster metílico. Na etapa 4, o catalisador é regenerado e o diacilglicerol é formado. O diacilglicerídeo pode reagir em um segundo ciclo e formar mais uma molécula do éster metílico e o monoacilglicerídeo, que, por sua vez, sofre nova transesterificação fornecendo uma nova molécula do éster e o glicerol (ABREU *et al.*, 2004).

A relação estequiométrica entre o agente transesterificante e o triacilglicerol é de 3:1, porém o caráter reversível da reação exige um excesso molar de álcool. Quando se utiliza o metanol, uma relação de 6:1 tem sido satisfatória para deslocar o equilíbrio e obter melhores rendimentos de ésteres de alquila. Entretanto, um alto excesso de álcool aumenta a solubilidade dos ésteres no glicerol causando problemas na separação destas fases. A concentração do catalisador é outro fator importante que deve ser considerado. No processo catalítico alcalino, por exemplo, é indicada uma relação de hidróxido de sódio ou

potássio de 0,4 a 2% da massa do óleo (LEUNG & GUO, 2006). Uma quantidade muito grande de catalisador pode favorecer a saponificação, produto indesejado na produção do biodiesel.

Existem vários álcoois que podem ser utilizados para a transesterificação da matéria-prima, no entanto, os mais utilizados são o metanol e etanol em vista das maiores reatividades e maiores taxa de conversão nas mesmas condições de produção. Quando se compara o uso do metanol com o etanol, observam-se as seguintes vantagens do primeiro: menor consumo de álcool (cerca de 45% menos); preço menor que o etanol; o tempo de reação para as mesmas condições é cerca de 50% menor; menores temperaturas de reação para uma mesma produção de biodiesel; e os equipamentos são cerca de 25% do volume do que os utilizados da rota etílica. Entretanto, deve-se destacar que o metanol é um produto tóxico e obtido, geralmente, de matéria-prima de origem fóssil. Em contrapartida, o etanol apresenta a vantagem de ser menos tóxico, possui produção consolidada no Brasil, produz biodiesel com maior índice de cetano e maior lubricidade, e é obtido de fonte 100% renovável (INNOCENTINI, 2007; LEUNG & GUO, 2006). Na Tabela 2 apresenta-se uma comparação geral entre as rotas etílica metílica de produção de biodiesel.

Tabela 2: Comparação entre as rotas etílica e metílica de produção de biodiesel através de reação de transesterificação (BONOMI, 2004).

Quantidades e Condições Usuais Médias Aproximadas	Rotas de Processo	
	Metílica	Etílica
Quantidade consumida de álcool por 1000 litros de biodiesel produzido (kg)	90	130
Preço médio do álcool (US\$/kg)	190	360
Excesso recomendado de álcool (%)	100	650
Temperatura de reação (°C)	60	85
Tempo de reação (minutos)	45	90

Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres, a massa reacional final é constituída de duas fases. Essas fases podem ser separadas por

decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente utilizado, também contendo excessos reacionais de álcool e de impurezas (PARENTE, 2003). Na Figura 7 mostra o processo de decantação que é mais barata embora mais lenta do que a centrifugação.

Os ésteres devem ser lavados para remoção de impurezas presentes no meio como o catalisador, excesso de álcool, glicerina livre residual, sal de ácidos graxos, além de tri-, di- e monoacilglicerídeos. Após a desumidificação, obtém-se o biodiesel final, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel. A retirada da umidade pode ser feita por evaporação, adsorção ou reação química. Todos os três métodos são eficientes, mas tem desvantagens. A evaporação envolve gasto térmico, a adsorção e a reação química geram maiores quantidades de resíduos (LEUNG e GUO, 2006).



Figura 7: Processo de separação do biodiesel em laboratório.

1.3 Estudos de processos alternativos para obtenção de Biodiesel

O processo de produção de biodiesel já é uma realidade no mundo, no entanto devido aos custos da produção, ainda não é um combustível economicamente competitivo. Nesse sentido, pesquisas continuam sendo conduzidas com o objetivo de se aumentar o rendimento, reduzir o tempo de reação, diminuir o consumo de reagentes e minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos do processo. Em relação à catálise da reação de transesterificação, normalmente, utiliza-se a catálise homogênea ácida ou básica, dependendo, principalmente, da acidez da amostra, e, alternativamente, pode-se utilizar a catálise heterogênea.

A catálise homogênea básica ainda prevalece como a mais empregada pela indústria por ser fácil de manipular, menos corrosivo e proporcionar uma conversão em ésteres muito elevada. A transesterificação utilizando a catálise básica, mesmo à temperatura ambiente é mais rápida do que quando se utiliza a catálise ácida. Os catalisadores mais usados são os hidróxidos e os alcóxidos, sendo os primeiros de baixo custo e, portanto, economicamente viáveis para o processo. Apesar das vantagens, a catálise homogênea básica apresenta a desvantagem de produzir sabão através de reações secundárias, tais como a neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triacilglicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados. Essas reações são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador e dificultam a separação do glicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Para que o problema da formação de sabão seja superado uma alternativa é o uso da catálise ácida. Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados. Dentre os mais empregados, destacam-se os ácidos clorídrico, sulfúrico e sulfônico, os quais promovem altas conversões em ésteres, mas as reações são mais lentas. Além disso, requerem temperaturas mais altas, geralmente superiores a 100 °C (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

A quantidade de etapas na produção do biodiesel quando se emprega a catálise ácida ou básica é grande devido à necessidade de purificação através de lavagens sucessivas, podendo resultar em perdas do produto, além de geração de efluente. Uma alternativa para se contornar esse problema é o uso de catalisadores heterogêneos que pode reduzir o número de operações associadas ao processo, além de promover uma recuperação

e reutilização mais fácil do catalisador, que por estar em uma fase diferente do meio reacional, é mais fácil de ser separado. No entanto, a catálise heterogênea também apresenta desvantagens como a necessidade de altas temperaturas, maiores tempos de reação e possibilidade de ocorrer a lixiviação do catalisador contaminando o biodiesel (MARCINIUK, 2007).

Outro tipo de catálise que está sendo estudada para a produção do biodiesel é a enzimática, que tem como maior vantagem a possibilidade de ser reutilizada várias vezes sem perder atividade, apresentando altas conversões em ésteres. No entanto, a catálise enzimática ainda não é considerada viável em escala industrial, devido aos elevados custos envolvidos nos processos e aos longos períodos requeridos para as reações (RANGANATHAN *et al.*, 2008).

Em termos de fornecimento energético para produção de biodiesel, o uso de microondas parece ser uma alternativa promissora (MAZZOCCHIA *et al.*, 2004; LEADBEATER *et al.*, 2006). As microondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, que possuem uma frequência entre 300 a 300.000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m (SANSEVERINO, 2002). O uso de microondas em síntese orgânica, muitas vezes, acelera a reação e aumenta o rendimento, permitindo a execução da reação de modo simples, eficiente e seguro. Um estudo do uso de microondas foi realizado para a produção de biodiesel utilizando óleo de soja cru e reciclado (MAZZOCCHIA *et al.*, 2004). A reação foi conduzida em escalas de até 3 kg, com KOH a 1% em massa, a 50°C em um forno de microondas de 600 W. Nestas condições, o biodiesel foi obtido com rendimento satisfatório em apenas alguns minutos. Bons resultados também foram obtidos com óleo de fritura residuais (MARQUES, 2008).

Além do uso de microondas, o ultrassom também tem sido utilizado como meio de acelerar a transesterificação (STAVARACHE *et al.*, 2007). O ultrassom é particularmente útil em reações como a transesterificação, nos quais os reagentes são pouco miscíveis, uma vez que o mesmo promove choques mais eficientes entre os líquidos, causando assim a emulsificação da mistura. Além das variáveis comuns, a frequência e a potência do ultrassom também influenciam no rendimento e no tempo da reação. Álcoois secundários, por exemplo, os quais não sofrem a transesterificação em procedimentos convencionais,

são rapidamente convertidos ao biodiesel quando a reação é realizada na presença de ultrassom (STAVARACHE *et al.*, 2005).

1.4 Ultrassom

As ondas ultrassônicas são ondas mecânicas com frequências maiores que as audíveis para o ser humano, ou seja, acima de 16 KHz, e se propagam através da matéria com uma velocidade que pode variar desde centenas de metros por segundo no ar, até milhares de metros por segundo em sólidos. Na água e em soluções aquosas diluídas, sua velocidade é da ordem de 1500 m/s (SORIANO, 2006).

O ultrassom foi descoberto por Pierre e Jacques Curie em 1880. Na oportunidade, os pesquisadores estudavam a variação das dimensões físicas de certos cristais e cerâmicas quando submetidos a campos elétricos, efeito esse conhecido como piezolétrico. É notório que certos materiais, ao receberem uma tensão alternada em suas faces opostas, produzem expansões e contrações alternadas, na frequência imposta. Se a frequência de compressão e expansão da superfície do cristal for maior que 20 Hz, há produção de som (STAVARACHE *et al.*, 2005).

Em 1894, Thornycroft e Barnaby, arquitetos navais, construtores do primeiro torpedo para a Marinha Real Britânica, observaram que uma rápida erosão ocorria nos propulsores dos torpedos, devido a um efeito denominado cavitação, causado pelo giro em grande velocidade dos próprios propulsores. A cavitação é um termo associado à formação de bolhas ou cavidades, cujo colapso implosivo vem acompanhado de enorme turbulência, calor e pressão que seriam transmitidos à superfície dos propulsores causando corrosão (STAVARACHE *et al.*, 2005; MARTINES *et al.*, 2000).

Paul Langevin, em 1912, apresentou um trabalho numa competição criada com o intuito de desenvolver novas técnicas para o estudo da topografia do fundo do mar. Esta competição foi organizada após o naufrágio do Titanic, causado pela colisão com um *iceberg*. O trabalho de Langevin resultou no que hoje conhecemos com o nome de SONAR (Sound Navigation And Ranging). O funcionamento do SONAR é fundamentado no envio de um pulso ultrassônico a partir da quilha da embarcação para o fundo do mar, de onde é

refletido. Como a intermitência de tempo entre o envio e recebimento do pulso (detectado na própria quilha) é igual ao dobro do tempo necessário para percorrer a distância entre a quilha e o fundo, é possível, calcular a profundidade do mar num dado ponto. Este princípio também se aplica à detecção de outros corpos estranhos, como *icebergs*, que podem ser assim detectados, mesmo a grandes distâncias (SORIANO, 2006).

Em 1927, Alfredo Loomis foi o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se através de um meio líquido, causando cavitação e interferindo em fenômenos químicos. O efeito químico do ultrassom foi publicado pela primeira vez no *Journal of American Chemical Society* (RICHARD e LOOMIS, 1927).

Nos últimos anos, o número de trabalhos publicados na área de sonoquímica tem aumentado como pode ser visto na Figura 8. Os artigos publicados abordam, principalmente, a utilização da energia do ultrassom em preparo de amostras, síntese orgânica, degradação de polímeros, sonogéis e preparação de catalisadores.

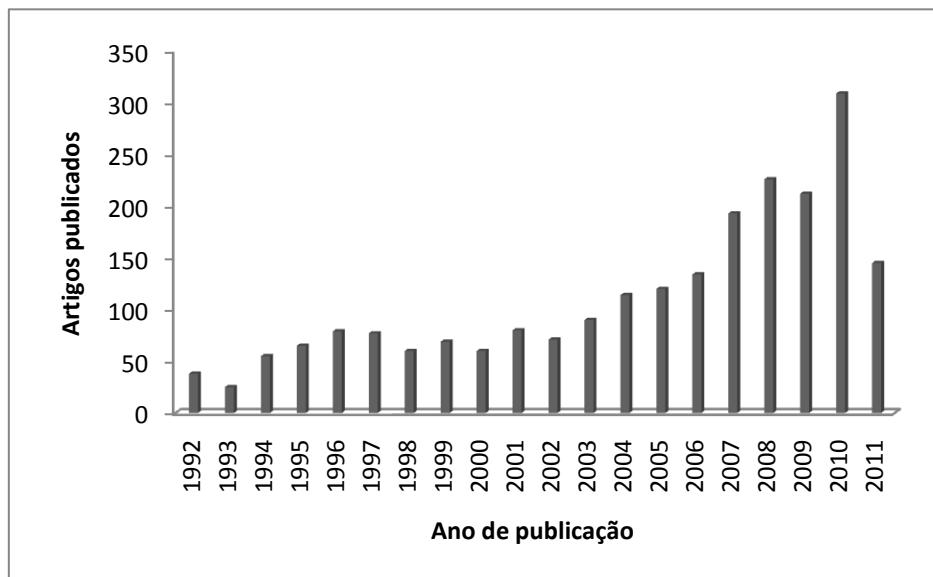


Figura 8: Trabalhos publicados na área de Sonoquímica entre 1992 e 2010. Os dados do ano de 2011 se referem ao período de janeiro. Fonte *Science Direct*. Palavras-chave: Sonochemistry, ultrasound, pesquisa em toda extensão do texto.

As ondas ultrassônicas podem ser geradas com alta e baixa potência sendo que o ultrassom de alta potência provoca modificações físicas e químicas na amostra devido ao processo de cavitação. O ultrassom de baixa potência é utilizado em testes não destrutivos. O uso do ultrassom está relacionado às ondas de choque, que resultam da aplicação de campo acústico sobre o meio material, o que aumenta a interação entre as fases promovendo uma transferência de massa no sistema mais efetiva e rápida. Estudos realizados com ultrassom em sistemas homogêneos e heterogêneos apontaram que os efeitos das ondas mecânicas devem ser considerados não apenas como um sistema de agitação. Existem duas teorias que procuram explicar a quantidade de energia associada ao uso do ultrassom. A mais conhecida é a teoria do “ponto quente”, que confere à implosão de bolhas de cavitação o aumento de temperatura devido à liberação de grande quantidade de energia. A segunda teoria aceita postula que a liberação de energia é proveniente tanto da implosão quanto da fragmentação das bolhas de cavitação, com conseqüente formação de fortes campos elétricos devido ao segundo fenômeno (SORIANO, 2006 apud Lepoint e Mullie, 1994). Ambas as teorias se baseiam na criação de bolhas de cavidades, que quando em condições extremas implodem liberando grande quantidade de energia. Dessa forma, é importante entender como ocorre a formação, crescimento e colapso dessas bolhas.

1.4.1 Cavitação

A formação da onda ultrassônica é proveniente de um processo físico, baseado na formação, crescimento e colapso de cavidades de vapor e/ou gases em um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas. Durante a etapa de compressão, a pressão é positiva e as moléculas são comprimidas ficando mais juntas, enquanto que a expansão resulta em “vácuo”, chamado de pressão negativa. Observam-se, então, ciclos de compressão-expansão que geram as cavidades (SORIANO, 2006).

Quando no estado líquido, as moléculas ficam mais próximas devido à força de interação entre elas e observa-se o fenômeno de tensão superficial. Para que uma cavidade seja formada é necessário que, durante o ciclo de expansão da onda sonora, gere-se uma pressão negativa que supere a tensão superficial do líquido. A amplitude da pressão negativa necessária depende do tipo e da pureza do líquido. Líquidos puros possuem tensão

muito grande e os geradores atuais de ultrassom não produzem pressão negativa suficiente para a formação de cavitação (STAVARACHE *et al.*, 2005). Para superar a tensão superficial da água pura, por exemplo, seria necessária uma pressão negativa na ordem de 1000 atm para que ocorresse a formação de cavidades. No entanto, os aparelhos disponíveis atualmente não conseguem gerar mais que 50 atm de pressão negativa. Para diminuir as tensões superficiais da água, Nascentes *et al.* (2001) propuseram a adição de detergente na água para facilitar a criação da bolha, uma vez que, na medida em que se aumenta o número de partículas invisíveis ou bolhas de gás, as forças intermoleculares vão se tornando mais fracas.

Dentro do líquido as bolhas são instáveis. Se a bolha for de tamanho grande, ela flutuará e explodirá na superfície. Entretanto, se a bolha for pequena, a mesma se dissolverá dentro do líquido. Quando irradiada com ultrassom a bolha absorve continuamente energia a partir de ciclos alternados de compressão e expansão da onda sonora. Esse processo permite a expansão e contração, estabelecendo o equilíbrio dinâmico entre o vapor interno da bolha e o líquido externo (STAVARACHE *et al.*, 2005). Eventualmente a onda ultrassônica sustenta uma bolha, que oscilará somente em tamanho. Em outros casos, o tamanho médio da bolha aumentará.

De acordo com Suslick (1989), esse crescimento é inerente à intensidade das ondas ultrassônicas. Quando em alta intensidade, a cavidade se expande rapidamente durante os ciclos de pressões negativas não tendo oportunidade de encolher nos ciclos de compressão. Em ultrassom de baixa intensidade, o tamanho da cavidade varia em etapas com ciclos de expansão e compressão. Quando produzida a partir de ultrassom com baixa frequência, a área da superfície de uma cavidade é ligeiramente maior durante os ciclos de expansão do que durante os ciclos de compressão, devido à quantidade de gás que penetra na bolha ser maior do que a quantidade de gás que sai da bolha. Ou seja, durante o processo de expansão os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade ou na interface evaporam-se resultando na expansão da cavidade. Durante a etapa de compressão estes gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando num aumento efetivo da cavidade (MARTINES *et al.*, 2000).

Durante o crescimento da cavidade, esta pode eventualmente atingir um tamanho crítico, onde absorverá mais eficientemente a energia do ultrassom. A frequência do ultrassom influencia no tamanho crítico da cavidade. Aproximadamente 170 μ m de diâmetro é o tamanho crítico de uma cavidade utilizando ultrassom na frequência de 20 kHz. Quando uma cavidade cresce rapidamente, devido à alta ou baixa intensidade da frequência do ultrassom, não consegue absorver de forma eficiente a energia do ultrassom. Esse fato provoca o colapso da cavidade, pois a mesma não consegue se sustentar permitindo que o líquido invada seu interior e a bolha implode. Ao implodir, ocorre a liberação de grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido o que estabelece um ambiente propício para reações químicas (SORIANO, 2006; MARTINES *et al.*, 2000).

Segundo Soriano (2006), a compressão adiabática rápida de gás e vapor dentro da bolha provocando o aumento da temperatura no líquido, causando o aumento da temperatura do líquido, que envolve imediatamente a cavidade, criando uma região extremamente quente denominada “ponto quente”. Essa região é muito pequena, mas tem alta temperatura, ocasionando na implosão uma rápida dissipação deste calor. A temperatura da solução ou suspensão aumenta muito pouco devido ao colapso da bolha. Através de medidas cinéticas Suslick (1989) descobriu duas regiões nítidas associadas com a temperatura de implosão da cavidade: I) o centro da bolha, onde o gás e o vapor atingem a temperatura de 5500°C (temperatura da superfície do sol); e II) o líquido que envolve imediatamente a cavidade (com tamanho aproximado de 200 nm), cuja temperatura pode atingir 1900-2100°C. Estas duas regiões foram representadas esquematicamente por Barbosa & Serra (1992) conforme pode ser observado na Figura 9.



Figura 9: Modelo de duas regiões de reação sonoquímica (BARBOSA & SERRA, 1992).

Durante o processo reacional, as velocidades quase sempre aumentam com o acréscimo da temperatura. Por sua vez, os processos sonoquímicos podem sofrer efeitos contrários, sendo observada uma diminuição de sua velocidade com o aumento da temperatura do sistema. Isto acontece porque com o incremento da temperatura ocorre um aumento da pressão de vapor do líquido, fazendo com que as bolhas passem a conter mais vapor, o que contribui para um aumento da sua estabilidade. Esta estabilização das bolhas de cavitação tem como resultado uma diminuição da quantidade de implosões (FLINT *et al.*, 1991; SUSLICK *et al.*, 1997).

Os processos sonoquímicos não dependem de modo significativo da frequência da radiação aplicada. Apesar de a frequência alterar o tamanho crítico da bolha de cavitação, não há mudança significativa no número de implosões (SORIANO, 2006). As dinâmicas de crescimento e implosão da cavidade dependem de algumas condições tais como a natureza das soluções e/ou suspensões sonicadas. Em sistemas de líquidos pouco miscíveis, por exemplo, a reatividade é aumentada em virtude de o ultrassom promover uma emulsificação da mistura, impedindo que as microbolhas geradas se reajuntem. Muitas reações orgânicas têm suas velocidades e reatividades alteradas em função deste fenômeno (SORIANO, 2006 e MARTINES *et al.*, 2000).

Em reações de transesterificação, o uso de ultrassom aumenta a interação entre as duas fases pouco miscíveis devido ao colapso e cavitação das bolhas, provocando jatos que

melhoram a penetração de um líquido no outro, destruindo a interface entre os líquidos e causando uma emulsificação. Esse processo pode favorecer tanto a transferência de massa, como também a própria reação, oferecendo assim reações com menor tempo, menor quantidade de reagentes e condições físicas mais brandas (HANH *et al.*, 2008).

1.4.2 Propagação do ultrassom

O ultrassom se propaga no meio através de ondas sucessivas que passam de uma molécula a outra devido à propriedade elástica existente. Para representar essa propagação, Martines *et al.* (2000) utilizou um diapasão, conforme mostrado na Figura 10. Quando o diapasão entra em movimento se expandindo (Figura 10a), há uma compressão do sistema, comprimindo as moléculas mais próximas, representadas no primeiro nodo da onda. Quando entra em equilíbrio, não há compressão e nem expansão próximo do diapasão (Figura 10b). Quando as hastes do diapasão se comprimem ocorre descompressão do sistema de moléculas do meio de propagação (Figura 10c). Portanto, o movimento do diapasão causa um movimento periódico de compressão e expansão das moléculas adjacentes (Figura 10d), resultando na propagação das ondas ultrassônicas.

Para que ocorra propagação é necessário que o meio tenha propriedades elásticas. O movimento de um corpo vibrando é transmitido às moléculas adjacentes, as quais, antes de retornarem à posição de equilíbrio, transmitem esse movimento para as moléculas que estão ao redor. Esse movimento periódico cria ciclos de compressão expansão, característico do fenômeno de cavitação (MARTINES *et al.*, 2000).

Um meio é considerado elástico quando uma força externa é aplicada e seu comprimento, forma e volume são preservados. Os materiais elásticos possuem forças restauradoras que tendem a retornar o material à sua condição original após a remoção das forças externas.

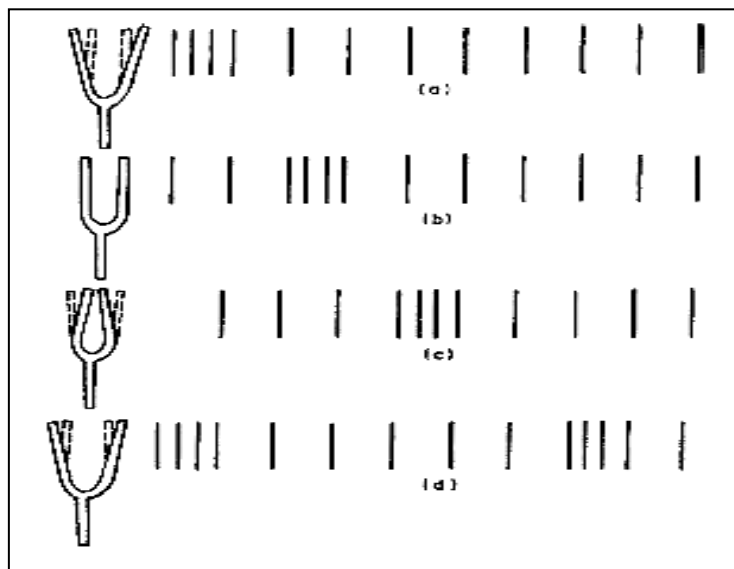


Figura 10: Ondas de pressão no ar produzidas por diapasão (MARTINES *et al.*, 2000).

1.4.3 Aplicações do ultrassom

O ultrassom tem sido utilizado em diversos campos da ciência. Na indústria, o ultrassom é aplicado para limpeza de materiais, solda de plásticos, preparação de emulsões e suspensões, desgaseificação de solventes e avaliação não-destrutiva de materiais, ou seja, na obtenção de dados sobre defeitos, fraturas, aglomerados, inclusão e anisotropia. Na medicina, é empregado em análise de imagens e estimulação do calo ósseo (MARTINES *et al.*, 2000). Na Química Analítica, os sistemas geradores de ondas ultrassônicas são largamente empregados na etapa de preparo de amostras (KORN, 2003). De acordo com Martines *et al.*(2000), em reações químicas, o ultrassom desempenha um papel importante, uma vez que favorece a interação entre diferentes fases como, por exemplo, na migração do nucleófilo para a fase orgânica em processos de alquilação do indol e em reações de hidrólise de éster, aumentando o rendimento e a velocidade de reação, uma vez que propicia a formação de emulsão mais estável de partículas pequenas dos reagentes.

1.5 Aplicações do ultrassom em reação de transesterificação

Os processos de produção convencional de biodiesel usado atualmente através de uso de aquecimento e agitação mecânica podem ser substituídos por processos alternativos, como utilização de ultrassom, a fim de se minimizar o tempo de reação, quantidade de reagentes empregados e até mesmo modificar a eficiência do processo quanto ao rendimento da reação.

Na Tabela 3 são sumarizados alguns procedimentos para obtenção de biodiesel auxiliado por irradiação ultrassônica utilizando diferentes matérias-primas, tipos de álcool e catalisadores. De maneira geral, as frequências utilizadas nos experimentos variaram de 20 a 40 kHz, enquanto que as potências variaram de 200 a 5000 W. A potência e a frequência tem influência na reação, uma vez que altas frequências fornecem maior energia para o processo reacional e quanto maior a potência maior as mudanças físicas e químicas na amostra (SORIANO, 2006).

Tabela 3: Procedimentos para obtenção de biodiesel auxiliado por irradiação ultrassônica.

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo	Conversão, %	Referência
Soja	Metanol (6:1)	KOH (1,5%)	2h	99	COLUCCI <i>et al.</i> , 2005
	Etanol (6:1)			99	
	1-Butanol (6:1)			92	
	2-Propanol (6:1)			29	
Soja	Metanol (6:1)	KOH (1,0%)	15 min	100	JI <i>et al.</i> , 2006
Soja	Metanol (6:1)	KOH (1%)	5 min	97	SINGH <i>et al.</i> , 2007
Óleo de peixe	Etanol (6:1)	KOH (1%) C ₂ H ₅ ONa (0,8%)	30 min	92,4	ARMENTA <i>et al.</i> , 2007
			10 min	92	
Palma	Metanol (6:1)	KOH	20 min	90	STAVARACHE <i>et al.</i> , 2007
Algodão	Metanol (7:1) Etanol (7:1)	NaOH (2%)	20 min	95, 78	GEORGOGIANNI <i>et al.</i> , 2008
			60 min	96, 97	
			120 min	95, 98	

Tabela 3: Procedimentos para obtenção de biodiesel auxiliado por irradiação ultrassônica (continuação).

Trioleína	Methanol (6:1)	KOH (1%)	30 min	>98	HANH <i>et al.</i> , 2008
Soja	Metanol (6:1)	PTC/KOH (0,22%)	15 min	96,5	ZHANG <i>et al.</i> , 2009
Trioleína	Metanol (6:1)	KOH (1%)	15 min	98	HANH <i>et al.</i> , 2009
	Etanol (6:1)			98	
	1-Propanol (6:1)			91	
	1-Butanol (6:1)			91	
	1-Hexanol (6:1)			90	
	1-Octanol (6:1)			86	
	1-Decanol (6:1)			83	
Palma destilada	Metanol (7:1)	H ₂ SO ₄ (3%)	150 min	95	DESHMANE <i>et al.</i> , 2009
Sebo bovino	Metanol (6:1)	KOH (0,5%)	70 s	92	TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2009
Soja	Metanol (9:1)	NaOH (0,2%)	30 min	100	RODRIGUES <i>et al.</i> , 2009
Farelo de arroz	Metanol (10:1)	H ₂ SO ₄ (1,5%)	1h	38,46	YUSTIANINGSIH <i>et al.</i> , 2009
Soja	Etanol (10,2:1)	KOH (0,35%)	30 min	91,8	SANTOS <i>et al.</i> , 2009
Soja	Metanol (6:1)	KOH (0,5%)	30 min	>90	MAHAMUNI e ADEWUYI, 2009
Soja	Metanol (6:1)	Novozym 435 (6%)	4h	96	YU <i>et al.</i> , 2010
Palma	Metanol (9:1)	SrO (2,8%)	50 min	>95	MOOTABADI <i>et al.</i> , 2010
		BaO (2,8%)		>95	
Óleo de fritura	Metanol (7:1)	KOH (1%)	40 min	89	HINGU <i>et al.</i> , 2010
Canola	Metanol (5:1)	KOH (0,7%)	50 min	99	THANH <i>et al.</i> , 2010
Óleo residual	Metanol (4:1)	KOH (1%)	0,93 min	99,3	THANH <i>et al.</i> , 2010
<i>Jatropha curcus</i>	Metanol (9:1)	Na/SiO ₂ (3%)	15 min	98,53	KUMAR <i>et al.</i> , 2010

Tabela 3: Procedimentos para obtenção de biodiesel auxiliado por irradiação ultrassônica (continuação).

<i>Oreochromis niloticus</i> (tilápia do Nilo)	Metanol (9:1)	Ácido sulfúrico (2%)	30 min	98,2	SANTOS <i>et al.</i> , 2010
Soja	Metanol (6:1)	KOH (0,75%)	<30 min	>92,5	MAHAMUNI e ADEWUYI, 2010
<i>Jatropha curcas</i>	Metanol (6:1)	NaOH (1%) H ₂ SO ₄ (4 mL)	1,5h	96,4	DENG <i>et al.</i> , 2010
Soja	Metanol	NaOH (6,0g)	45 min	96	CHAND <i>et al.</i> , 2010
Coco	Etanol (6:1)	KOH (0,75%)	7 min	98	KUMAR <i>et al.</i> , 2010
Algodão cru	Metanol (6,2:1)	NaOH (1%)	8 min	98	FAN <i>et al.</i> , 2010

Colucci *et al.* (2005) transesterificaram o óleo de soja com o auxílio de um processador ultrassônico na frequência de 20 kHz e avaliaram a utilização de diferentes álcoois como insumo (metanol, etanol, 1-butanol e 2-propanol). Parâmetros como razão álcool/óleo e porcentagem de catalisador também foram estudados. Os melhores resultados foram obtidos utilizando proporção álcool/óleo de 6:1 e 1,5% de hidróxido de potássio com tempo da reação de 2 horas para o metanol e etanol. Verificou-se que o tipo de álcool afetou significativamente a evolução da reação. Os álcoois mais ácidos reagiram rapidamente com hidróxido de potássio para formar alcóxidos de potássio por ataques aos átomos da carbonila dos glicerídeos, enquanto que os álcoois secundários e terciários reagiram mais lentamente. O rendimento foi de 99%, 99%, 92% e 29% quando se utilizou metanol, etanol, 1-butanol e 2-propanol, respectivamente.

Singh *et al.* (2007) produziram biodiesel a partir de óleo de soja e metanol na proporção 6:1 na presença de 1% de hidróxido de potássio, utilizando reator com processador ultrassônico com frequência de 24 kHz, 400 W de potência e amplitude variando de 20 a 100%. Após 5 min do início da reação, observou-se que a amplitude da

onda crescente resultou em um aumento da temperatura da câmara, bem como os rendimentos em biodiesel. Quando se utilizou 100% da amplitude, o rendimento foi de 99%. Após 10, min de sonicação, verificou-se que o rendimento aumentou apenas para amplitudes abaixo de 50%. Os resultados mostraram que o rendimento aumenta quando se utiliza tempos menores e amplitudes maiores ou tempos maiores e amplitudes menores.

No trabalho de Georgogianni *et al.* (2008), foi realizado a transesterificação de óleo de algodão com metanol e etanol na proporção de 7:1, em presença de catalisador alcalino de hidróxido de sódio. A porcentagem do catalisador no qual se obteve um melhor desempenho foi de 2%, utilizando processador ultrassônico de baixa frequência (24 kHz e 200 W de potência). Após 40 min de reação, o rendimento em ésteres metílicos foi de 97% e 98% quando se empregou o etanol. Nas mesmas condições reacionais, o rendimento do biodiesel produzido a partir da agitação mecânica (600 rpm) ficou em 93% com o metanol após 20 min. Quando se utilizou o etanol, obteve-se um rendimento máximo de 78% após 4h de reação.

No trabalho desenvolvido por Hanh *et al.* (2008), foi investigada a influência da sonicação de baixa frequência (40 kHz e potência máxima de 1200W) na produção de biodiesel a partir da trioleína. Os resultados obtidos foram comparados com a transesterificação convencional com agitação mecânica (1800 rpm). Nos experimentos, utilizaram-se misturas da trioleína com metanol em diferentes proporções (3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e 9:1) e diferentes quantidades de KOH (0,5%, 1,0%, 1,5% e 3%). As melhores condições encontradas para a produção de ésteres metílicos com o auxílio do ultrassom foram razão molar de álcool/trioleína 6:1, 1% de KOH e tempo de reação de 30 min para rendimento de aproximadamente 99%. Quando se avaliou os resultados da transesterificação convencional, observou-se que as melhores condições foram razão álcool/trioleína 6:1, 1,5% de catalisador e tempo mínimo de 4h para obtenção de aproximadamente 98% de rendimento.

Em outro trabalho, Hanh *et al.* (2009) avaliaram a produção de biodiesel através da transesterificação de trioleína com diferentes álcoois (metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, octanol e decanol), utilizando razão molar álcool/trioleína de 6:1 em temperatura ambiente (25°C) e na presença de 1% de catalisadores básicos (NaOH e KOH). Os resultados obtidos com processador ultrassônico (frequência de 40 kHz) foram comparados

com os obtidos com reações conduzidas com agitação mecânica (1800 rpm). Verificou-se que a taxa de éster de alquila formado sob a condição de irradiação ultrassônica foi maior do que sob a condição de agitação mecânica. Observou-se também que com o aumento do número de carbono do álcool, a taxa de formação dos ésteres tendeu a diminuir. A formação de éster com metanol e etanol foi maior do que aqueles com 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol e 1-decanol sob as mesmas condições. A conversão dos ésteres foi de aproximadamente 98% para o metanol, 98% para o etanol, 91% para o propanol, 91% para o butanol, 90% para o hexanol, 86% para o octanol e 83% para decanol com 15 min de sonicação.

Com objetivo de comparar a eficiência da produção de biodiesel através da transesterificação convencional e a transesterificação auxiliada por um processador ultrassônico, Teixeira *et al.* (2009) usaram sebo bovino como matéria-prima, metanol com insumo e hidróxido de potássio como catalisador. Ambas as transesterificações foram conduzidas empregando razão álcool/óleo de 6:1 e 0,5% de KOH. O ultrassom foi utilizado na frequência de 24 kHz e potência máxima de 400 W. Verificou-se que o biodiesel produzido tanto da forma convencional quanto com o ultrassom apresentaram resultados dentro das normas estabelecidas pela especificação oficial brasileira. No entanto, a transesterificação convencional demorou 1 h para se obter uma conversão de 91% enquanto que na reação auxiliada por ultrassom com 70 segundos obteve-se uma conversão de 92%.

Rodrigues *et al.* (2009) avaliaram e otimizaram a produção de biodiesel de óleo de soja com metanol utilizando hidróxido de sódio como catalisador. O estudo foi realizado utilizando baixas concentrações de catalisador (0,2 a 0,6 %) e variando a proporção de álcool/óleo (3:1 a 9:1). A reação foi conduzida em um banho de ultrassom com baixa frequência (40 kHz) e potencia máxima de 4870 W, sob pressão atmosférica e à temperatura ambiente. Obteve-se rendimento de aproximadamente 100% com 30 min de reação, empregando uma proporção álcool/óleo de 9:1 e concentração de catalisador de 0,2%.

Santos *et al.* (2009) estudaram a produção de ésteres etílicos a partir de óleo de soja e etanol. Os experimentos foram realizados após um planejamento fatorial composto central. A razão molar de etanol e óleo foi fixada entre 3:1 e 9:1. A relação concentração do

catalisador (hidróxido de sódio) foi ajustada entre 0,2 e 0,5%. A reação foi realizada em um banho de ultrassom com frequência de 40 kHz e potencia de 4870 W em pressão atmosférica e temperatura ambiente. Verificou-se que tanto a razão álcool/óleo como a quantidade de catalisador foram significativas na produção de ésteres etílicos. A condição ideal de operação foi obtida quando empregado razão molar álcool/óleo de 10,2:1 e 0,35% do catalisador, resultando em uma produção máxima de 91,8% após 30 min de reação.

No trabalho de Mahamuni e Adewuyi (2009) foi avaliada a síntese de biodiesel de óleo de soja utilizando metanol e hidróxido de potássio empregando processador ultrassônico de alta frequência. Os efeitos de vários parâmetros, tais como potência e frequência ultrassônica, razão molar álcool/óleo, quantidade de catalisador e temperatura foram estudadas para otimização do processo. Ao longo do experimento, constatou-se que a frequência e potência ótimas foram 611 kHz e 139 W, respectivamente. Com relação ao catalisador, foram estudadas concentrações de 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,6% e 1%. Observou-se que na medida em que se aumentou a quantidade de catalisador, a conversão aumentou. A razão molar álcool/óleo foi analisada com as seguintes proporções 4:1, 6:1, 7,5:1, 9:1 e 12:1. Com o aumento do excesso de álcool aumentou-se o rendimento. Com a avaliação do efeito da temperatura, observou-se que quando se aumentou a temperatura, o rendimento da reação também aumentou. Para uma temperatura de 40°C, a conversão foi mais de 90% com 30 min de reação.

Yu *et al.* (2010) empregaram a catálise enzimática para produção de biodiesel a partir da reação do óleo de soja com metanol na proporção álcool/óleo de 6:1 e 6% do catalisador Novozym 435. A reação foi conduzida aplicando 50% da potência do banho de ultrassom e agitação de 50 rpm sob temperatura de 40°C para se evitar a desnaturação das enzimas. Nas condições propostas, obteve-se um rendimento de 96% em 4 h de reação, enquanto que a reação não alcançou o equilíbrio e rendimento comparável com até 12 h de reação no procedimento de transesterificação sem ultrassom.

Mootabadi *et al.* (2010) procuraram otimizar a produção de biodiesel de óleo de palma com metanol, usando óxido de bário e estrôncio como catalisadores. A reação foi conduzida com um transdutor de ultrassom capaz de produzir frequência de 20 kHz e potencia máxima de 2000 W. A razão molar de álcool/óleo variou dentro da faixa de 3:1 a 15:1 com intervalo de 3:1, a quantidade de catalisador variou de 0,5% a 3,0%, a amplitude

foi analisada em 25, 50, 75 e 100% e o tempo da reação variou de 10 min a 60 min. As condições ótimas envolveram uma proporção álcool/óleo de 9:1, 3% de catalisador, 50 min de reação e amplitudes de 70% e 80% para o SrO e o BaO, respectivamente, com rendimentos acima de 95% para os dois catalisadores.

Hingu *et al.* (2010) transesterificaram o óleo residual de fritura por 40 min com metanol e hidróxido de potássio usando reator com processador ultrassônico na frequência de 20 kHz. Os diferentes parâmetros operacionais utilizados no trabalho, para otimizar o processo de produção incluiu a razão molar álcool/óleo (4:1, 5:1, 6:1 e 7:1), concentração de catalisador (0,5%, 0,75%, 1,25% e 1,25%), temperatura (35 °C; 45°C e 55°C) e potência ultrassônica (150 W, 200 W e 250 W). Foi observado que, com um aumento na razão molar de 4:1 para 7:1, a extensão da conversão aumentou de 46% para 87%. Observou-se que o aumento da conversão é significativo até uma proporção de 6:1. O efeito do catalisador na reação mostrou que o aumento da concentração de 0,5% para 1% apresentou aumento da conversão de 55% para 89%. Quando se empregou 1,25% de catalisador, observou-se uma diminuição na conversão, possivelmente devido à reações paralelas, como a saponificação. Para a temperatura, observou-se que, um aumento de 35°C para 45°C resultou em um aumento na conversão de 64% para 89%. Com potência de 150 W, a conversão obtida foi aproximadamente 66%, mas quando a potência foi aumentada para 200 W, a conversão aumentou para aproximadamente 89%.

Kumar *et al.* (2010) produziram biodiesel com o auxílio de processador ultrassônico através da transesterificação do óleo de *Jatropha curcus* usando um catalisador sólido Na/SiO₂ e metanol como insumo. Foram analisados o tempo de reação (0 min a 30 min), razão álcool/óleo (5:1 a 15:1), quantidade de catalisador (1% a 5%) e a amplitude (30% a 70%). A condição ótima para a reação envolveu o uso de metanol e óleo na proporção 9:1, 3% de catalisador, 50 % de amplitude e tempo de reação de 15 min. Nessas condições, obteve-se uma conversão de 98,53%.

No trabalho de Santos *et al.* (2010), buscou-se avaliar a produção de ésteres metílicos a partir do óleo de *Oreochromis niloticus* (tilápia do Nilo). A reação foi realizada em banho de ultrassom com baixa frequência e alta intensidade (40 kHz e 60 W), usando metanol como insumo e ácido sulfúrico como catalisador. Foi utilizada a metodologia de superfície de resposta (RSM) para avaliar a influência da razão molar álcool/óleo,

concentração de catalisador e da temperatura. O rendimento máximo de 98,3% foi encontrado quando a reação ocorreu com razão álcool/óleo de 11:1, 1,25% de catalisador e temperatura de 60°C. No entanto, um rendimento de 98,2% foi obtido empregando-se proporção álcool/óleo de 9:1, teor de catalisador de 2% e temperatura de 30°C, que podem ser considerados como melhores condições de operação, porque usa menos excesso de álcool e temperatura mais baixa. O tempo ótimo de reação foi 30 min. Os resultados mostraram que o fator de maior significância na reação foi razão álcool/óleo com nível de confiança de 95%.

Mahamuni e Adewuyi (2010) utilizaram a metodologia de otimização Taguchi (arranjo ortogonal L9) para otimizar a transesterificação do óleo de Soja com metanol utilizando processador ultrassônico. Foram avaliadas a quantidade de hidróxido de potássio, razão álcool/óleo, frequência e potência. A ferramenta estatística utilizada para analisar os resultados foi a análise de variância (ANOVA), com o qual se pode verificar a contribuição relativa dos fatores no rendimento do biodiesel. De acordo com a ANOVA, o parâmetro mais influente foi a quantidade de catalisador que contribuiu com 42,56% para a produção de biodiesel, seguido da energia do ultrassom com 39,95% e a razão álcool/óleo com 11,40%. A frequência ultrassônica não teve influência significativa na reação. As condições ótimas determinadas para essa reação foram às seguintes: frequência de 581kHz, potência de 143 W, 0,75% de catalisador, razão álcool/óleo de 6:1. Nessas condições reacionais, o rendimento alcançado foi de mais de 92,5% em menos de 30 min.

Conforme pode ser constatado no levantamento bibliográfico realizado, a transesterificação auxiliada por ultrassom foi investigada para vários tipos de matérias-primas. De maneira geral, pode-se perceber que o tempo de reação diminui significativamente quando se utiliza energia ultrassônica para auxiliar a reação de transesterificação. Entre os óleos estudados, destaca-se o óleo de soja com reações conduzidas com o metanol. Isso, possivelmente, está relacionado ao fato do metanol ser o insumo mais utilizado mundialmente para a produção de biodiesel devido a eficiência de reação. Dessa forma, percebe-se que existe uma lacuna em relação à estudos sistemáticos para avaliação da aplicação de energia ultrassônica na produção de biodiesel utilizando etanol como insumo, principalmente para reações auxiliadas com sistemas empregando sondas, que vêm demonstrando ser mais eficiente que os banhos ultrassônicos.

1.6. Avaliação da qualidade do biodiesel

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade com o objetivo de fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO *et al.*, 2009). Para se verificar se o biodiesel está de acordo com os parâmetros de qualidade da ANP, este deve ser submetido a análises de caracterização físico-química (Anexo 1).

Um parâmetro importante para monitoração da qualidade do biodiesel é a acidez, uma vez que a mudança desse parâmetro no biodiesel pode indicar a presença de água, que é um problema. A água reduz o calor de combustão do combustível dificultando a partida e diminuindo a potência. Também pode favorecer o crescimento microbiano de bactérias e fungos, podendo ocasionar o entupimento de filtros e corrosão metálica.

Outro parâmetro importante é o ponto de entupimento que representa a maior temperatura em que o biodiesel, quando resfriado, não flui através de um filtro padronizado, ou leva mais de 60 segundos para passar através desse filtro, o que leva à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor (Castilho *et al.*, 2011). O entupimento é devido ao aumento da quantidade de ceras e cristais que se formam em baixas temperaturas. A definição para um máximo valor para essa propriedade depende das estações do ano e da região, mas, de maneira geral, deve estar dentro do intervalo de 0 a 12°C.

A viscosidade é uma medida da resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento (RINALDI *et al.*, 2007). O controle desse parâmetro visa permitir uma boa atomização do combustível e preservar sua característica lubrificante. Altas viscosidades ocasionam heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, acarretando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO *et al.*, 2009). Valores elevados de viscosidades podem ocasionar um aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará forçada e com maior desgaste, além de dificultar a atomização do combustível com consequente combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e material particulado (fuligem). No entanto, valores de viscosidade abaixo da faixa especificada pela ANP podem levar a desgastes

excessivos nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos ao pistão.

A massa específica e densidade são parâmetros importantes na análise da qualidade do biodiesel, e estão ligadas com a estrutura molecular dos compostos presentes no combustível. O aumento da densidade é proporcional ao aumento do comprimento da cadeia carbônica do alquiléster. Os motores são projetados para operar com combustíveis em uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Quando ocorrem variações na densidade mudanças significativas também ocorrem na massa de combustível injetada, dificultando a obtenção de uma mistura de ar/combustível na proporção desejada o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado (MEDEIROS *et al.*, 2003). Valores baixos para a densidade reduzem o desempenho dos motores pela formação de uma mistura pobre, o que leva a uma perda de potência do motor e a um aumento do consumo de combustível.

O ponto de fulgor corresponde à temperatura mínima na qual o combustível forma uma mistura inflamável com o ar. Esta característica está ligada à sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. O ponto de fulgor das misturas de biodiesel aumenta quando se eleva a porcentagem de biodiesel. Assim, tanto o biodiesel puro (cujo ponto de fulgor pode ser superior a 150°C), quanto suas misturas com o diesel de petróleo oferecem mais segurança de armazenagem, manuseio e utilização do que o óleo diesel convencional (RABELO, 2001).

O teste de corrosividade ao cobre é um parâmetro que dá uma indicação relativa do grau de corrosividade do combustível. É uma avaliação do caráter corrosivo do produto no que se diz respeito a peças de cobre, ligas de cobre e outros metais. O teste é feito imergindo uma lâmina de cobre devidamente preparada numa amostra do produto, com a temperatura mantida a 50°C por 3h. Decorrido esse tempo, a lâmina é retirada, lavada e sua coloração é comparada com lâminas-padrão (CARVALHO *et al.*, 2005).

Outro parâmetro importante é a análise do teor de mono, di e triacilglicerídeos presentes no produto final. A presença desses compostos diminui a pureza do éster obtido,

comprometendo a qualidade do biodiesel. A técnica analítica mais utilizada para esta finalidade é a cromatografia a gás (FROEHNER *et al.*, 2007).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar a utilização da irradiação ultrassônica na obtenção de biodiesel utilizando a rota etílica e a catálise básica homogênea.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os fatores que influenciam na transesterificação assistida por ultrassom para obtenção de biodiesel de óleo de soja e óleo de fritura residual empregando álcool etílico como insumo.

- Comparar as condições reacionais do processo desenvolvido com o processo de transesterificação convencional.

- Verificar a qualidade do biodiesel obtido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e matérias-primas

Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico. Os seguintes reagentes foram utilizados: etanol (Quimis, 99,3%), metanol (Nuclear, 99,8%), hidróxido de potássio (Quimis, min 85%), cloreto de amônia (Vetec, 99,5%), e n-heptano, (Fmaia, 99,8%).

O óleo de soja utilizado foi da marca Sinhá tipo 1, produzido através de extração, refino e uma filtração extra. Fabricado em 15 de outubro de 2009.

O óleo de fritura residual foi fornecido em 20 de outubro de 2010 pela empresa Renove, situada na cidade de Salvador, Bahia. O óleo antes de ser utilizado foi filtrado e desumidificado.

3.2 Equipamentos e análises

Os experimentos realizados para obtenção de biodiesel através da transesterificação convencional foram conduzidos em um reator Labmax de 2L da Mettler Toledo. Os experimentos com o ultrassom foram realizados com processador ultrassônico de 750 watts e 20 kHz de frequência da Sonics, modelo VC 750, equipado com *sonda* de titânio de 1/2” e 240mm de comprimento. As análises cromatográficas foram realizadas empregando-se um instrumento Varian CP-3800 GC equipado com um sistema de injeção capilar *on column*. As massas específicas foram determinadas empregando densímetro digital da Kyoto Electronics, modelo DA-500. As medidas de viscosidade cinemática 40 °C foram realizadas em viscosímetro automático da Herzog, modelo HVU 490. Pontos de entupimentos foram determinados com equipamento automático da Tanaka Scientific, modelo AFP-102. As determinações de ponto de fulgor foram realizadas em equipamento da Herzog, modelo HFP 360. As análises de corrosividade ao cobre foram realizadas em um banho termostatizado Petrotest DP.

3.3 Caracterização das matérias-primas

Óleo de soja refinado comercial e o óleo de fritura residual foram empregados como matérias-primas nas reações de transesterificação após desumidificação em estufa a 110 °C por 20 min. A fim de se verificar a qualidade da matéria-prima, os óleos foram analisados conforme métodos oficiais da *American Oil Chemists Society* (AOCS, 1998). Na Tabela 4 são listados os ensaios empregados para caracterização dos óleos.

Tabela 4: Métodos empregados para caracterização do óleo de soja e do óleo residual.

Ensaio	Método AOCS
Índice Acidez (mg KOH/g amostra)	Acid Value Cd 3d-63
Umidade, %	Hot Plate Method Ca 2b-38
Ácidos Graxos Livres, %	Free Fatty Acids Ca 5a-40
Peróxido, %	Acetic acid-chloroform AOCS Cd 8-53
Índice de Saponificáveis (mg KOH/g amostra)	Saponification Value Cd 3-25
Índice de Iodo (centigramas I ₂ / g amostra)	Method Wijs Cad 1-25

3.4 Procedimentos para reações de transesterificação convencional

Todas as reações foram realizadas em um reator LabMax de 2 L (Mettler Toledo) munido de agitação mecânica (350 RPM), controle de temperatura (PID), dosador automático de soluções e condensador de refluxo. Uma foto do reator utilizado nos experimentos está mostrada na Figura 11. As condições reacionais foram escolhidas de acordo com experimentos prévios (SALDANHA *et al.*, 2006; CARRAPATO, 2010). Inicialmente, uma massa de óleo, fixada em 250 g, foi carregada no reator e a temperatura reacional foi ajustada 70°C. Paralelamente, uma solução alcoólica de hidróxido de potássio foi preparada dissolvendo-se uma massa do catalisador em um volume adequado de álcool. Em seguida, adicionou-se essa solução alcoólica de hidróxido de potássio ao óleo, iniciando-se a reação de transesterificação do triglicerídeo. Ao final da reação (1h), a mistura permaneceu sem agitação até que houvesse a separação entre a fase do biodiesel e

a da glicerina. A glicerina formada foi separada e estocada. O produto da transesterificação, que permaneceu no reator, foi neutralizado com uma solução de cloreto de amônio (5%, m/v) e, após isso, lavado com água destilada para remoção de impurezas residuais. Após a lavagem, o biodiesel foi seco a 100 °C, pesado e estocado em um freezer para caracterização posterior.



Figura 11: Reator utilizado para as reações de transesterificação convencionais.

3.5 Procedimentos para reações de transesterificação auxiliadas por ultrassom

Os experimentos reacionais de transesterificação auxiliados por ultrassom foram realizados posicionando a sonda do processador na interface da fase oleosa e alcoólica contidas em béquer. Os experimentos foram conduzidos na presença de 250 g do óleo, sem aquecimento externo e sob agitação mecânica com barra magnética, conforme mostrado na Figura 12. Os tempos de reação, quantidades de catalisador e proporções etanol/óleo variaram conforme planejamento experimental. Ao final de cada reação, a mistura obtida foi colocada em funil para separação de fases. A fase contendo o biodiesel foi neutralizada com uma solução de cloreto de amônio (5%, m/v) e lavada com água destilada para

remoção de impurezas residuais. Após a lavagem, o biodiesel foi seco a 100 °C, pesado e finalmente estocado em um freezer para caracterização posterior.



Figura 12: Sistema utilizado para realização das reações auxiliadas por ultrassom.

3.6 Procedimentos Analíticos

Após neutralização, lavagem e secagem, as amostras de biodiesel foram analisadas por cromatografia a gás. Primeiramente, foram realizados testes preliminares com o objetivo de avaliar se os teores de ésteres estavam próximos do que é estabelecido pela ANP. Nessas análises, o cromatógrafo a gás operou inicialmente a 90°C até 380°C (100°C/min) utilizando volume de amostra de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar VF-5ht Varian com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,1 µm de espessura. A programação da temperatura foi a seguinte: temperatura inicial 50°C (1 min); aquecimento de 50°C até 180°C a uma taxa de 15°C/min; aquecimento de 180°C até 230°C a uma taxa de 7°C/min; aquecimento de 230°C até 380°C a uma taxa de 30 °C/min (10 min). O cromatógrafo estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 380°C. O gás hélio, ultra puro (99,999%), foi usado como gás de arraste. Os

resultados analíticos de acompanhamento do processo foram obtidos considerando que as respostas dos ácidos graxos e os ésteres tivessem fator igual a 1 para o FID, assim a porcentagem área e massa foram consideradas iguais, abatendo-se a área do solvente (n-heptano). Após atingir resultados com baixos teores de tri-, di- e monoacilglicerídeos, fez-se então a análise do biodiesel utilizando o método D 6485-00 estabelecido pela ANP.

As amostras de biodiesel foram caracterizadas seguindo os métodos preconizados na Resolução nº7 de 19/03/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros e normas utilizadas na caracterização das amostras de biodiesel.

Tabela 5: Ensaios para caracterização de amostras de biodiesel.

Ensaio	Método
Massa específica	ASTM D 4052
Ponto de fulgor	ASTM D 93
Ponto de Entupimento	ASTM D 6371
Corrosividade ao cobre	ASTM D 130
Viscosidade	ASTM D 445
Índice de acidez	ASTM D 664
Monoglicerídeos	ASTM D 6584
Diglicerídeos	ASTM D 6584
Triglicerídeos	ASTM D 6584

3.7 Planejamentos experimentais

3.7.1 Experimentos utilizando óleo de soja como matéria-prima

Para os experimentos auxiliados por ultrassom, inicialmente, foram realizados ensaios de triagem a fim de se verificar as condições instrumentais do processador relativas à potência aplicadas a amostras, o posicionamento da sonda ultrassônica no meio reacional: na interface, acima da interface e abaixo da interface da fase oleosa e etanólica e tempo de sonicação. Nesses experimentos, as proporções de reagentes e quantidades de catalisador

foram às mesmas empregadas na transesterificação convencional. Para comparação das conversões obtidas, nesses experimentos iniciais foram realizadas transesterificações empregando tanto o etanol como o metanol.

Em uma segunda etapa dos experimentos auxiliados por ultrassom, foi realizado um planejamento experimental fatorial de 2 níveis e 3 fatores (2^3), onde foram estabelecidos valores mínimos (-) e máximos (+) para estudo da influência dos seguintes fatores (I) razão óleo/etanol, (II) quantidade de catalisador e (III) tempo de sonicação. A matéria-prima empregada foi o óleo de soja e utilizou-se etanol como insumo. As condições dos experimentos estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6: Planejamento fatorial empregado para avaliação da etanólise do óleo de soja auxiliado por ultrassom.

Fatores	(-)	Ponto Central (PC)	(+)
Tempo de sonicação, min	2	4	6
Razão molar Óleo/álcool	1/6	1/15	1/24
Quantidade de catalisador, %	0,5	1	1,5

Os níveis para a variável tempo de sonicação foram estabelecidos através dos testes preliminares, em que se observou que um tempo mínimo para a obtenção de conversões acima de 40% foi 2 minutos. Para a variável quantidade de catalisador, estabeleceu-se o ponto central com 1,0% de KOH em relação à massa do óleo, uma vez que essa, normalmente, é a quantidade observada em trabalhos para obtenção de biodiesel através da transesterificação (SALDANHA *et al.*, 2006). Quanto aos níveis da razão álcool/óleo, o valor mínimo foi de 6:1 que é o excesso de 100% necessário para que a reação no sentido dos produtos seja favorecida (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Como o etanol é menos reativo que o metanol é necessário uma quantidade maior do álcool. Dessa forma, para o valor máximo foi estabelecido um excesso de álcool de 400%.

As quantidades de óleo e álcool foram sempre ajustadas de modo que o volume reacional final se mantivesse entre 400 e 500 mL.

Com o objetivo de se avaliar a possibilidade de se reduzir a quantidade de reagente e diminuir a quantidade de efluentes, uma última série de experimentos com o óleo de soja foi conduzida, através do emprego de sonicação em três etapas sucessivas, empregando etanol/óleo na proporção de 6:1, 1% do catalisador e sonicação por 120 segundos, em cada etapa. Entre cada etapa, separou-se e removeu-se a glicerina para então se adicionar novas quantidades de etanol e catalisador correspondente a 50% das quantidades empregadas na primeira etapa. Ao final de cada etapa foi retirada alíquota para análise cromatográfica.

3.7.2 Experimentos utilizando óleo residual como matéria-prima

A influência do ultrassom na transesterificação utilizando óleo de fritura residual também foi avaliada. A transesterificação convencional foi realizada com o objetivo de comparar a eficiência da reação com e sem o auxílio do ultrassom. A reação convencional ocorreu nas mesmas condições apresentadas anteriormente para a reação com o óleo de soja.

Para os experimentos auxiliados por ultrassom, inicialmente reproduziu-se um ensaio empregando-se as condições reacionais em que foi obtida a melhor conversão com o óleo de soja no planejamento fatorial. Em uma última sequência de experimentos para o óleo residual, foram realizados ensaios com razão álcool/óleo de 6:1, 1% de catalisador (KOH), sendo a mistura submetida à sonicação por 120 segundos. Após separação e remoção da glicerina, a porção sobrenadante (biodiesel) foi novamente submetido a sonicação com 50% da quantidade de álcool e 50% da quantidade de catalisador utilizadas inicialmente. O procedimento foi realizado por 3 vezes e, para cada processo, uma alíquota da mistura de ésteres foi retirada para análise cromatográfica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, optou-se pela utilização do álcool etílico como insumo para verificação do efeito da aplicação da energia ultrassônica na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel, uma vez que existem dificuldades técnicas quando se emprega as condições reacionais convencionais. O etanol é menos reativo que o metanol, necessitando-se aplicar maiores temperaturas e excessos do primeiro para se obter a mesma conversão que as reações conduzidas com metanol. Além disso, existe um particular interesse na viabilização do uso da etanolise para obtenção do biodiesel, devido à produção consolidada do insumo no Brasil e pela possibilidade de obtenção de produção de biodiesel de fontes 100% renováveis, visto que a produção brasileira de etanol é oriunda da cana de açúcar.

A opção de utilização do óleo de soja e do óleo residual como matérias-primas residuiu no fato de que o primeiro é a matéria-prima mais empregada no Brasil para a produção de biodiesel. Já o óleo de fritura residual apresenta um grande potencial de oferta. De acordo com levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras suscetíveis de serem coletados, o mesmo possui um potencial de fornecimento no país superior a 30 mil toneladas por ano (SILVA FILHO, 2010).

Os resultados dos ensaios de caracterização dos óleos utilizados nos experimentos são mostrados na Tabela 7. Entre os ensaios realizados, podem-se destacar dois parâmetros: o percentual de ácidos graxos livres e o teor de umidade. O óleo de soja e o óleo residual utilizados apresentaram 0,26 % e 0,49% de ácidos graxos livres e 0,02% e 0,03% de umidade (após a desumidificação), respectivamente. No processo de obtenção do biodiesel, valores de ácidos graxos livres maiores que 0,5 % poderiam implicar em uma maior saponificação da mistura, maior consumo do catalisador e, conseqüentemente, em diminuição da conversão final da reação (VICENTE *et al.*, 2004). Teores de umidade maiores que 0,05% poderiam causar a formação de sabão, através de reações paralelas indesejáveis, consumindo o catalisador e diminuindo sua eficiência (HOYDONCKX *et al.*, 2004). Uma vez que os teores de ácidos graxos livres e umidade mostraram-se adequados, conforme resultados apresentados na Tabela 7, nenhum tratamento prévio da matéria-prima, além da desumidificação inicial e filtração, foi utilizada.

Ainda observando a Tabela 7, percebe-se que o óleo residual apresentou índices de peróxido e iodo maiores que o óleo de soja, no entanto estavam dentro dos limites

recomendados (AOCS, 1998). Os processos de fritura causam a oxidação do óleo através de processo autocatalítico que se desenvolve em aceleração crescente (CORSINI & JORGE, 2006). Durante esse processo, formam-se espécies reativas de oxigênio que é altamente eletrofílica, as quais reagem prontamente com substâncias que apresentam alta densidade de elétrons, como nos ácidos graxos insaturados (TANAMATI, 2008). Por isso, quanto maior o grau de insaturação do ácido graxo, mais suscetível às reações de oxidação (FENNEMA, 2000). O índice de iodo proporciona uma medida do grau de insaturação das gorduras extraídas por éter. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo (MENDONÇA et al, 2008).

Tabela 7: Resultados da caracterização do óleo de soja usado nas reações de transesterificação.

Ensaio	Óleo de Soja	Óleo de Fritura Residual
Índice Acidez (mg KOH/g amostra)	0,13	0,25
Umidade, %	0,02	0,03
Ácidos Graxos Livres, %	0,26	0,49
Material Insaponificável, %	0,89	0,92
Peróxido, mgKOH/g	2,25	5,81
Índice de Saponificáveis (mg KOH/g amostra)	199	193
Índice de Iodo (centigramas I ₂ / g amostra)	129	135

4.1. Obtenção de Biodiesel de Óleo de Soja via Rota Eólica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas

Após caracterização das matérias-primas, realizaram-se os experimentos utilizando o óleo de soja e a transesterificação convencional conforme procedimento descrito no *item*

3.4. As condições reacionais empregadas, bem como os resultados de conversão obtidos, estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados da transesterificação convencional para o óleo de soja.

Ensaio	Razão álcool/óleo	Catalisador, %	Álcool	Conversão, %
1	6:1	1	Metanol	95
2	6:1	1	Etanol	75
3	12:1	1	Etanol	96

Condições reacionais: 1h de reação, 65°C - 70°C, 1% de KOH, lavagem com NH₄Cl, secagem a 110°C por 70 min.

Como esperado, empregando as mesmas condições reacionais, a conversão para obtenção do biodiesel utilizando metanol foi maior do que com etanol. Confirmou-se, portanto, que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que com o etanol, conforme previamente observado por Ramos *et al.* (2000). Para se obter uma conversão próxima do processo com o metanol foi necessário um excesso de 200% de etanol.

Após os experimentos empregando a transesterificação convencional, realizaram-se reações auxiliadas por ultrassom variando-se o tempo de sonicação e a posição da sonda: (1) na interface (2) acima da interface, (3) abaixo da interface. A amplitude aplicada foi fixada em 80%, uma vez que o fabricante do equipamento recomenda não usar a amplitude de 100%. Na Figura 13, pode-se observar o sistema durante a sonicação. Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos.



Figura 13: Sistema de transesterificação de óleo de soja auxiliado por irradiação ultrassônica.

Conforme pode ser observado na Tabela 9, os resultados mostram que o ultrassom tem influência efetiva nas reações de transesterificação, uma vez que, com um tempo de reação de apenas 180s, pode-se atingir conversões acima de 90%. Outra observação é que, mais uma vez, as conversões foram maiores quando se utilizou o metanol como insumo: os ensaios 4 e 6 foram realizados nas mesmas condições reacionais e observou-se uma conversão de 88% quando se utilizou metanol, e de 65% quando se empregou o etanol.

Ainda analisando a Tabela 9, pode-se perceber que a posição da sonda não teve grande influência. Os ensaios 6, 10 e 11 foram realizados com etanol nas mesmas condições reacionais, variando-se apenas a posição da sonda. Conforme pode ser observado, não houve diferenças significativas nas conversões obtidas. No ensaio 9, o experimento foi realizado empregando uma sonda de 100 W e o resultado da conversão foi menor do que os experimentos utilizando uma sonda de 750 W, uma vez que quanto maior a potência empregada, maior as modificações físicas e químicas na amostra o que favorece as reações (SORIANO, 2006).

Tabela 9: Resultados da transesterificação assistida por ultrassom.

Ensaio	Álcool	Tempo sonicação, s	Posição do Probe	Potência, %	Conversão, %
4	metanol	180	1	10	88
5	metanol	180	1	9	92
6	etanol	180	1	10	65
7	metanol	300	1	10	87
8	etanol	300	1	10	66
9*	metanol	180	1	35	77
10	etanol	180	2	10	65
11	etanol	180	3	12	66

Condições das reações: razão álcool/óleo 6:1; 250g de óleo de soja; 2,5g de KOH. Posição do probe: (1) na interface (2) acima da interface, (3) abaixo da interface.

*Experimento realizado empregando sonda de 100 W.

Resolveu-se, então, verificar a influência dos parâmetros tempo de sonicação, razão álcool/óleo e quantidade de catalisador, bem como as influências das interações entre esses fatores nas reações de transesterificação conduzidas na presença de ultrassom utilizando etanol como insumo. Para tal, foi realizado um planejamento fatorial de 2 níveis com 3 fatores com três repetições no ponto central (PC) para avaliar o erro experimental, conforme Tabela 10. A ordem de realização dos experimentos foi determinada de forma aleatória.

De acordo com o planejamento pode-se obter uma conversão de 97%, quando se utilizou os níveis mais altos: maior concentração de catalisador e grande quantidade de etanol.

Tabela 10: Resultados do planejamento fatorial para a produção de biodiesel auxiliada por ultrassom.

Ensaio	Tempo, s	Razão etanol/ óleo	Catalisador, %	Conversão, %
12	360(1)	24/1(1)	1,5(1)	97
13	360(1)	24/1(1)	0,5(-1)	87
14	360(1)	6/1 (-1)	1,5(1)	80
15	360(1)	6/1 (-1)	0,5(-1)	55
16	120(-1)	24/1(1)	1,5(1)	93
17	120(-1)	24/1(1)	0,5(-1)	40
18	120(-1)	6/1 (-1)	1,5(1)	69
19	120(-1)	6/1 (-1)	0,5(-1)	50
20 (PC)	240(0)	15/1(0)	1(0)	86
21 (PC)	240(0)	15/1(0)	1(0)	79
22 (PC)	240(0)	15/1(0)	1(0)	87

A partir dos dados obtidos com o planejamento experimental, construiu-se o gráfico de Pareto apresentado na Figura 14. A significância dos efeitos foi checada pela análise da variância (ANOVA) e usando os níveis de significância *P-value*. Os resultados da ANOVA geraram o gráfico de Pareto dos efeitos e interações. Conforme pode ser observado no gráfico, todos os fatores influenciam na reação, sendo que o efeito individual de maior influência foi o tempo de sonicação. A concentração do catalisador e a razão etanol/óleo tiveram influências significativas no sistema em extensões muito próximas. Adicionalmente, pode-se observar que o aumento dos valores dos três fatores do nível mais baixo (-1) para o nível mais alto (+1) levou a um aumento no valor final da taxa de conversão. Isto quer dizer que esses três fatores tiveram influência positiva na conversão e a tendência é que aumentos nos valores dos três níveis levem às maiores conversões.

Percebe-se também pelo gráfico de Pareto que as interações entre os fatores apresentaram influências significativas, apesar de serem em menor extensão que os fatores individualmente. As interações influenciaram positivamente a reação, com exceção da interação entre o catalisador e o tempo que teve influencia negativa. Possivelmente, os

aumentos da quantidade de catalisador e do tempo possuem efeito sinérgico no favorecimento de reações paralelas, diminuindo a conversão em biodiesel.

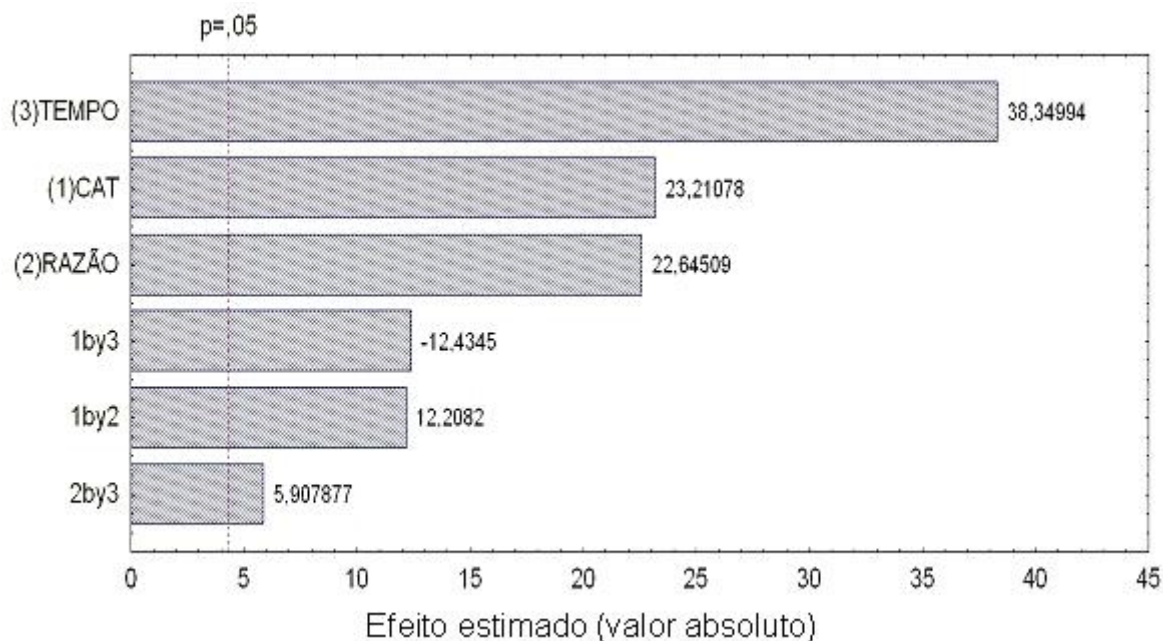


Figura 14: Gráfico de Pareto do obtido a partir planejamento experimental fatorial 2^3 para etanolise de óleo de soja auxiliado por irradiação ultrassônica.

As Figuras 15, 16 e 17 mostram os gráficos de Superfície de Resposta da conversão em função de duas variáveis. Os valores negativos na escala correspondem aos menores valores da variável, enquanto os positivos representam os valores mais elevados da mesma. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre a conversão. De acordo com os resultados, percebe-se que os valores da conversão são maiores quando se usa maior quantidade de catalisador, maior tempo e maior razão álcool/óleo.

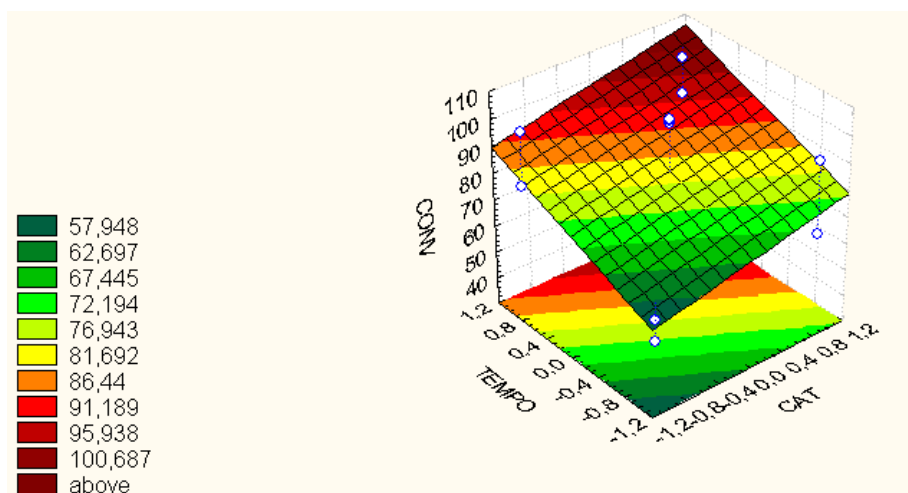


Figura 15: Gráfico de Superfície de Resposta da conversão (CONV) em função da quantidade de catalisador (CAT) e do tempo.

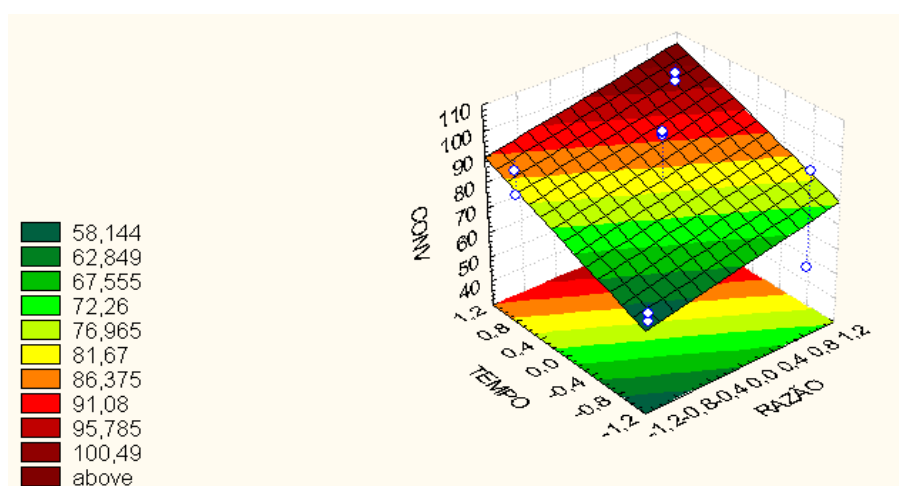


Figura 16: Gráfico de Superfície de Resposta da conversão em função da razão álcool/óleo e do tempo.

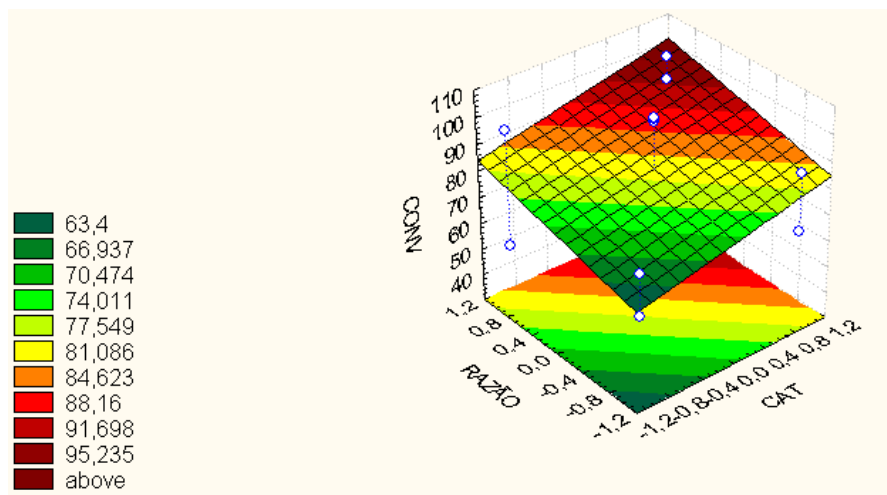


Figura 17: Gráfico de Superfície de Resposta da conversão em função da razão álcool/óleo e quantidade de catalisador.

O experimento que teve maior conversão foi aquele em que se utilizou os níveis mais altos: maior concentração de catalisador e grande quantidade de etanol. No entanto, uma quantidade excessiva de álcool faz com que a recuperação do glicerol seja mais difícil, interferindo na etapa de separação. Um grande excesso de etanol promove um aumento da solubilidade do glicerol nos ésteres, como observado previamente no trabalho de Silva (2011). Além disso, o tempo de reação foi a variável mais significativa para a produção de biodiesel. Diante desses fatos, um novo experimento (ensaio 23) foi realizado utilizando uma mistura de álcool/óleo de 1:6, 1% de KOH e um tempo de reação de 120 s. Após a separação dos ésteres etílicos, os produtos obtidos foram submetidos a um segundo e um terceiro estágio de etanólise por 120 s seguidos de separação. As etapas seguintes foram realizadas com 50% de etanol e 50% da concentração de catalisador utilizados na primeira etapa. As conversões foram de 70%, 87% e 98% para a primeira, segunda e terceira etapa respectivamente. Observou-se que a conversão após a terceira etapa foi próxima da obtida com os maiores níveis do planejamento fatorial (ensaio 12), entretanto a quantidade de água necessária para a lavagem do biodiesel foi menor.

As boas taxas de conversão obtidas nas reações de transesterificação auxiliadas por ultrassom podem ser creditadas à alta velocidade de mistura e transferência de massa entre o etanol e os triacilglicerídeos presentes no óleo, bem como a formação de microemulsões resultante do fenômeno de cavitação. Observou-se com os experimentos que, em poucos

segundos, o sistema reacional forma uma emulsão. Pelos resultados obtidos, pode-se afirmar que as reações de etanólise conduzidas na presença de ultrassom são muito mais rápidas do que os procedimentos reacionais convencionais. Esse fato pode ser devido ao colapso das bolhas de cavitação e jatos ultrassônicos que penetram nos reagentes, rompendo a interfase entre as fases pouco miscíveis (óleo e etanol) e promovendo a formação de uma emulsão (TEXEIRA *et al.*, 2009; HANH *et al.*, 2008).

O biodiesel obtido conforme condição do ensaio 23 foi analisado e suas características comparadas com o biodiesel produzido através da etanólise de óleo de soja via procedimento convencional (ensaio 3). Os resultados dos ensaios são apresentados na Tabela 11. Conforme pode ser observado, as características físico-químicas das duas amostras de biodiesel são comparáveis, no entanto observou-se a redução do tempo reacional de 1h na transesterificação convencional para 6 min quando se empregou a irradiação do ultrassom. Esses resultados mostram que o processo envolvendo irradiação ultrassônica pode ser um método prático e efetivo para produção de biodiesel de soja com qualidade adequada, utilizando etanol como insumo.

Tabela 11: Caracterização do biodiesel de soja obtido por transesterificação convencional e assistido por ultrassom.

Parâmetro	Convencional	Ultrassom	Especificação (ANP, 2008)
Viscosidade a 40 °C	3,7	3,0	3,0-6,0
Massa específica a 20 °C	880	876	850,0-900,0
Acidez mgKOH/g	0,5	0,38	0,5
Ponto de entupimento	8	5	19 max.
Ponto de fulgor °C	173	179	100 min.
Corrosividade ao cobre	1A	1A	1
Monoglicerídeos	0,04	0,05	Anotar
Diglicerídeos	0,003	0,003	Anotar
Triglicerídeos	0,001	0,002	Anotar

4.2. Obtenção de Biodiesel de Óleo de Fritura Residual de Fritura via Rota Eética Auxiliado por Ondas Ultrassônicas

Após os experimentos com o óleo de soja, foram realizados experimentos com o óleo de fritura residual. Inicialmente, foram realizadas reações de transesterificação convencional utilizando metanol e etanol (ensaios 24 e 25). Conforme pode ser observado na Tabela 12, a conversão obtida com o metanol foi maior do que com o etanol, quando utilizou as mesmas proporções de álcoois. Com a utilização do etanol, foi necessário utilizar excesso de 200% (ensaio 26) para a obtenção de conversões acima de 95%.

Tabela 12: Resultados da transesterificação convencional.

Ensaio	Razão álcool/óleo	Catalisador, %	Álcool	Conversão, %
24	6:1	1	Metanol	96
25	6:1	1	Etanol	78
26	12:1	1	Etanol	98

Condições reacionais: 1h de reação, 65°C - 70°C, 1% de KOH, lavagem com NH₄Cl, secagem a 110°C por 70 min.

Com o auxílio da irradiação ultrassônica foi realizado o ensaio 27, utilizando uma proporção etanol/óleo de 24:1, concentração de catalisador de 1,5% e tempo de sonicação de 360 s. Essas foram as condições do planejamento experimental para o óleo de soja em que se obteve a maior conversão (ensaio 12). Assim como para o ensaio 12, para o óleo de fritura residual a conversão obtida foi de 97%.

No ensaio 28, reproduziu-se as condições do experimento 23, ou seja, realizou-se a transesterificação em três etapas de 120s com remoção da glicerina e adição de nova quantidade de álcool e catalisador entre cada etapa. Observou-se um aumento na conversão de 72% na primeira etapa para 89% e 98% na segunda e terceira, respectivamente. Observou-se que o processo realizado em três etapas produziu biodiesel com boa conversão e com redução da quantidade de água utilizada na etapa de lavagem.

A caracterização físico-química do biodiesel produzido no ensaio 28 foi realizada seguindo as normas da ANP. Fazendo uma comparação com a transesterificação convencional (ensaio 26), o biodiesel obtido com ultrassom apresentou características semelhantes, estando entre os valores esperados de qualidade, conforme pode ser observado na Tabela 13. No entanto observou-se a redução do tempo reacional de 1h na transesterificação convencional para 6 min utilizando o ultrassom.

Tabela 13: Caracterização do biodiesel de óleo de fritura residual obtido por transesterificação convencional e assistido por ultrassom.

Parâmetro	Convencional	Ultrassom	Especificação (ANP, 2008)
Viscosidade a 40 °C	3,9	3,4	3,0-6,0
Massa específica a 20 °C	893	877	850,0-900,0
Acidez mgKOH/g	0,43	0,32	0,5
Ponto de entupimento	11	9	19 max.
Ponto de fulgor °C	173	176	100 min.
Corrosividade ao cobre	1A	1A	1
Monoglicerídeos	0,05	0,019	Anotar
Diglicerídeo	0,004	0,006	Anotar
Triglicerídeos	0,005	0,009	Anotar

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos nesse estudo, mostrou-se que com o auxílio da irradiação do ultrassom é possível se obter biodiesel de óleo de soja e óleo residual com qualidade adequada utilizando álcool etílico como insumo em tempos reacionais bastantes curtos. O uso de ultrassom mostrou ser uma alternativa promissora, uma vez que permitiu o uso de condições reacionais brandas de temperatura, sem utilização de grande excesso de etanol e obtenção de boas conversões.

Adicionalmente, o emprego de ultrassom mostrou ser uma alternativa simples e viável para superação das dificuldades técnicas de produção de biodiesel com o etanol. Dessa forma, o método, apresentado neste trabalho, pode contribuir de maneira efetiva na obtenção de biodiesel de fonte 100% renovável e sustentável, considerando a produção consolidada de etanol no Brasil a partir da cana de açúcar.

Com o planejamento fatorial, observou-se que maiores conversões foram obtidas quando se empregou as variáveis concentração de catalisador, quantidade de etanol e tempo de reação em seus maiores níveis. Os fatores influenciaram positivamente na reação, sendo que o efeito individual de maior influência foi o tempo de sonicação. A concentração do catalisador e a razão etanol/óleo tiveram influências significativas no sistema em extensões muito próximas, enquanto que as interações entre os fatores apresentaram menores influências.

No processo em três etapas de sonicação, conseguiu-se uma redução na geração de efluentes e na quantidade de etanol, mantendo-se o nível de conversão similar ao melhor resultado obtido através do planejamento fatorial. O processo em três etapas favoreceu também a etapa de separação e purificação.

Finalmente, deve-se citar a possível contribuição dos resultados obtidos com o Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB), que possui foco mercadológico, social e também ambiental.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Finalizando esse projeto, podem-se apontar algumas propostas que poderão dar sequência as pesquisas para trabalhos futuros:

- Estudar outras fontes de matéria-prima e verificar a viabilidade de produção do biodiesel através das mesmas utilizando irradiação ultrassônica;
- Testar outros tipos de catalisadores e variar a proporção dos mesmos;
- Buscar a viabilização do processo em larga escala.

7 REFERÊNCIAS

ABREU, R. F.; LIMA, D.G.; HAMAÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. *Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols*. **Journal of Molecular Catalysis**, 209, 29 - 33, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), boletim mensal de biodiesel, disponível no site: <http://www.anp.gov.br/?id=472>, acessado em 25 de abril de 2010, as 14:58.

ANP – Resolução nº 07, de 19/03/2008. Establishes the minimum specifications to be observed for commercialization of biodiesel in whole Brazilian territory.

AOCS, American Oil Chemists Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 5a ed. Champaign: AOCS, 1998.

ARMENTA, R. E.; VINATORU, M.; BURJA, A. M.; KRALOVEC, J. A.; BARROW, C. J.; *Transesterification of fish oil to produce fatty acid ethyl esters using ultrasonic energy*. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 84, 1045 – 1052, 2007.

BARBOSA, J. C. S.; SERRA, A. A.; *Ultra-som (I): Influência do ultra-som na química*. **Química Nova**, 15, 302 - 316, 1992.

BARROS, A. A. C.; WUST, E.; MEIER, H. F.; *Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 13, 255 -262, 2008.

BONOMI, A.; *Biocombustíveis – A Vocação Brasileira para uma Matriz Energética Sustentável*. Seminário Biodiesel SECTI/UNIFACS. Salvador, 2004.

CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. Disponível no site: http://www.campestre.com.br/oleos_vegetais.shtml, acessado em 16 de setembro de 2010 as 11:45.

CARRAPATO, R. M. G.; *Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via alcalina: o caso de estudo da FCT-UNL*. Dissertação (**Mestrado em Energia e Bioenergia**) – Universidade Nova De Lisboa, 2010.

CARVALHO, L. S.; SANTOS, H. C.; COSTA, A. C. S.; CARVALHO, J. S.; CIRNE, K. M.; MATOS, F. P.; LOPEZ, R. V.; TEIXEIRA, L. S. G.; *Estudo do efeito da adição de zinco e níquel nas características físico-químicas da gasolina automotiva*. 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

CASTILHO, G. C.; COSTA, B. J.; VECHIATTO, W. W. D.; ZAGONEL, G. F.; SUCHEK, E.M.; ANTONIOSI F. N. R.; LELES, M. I.G.; *Influência da Concentração do Biodiesel Metílico de Palma no Comportamento de Misturas Biodiesel/Diesel*. Disponível no site:

<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/InfluenciaConcentracao16.pdf>, acessado em 11 de janeiro de 2011 as 12:04.

CHAND, P.; CHINTAREDDY, V. R.; VERKADE, J. G.; GREWELL, D.; *Enhancing Biodiesel Production from Soybean Oil Using Ultrasonics*. **Energy & Fuels**, 24, 2010 - 2015, 2010.

COLUCCI, J. A.; BORRERO, E. E.; ALAPE, F.; *Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing*. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 82, 525 - 529, 2005.

CORSINI, M. da S.; JORGE, N. *Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 6, 27 - 32, 2006.

DENG, X.; FANG, Z.; LIU, Y.; *Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step*. **Energy Conversion and Management**, 51, 2802 – 2807, 2010.

DESHMANE, V. G.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.; *Ultrasound-Assisted Synthesis of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 48, 7923 - 7927, 2009.

FAN, X.; CHEN, F.; WANG, X.; *Ultrasound-assisted Synthesis of Biodiesel from Crude Cottonseed Oil Using Response Surface Methodology*. **Journal of Oleo Science**, 59, 235-241, 2010.

FENNEMA, O. R. *Química de los Alimentos*. Zaragoza: Acribia, S. A. 2ª Ed. 270 - 376, 2000.

FLINT, E. B.; SUSLICK, K. S.; *The temperature of cavitation*. **Science**, 253, 1397-1399, 1991.

FREITAS, S. M.; NACHILUK, K.; *Desempenho da produção brasileira de biodiesel em 2008*. **Revista Análises e Indicadores do Agronegócio**, 4, 2, 2009.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JÚNIOR, L. F. L.; *transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade*. **Química Nova**, 30, 2016 - 2019, 2007.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P. J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V.; *Alkaline Conventional and in Situ Transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel*. **Energy & Fuels**, 22, 2110 - 2115, 2008.

HANH, H. D.; DONG, N.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y.; *Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. Renewable Energy*, 34, 766 - 768, 2009.

HANH, H.D.; DONG, N.T. STARVARACHE, C.; OKITSU, K.; MAEDA, Y.; NISHIMURA, R. *Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation. Energy Conversion and Management*, 49, 276 - 280, 2008.

HE, H.; WANG, T.; ZHU, S.; *Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. Fuel*, 86, 442 - 447, 2007.

HINGU, S. M.; GOGATE, P. R., RATHOD, V. K.; *Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 827 - 832, 2010.

HOYDONCKX, H.E.; DE VOS, D.E.; CHAVAN, S.A.; *Esterification and transesterification of renewable chemicals. Topics in Catalysis*, 27, 83-96, 2004.

INNOCENTINI, M. D. M.; *O Processo de produção industrial do biodiesel. 7ª Jornada Científica da UFSCar* 8 a 11 de outubro de 2007. Estudo desenvolvido pelo LADEBIO da Universidade de Ribeirão Preto – UNEARP.

JI, J.; WANG, J.; LI, Y.; YU, Y.; XU, Z.; *Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. Ultrasonics*, 44, 411 - 414, 2006.

KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S.; BORGES, S. S.; SOUSA, C. S.; OLIVEIRA, F. S.; *Reagent generation assisted by ultrasonic irradiation. Journal of Brazilian Chemical Society*, 14, 254 - 258, 2003.

KUMAR, D.; KUMAR, G.; POONAM, SINGH, C. P.; *Ultrasonic-assisted transesterification of Jatropha curcus oil using solid catalyst, Na/SiO₂. Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 839 - 844, 2010.

KUMAR, D.; KUMAR, G.; POONAM, SINGH, C. P.; *Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 555 - 559, 2010.

LEADBEATER, N. E.; STENCEL, L. M.; *Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating. Energy & Fuels*, 20, 2281 - 2283, 2006.

LEITE, V. L. A. *A utilização de óleo residual para a produção de biocombustíveis.* Disponível no site: <http://www.webartigos.com>, acessado em 27 de setembro de 2010 as 10:57.

LEPOINT, T.; MULLIE, F.; *What exactly is cavitation chemistry?* **Ultrasonics Sonochemistry**, 1, 13 - 22, 1994.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y.; *Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production.* **Fuel Processing Technology**, 87, 883 - 890, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.; *Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos.* **Química nova**, 32, 1596 - 1608, 2009.

MA, F., HANNA, M.A.; *Biodiesel production: A review.* **Bioresource Technology**, 70, 1 - 15, 1999.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G.; *Optimization of the synthesis of biodiesel via ultrasound-enhanced base-catalyzed transesterification of soybean oil using a multifrequency ultrasonic reactor.* **Energy & Fuels**, 23, 2757 - 2766, 2009.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G.; *Application of Taguchi Method to Investigate the Effects of Process Parameters on the Transesterification of Soybean Oil Using High Frequency Ultrasound.* **Energy & Fuels**, 24, 2120 - 2126, 2010.

MARCINIUK, L. L.; *Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais.* **Dissertação - (mestrado em inorgânica)** – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.

MARQUES, V. M.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F; FONTOURA, L. A. M.; *A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel.* **Revista Analytica**, 33, 72 - 86, 2008.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; E JAFELICCI Jr., M.; *O efeito do ultra-som em reações químicas.* **Química Nova**, 23, 251 - 156, 2000.

MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; KADDOURI, A.; NANNICINI, R.; *Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves.* **Comptes Rendus Chimie**, 7, 601 - 605, 2004.

MEDEIROS, M. A. O.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES, N. S.; *Estudo comparativo das propriedades físico-químicas do óleo diesel combustível nos Estados do RN e PB.* **2º Congresso Brasileiro de p&d em Petróleo & Gás**, 2003.

MENDONÇA, M. A.; BORGIO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G.; *Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal.* **Com. Ciências Saúde**, 19, 11 - 122, 2008.

MENDONÇA, R. M. L.; *Avaliação do ciclo de vida do carbono na queima de biodiesel à base de óleo de soja. Dissertação - (Mestrado em Ciências Mecânicas)* – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

MINISTÉRIO de MINAS e ENERGIA, Biodiesel, Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel, disponível no site:

http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/ganhos_de_divisas.html, acessado em 5 de abril de 2010.

MITTELBAACH, M. e P. TRITTHART.; *Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. Journal of the American Chemical Society*, 6, 1185 - 1187, 1988.

MOTHÉ, C. G; AZEVEDO, A.D.; *Análise Térmica de Materiais*. 1ª ed. Editora Artliber. São Paulo, 300, 2002.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S.; CAITANO, M.; *Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. Revista Analytica*, 19, 40 - 44, 2005.

MOOTABADI, H.; SALAMATINIA, B.; BHATIA S.; ABDULLAH, A. Z.; *Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts, Fuel*, 89, 1818 - 1825, 2010.

NASCENTES, C. C.; KORN M.; SOUSA, C. S.; ARRUDA, M. A. Z.; *Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimisation conditions. Journal of Brazilian Chemical Society*, 12, 57 - 63, 2001.

OSAKI, M; BATALHA, M. O.; *Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil. XLVI Congresso da sociedade Brasileira de economia Administração e sociologia Rural*. Rio Branco, 2008.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. 1ª ed. Fortaleza, CE: Tecbio, 2003.

PNPB, Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel: Biodiesel, o novo combustível do Brasil, 2004. Disponível no site: <http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>, acessado em 16 de julho de 2010 as 19:38.

RABELO, I. D. *Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura. Dissertação - (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia)*, CEFET – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2001.

SILVA FILHO, J. B.; *Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em um reator químico de baixo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais)* - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

SILVA, G. F.; CAMARGO, F. L.; FERREIRA, A. L. O.; *Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol, Fuel Processing Technology*, 92, 407 - 413, 2011.

SINGH, A. K.; SANDUN, D. F.; HERNANDEZ, R.; *Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication. Energy & Fuels*, 21, 1161 -1164, 2007.

SONNTAG, N. O. V.; *Structure and composition of fats and oils. In: SWERN, D., ed. - Bailey's industrial oil and fat products*. 4. ed. New York: Wiley Interscience Publication, 1, 6 - 38, 1979.

SORIANO, S.; *Avaliação de diferentes estratégias para o tratamento de amostras de suplementos multivitamínicos/multiminerais visando a determinação de cu, fe, mn e zn por faas. Dissertação – (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, 2006.*

SOUZA, A. G.; DANTA, H. J.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr., V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; NOVÁK, Cs. *Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90, 945 - 949, 2007.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y.; *Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 380 - 386, 2007.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y.; *Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 367 - 372, 2005.

SUSLICK, K. S.; MDLELENI, M. M.; RIES, J. T.; *Chemistry induced by hydrodynamic cavitation. Journal of the American Chemical Society*, 119, 9303 -9304, 1997.

SUSLICK, K. S.; *The chemical effects of ultrasound. Scientific American*, 2, 80 - 86, 1989.

TANAMATI, A. A. C.; *Instabilidade oxidativa do óleo de soja submetido à fritura de alimentos congelados. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade Estadual de Maringá, 2008.*

TEIXEIRA, L. S. G.; ASSIS, J. C. R.; MENDONÇA, D. R.; SANTOS, I. T. V.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, J. S. R.; *Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel*. **Fuel Processing Technology**, 90, 1164 - 1166, 2009.

THANH, L. T.; OKITSU, K.; SADANAGA, Y.; TAKENAKA, N.; MAEDA, Y.; BANDOW, H.; *A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel*. **Bioresource Technology**, 101, 5394 - 5401, 2010.

THANH, L. T.; OKITSU, K.; SADANAGA, Y.; TAKENAKA, N.; MAEDA, Y.; BANDOW, H.; *Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process*. **Bioresource Technology**, 101, 639 - 645, 2010.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. **Bioresource Technology**, 92, 297 - 305, 2004.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; *Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield*. **Bioresource Technology**, 98, 1724 - 1733, 2007.

WUST, E. *Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos*. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)** – Universidade Regional de Blumenau, 2004.

YU, D.; TIAN, L.; WU, H.; WANG, S.; WANG, Y.; MA, D.; FANG, X.; *Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production*. **Process Biochemistry**, 45, 519 - 525, 2010.

YUSTIANINGSIH, L.; ZULLAIKAH, S.; JU, Y.-H.; *Ultrasound assisted in situ production of biodiesel from rice bran*. **Journal of the Energy Institute**, 82, 133 - 137, 2009.

ZHANG, Y.; STANCIULESCU, M.; IKURA, M.; *Rapid transesterification of soybean oil with phase transfer catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, 366, 176 - 183, 2009.

ANEXO I

Anexo 1: Especificação do Biodiesel ANP conforme Resolução N° 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	NBR D	ASTM
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850- 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)

Anexo1: Especificação do Biodiesel ANP (continuação).

Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção ética.