

**ARLEI ALBERTO HAUBERT**



**GUARAPUAVA-PR**

**2017**

**ARLEI ALBERTO HAUBERT**

**BANHO ULTRASSÔNICO DE POTÊNCIA VARIADA PARA SÍNTESE DE  
BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gilmara de Oliveira Machado

Orientadora

GUARAPUAVA-PR

2017

**ARLEI ALBERTO HAUBERT**

**BANHO ULTRASSÔNICO DE POTÊNCIA VARIADA PARA SÍNTESE DE  
BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 22 de agosto de 2017.

Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>.Cynthia Beatriz Furstenberger - Unicentro-PR

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilei Fátima Oliveira - UTFPR-PR

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gilmarade Oliveira Machado

Orientadora

GUARAPUAVA-PR

2017

## *Dedicatória*

Ao Sagrado Coração de Jesus, São Francisco de Assis e N. Sra. Aparecida pela proteção diária e pela intercessão que estão a sempre iluminar e proteger as pessoas que me querem bem e direta ou indiretamente colaboraram para o bom êxito deste trabalho, a minha família e pelo apoio, in memoriam de minha mãe Almira Pöepkent Neves que onde estiver está sempre a me apoiar e olhar meus passos e que apesar de pouca instrução formal era detentora de muita sabedoria neste plano.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos componentes do PPGB, Programa de Mestrado em Bioenergia área de concentração Biocombustíveis, minha orientadora Professora Doutora Gilmara de Oliveira Machado, ao Coorientador: Professor Doutor Paulo Rogério Pinto Rodrigues que tenha sempre esta fé inabalável ao Professor Doutor Everson do Prado Banczek pelo seu grande esmero, Professora Doutora Cynthia Beatriz Furstenberger pelo seu dinamismo a Professora Doutora Marilei Fátima Oliveira, enfim atodos com suas características ímpares, Professor Doutor Edson Perrez Guerra, Professor Doutor Juliano Tadeu Vilela de Resende, Professor Doutor Luciano Farinha Watzlawick, Professor Doutor Waldir Nagel Schirmer, Professor Doutor André Lazarin Galliza, ao Professor Doutor Maico Taras da Cunha, ao Secretario sempre prestativo Robson Kintope, ao analista Mestre Douglas Kais da Silva, ao meu amigo e colaborador Mestre Guilherme Pozzobom Pavanello, enfim colegas e pessoas que de alguma forma direta ou indiretamente sempre ajudaram de alguma forma para meu crescimento pessoal e profissional, pela oportunidade oferecida para a realização desse trabalho e todo conhecimento transferido para a realização dessa dissertação e uma pessoa muito calma e serena Rossana Lozecky que sempre me apoiou.

Em especial a Professora Doutora Gilmara de Oliveira Machado pela atenção com que sempre me atendeu.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. O ultrassom aplicado à produção de biodiesel.....	2
1.2. Tecnologias atuais de fabricação de reatores ultrassônicos.....	4
1.2.1. Reatores Whistle.....	5
1.2.2. Ponteira ultrassônica.....	5
1.2.3. Ponteira-Copo. ....	5
1.2.4. Banho Ultrassônico.....	5
1.3. Componentes principais do gerador ultrassônico.....	5
1.3.1. O sonotrodo.....	5
1.3.2. Sonotrodo combinado.....	6
1.3.3. Sonotrodo Exponencial.....	7
1.3.4. Sonotrodo Catenoidal.....	7
1.3.5. Sonotrodo Retangular.....	7
1.3.6. Sonotrodo Cilíndrico.....	7
1.3.7. Circuito de alimentação (power driver circuit). ....	7
1.3.8. Módulo de funções.....	8
1.3.9. Gabinete acústico.....	8
<b>2.OBJETIVOS</b> .....	9
Objetivos Gerais:.....	9
Objetivos Específicos: .....	9
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	10

3.1. Gabinete acústico em aço inox do protótipo banho ultrassônico.....	10
3.2. Identificação do Projeto Diretor (Sonotrodo) .....	11
3.3. Análise da forma de onda e frequência mais adequada.....	12
3.4. Componentes para o gerador ultrassônico proposto.....	13
3.4.1.Circuito Power Driver mais adequado.....	13
3.4. 2. Consumo de corrente do sonotrodo.....	15
3.4.3. Sensor de proteção contra sobreaquecimento.....	16
3.4.4. IHM Interface homem máquina .....	16
3.4.5. Ventilação forçada.....	18
3.5. Uso do ultrassom proposto.....	19
3.5.1. Desgaseificação e uso do béquer.....	19
3.5.2. Manutenção preventiva periodicidade manutenções diárias.....	20
3.5.3. Características e Advertências.....	20
3.6. Preparação do biodiesel e substratos empregados. ....	21
3.6.1. Produtos empregados na catalisação.....	21
3.6.2. Determinação das amostras obtidas.....	21
3.6.3. Lavagem do biodiesel.....	21
3.7. Caracterização do biodiesel.....	22
3.8. Análise Estatística. ....	24
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>26</b>
4.1. Resultados das amostras obtidas.....	26
4.2. Análise das amostras.....	26
4.3. Análises realizadas para o biodiesel produzido em potência de 50 W e tempo de 30 minutos como referência para qualificação.....	27
4.3.1. Massa específica. ....	27
4.3.2. Teor de água.....	27
4.3.3. Índice de acidez.....	28
4.3.4. Oxidação acelerada.....	29
4.3.5. Tempo de indução.....	29
4.4. Estudo de viabilidade técnica e econômica na construção do banho ultrassônico.....	31
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>33</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>33</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Tipos de equipamentos ultrassônicos.....	04
Figura 2- Tipos de Sonotrodos.....	06
Figura 3- Vista lateral da base de inox.....	10
Figura 4 - Vista superior do gabinete acústico utilizado em aço inox do protótipo com tampa de sobreposição. ....	11
Figura 5 - Representação eletrônica do transdutor no SI.....	12
Figura 6 - Célula piezoelétrica 55W/100Ω, atuador de ultrassom para o protótipo.....	12
Figura 7 - Análise das formas de onda e onda quadrada mais adequada.....	13
Figura 8 - Diagrama em blocos.....	14
Figura 9 - Diagrama esquemático power drive PWM.....	14
Figura 10 - Placa com componentes.....	15
Figura 11 - Resistência ôhmica oferecida pelo sonotrodo.....	16
Figura 12 - Fluxograma de engenharia do processo de acionamento.....	17
Figura 13 - Controle temporizado microprocessado multifunção do banho ultrassônico.....	18
Figura 14-ventilador do tipo cooler e instalado na parte inferior.....	18
Figura 15-Amostra obtida.....	22
Figura 16- Amostra no balão de decantação.....	23
Figura 17- Condutividade elétrica em relação ao tempo e convergência.....	30

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de componentes <i>Power Driver</i> .....	15
Tabela 2 - Comparativo entre os padrões exigidos no Brasil ANP.....	23
Tabela 3 - Teor de éster no Biodiesel.....	26
Tabela 4 - Matriz de correlação de Pearson.....	27
Tabela 5- Propriedade de massa específica do biodiesel.....	27
Tabela 6- Teor de água do Biodiesel.....	28
Tabela 7 – Índice de Acidez do Biodiesel.....	28
Tabela 8 - Oxidação acelerada para o Biodiesel.....	29
Tabela 9 - Tempo indutivo da oxidação acelerada .....	30
Tabela 10 - Custo dos componentes e conexões do protótipo.....	31

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Coeficiente de Variação.....	24
Equação 2 – Valor médio de $x$ .....	24

## RESUMO

HAUBERT, Arlei Alberto. **Banho Ultrassônico de potência variada para síntese de biodiesel**. 2015. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava - PR. 2017.

A procura incessante por energias renováveis e modelos sustentáveis para o setor de biocombustíveis demanda por inovações tecnológicas, com o processo de fabricação do biodiesel crescendo como uma alternativa ao uso do diesel, que é poluente e com a iminência de escassez futura. Esta pesquisa tem por objetivo principal a produção de biodiesel de óleo de soja assistida por ondas ultrassônicas de diferentes potências. O Banho Ultrassônico apresentado é composto por alimentação retificada, circuito de potência variável de 50/30W e transdutor piezoelétrico de 55W de potência e béquer de 100 ml acoplado ao sistema para a síntese do biodiesel. O equipamento foi alinhado na frequência de 42,5 kHz com onda quadrada e se utilizou como referência para obtenção do biodiesel o teor de éster em massa de 96,5% de acordo com as recomendações da ANP 30/2016 e 45/2014. Na potência de 30W obteve-se biodiesel em tempos de síntese de 40 e 45 minutos, com teores de ésteres de  $97\% \pm 0,42$  e  $100,40\% \pm 0,00$ . Na potência de 50W com tempos menores de 20, 25 e 30 minutos com teores de ésteres de  $100,50\% \pm 0,14$ ,  $99,67\% \pm 0,45$  e  $100,33\% \pm 0,06$ , respectivamente. Desta forma, as ondas ultrassônicas atuam como catalisador diminuindo assim o tempo de síntese. O Biodiesel produzido a 50 W de potência por 20 minutos possui massa específica de  $886,3 \text{ kg/m}^3$ , teor de água de 165,1 mg/kg, índice de acidez de 0,4 KOH/g e tempo de indução da oxidação acelerada de 4,4 h. O custo total do equipamento é orçado em US\$ 165,28 dólares valor este 50% menor que o mesmo tipo de equipamento disponibilizado comercialmente para esta finalidade. Desta forma, o uso do banho ultrassônico na síntese de biodiesel demonstra ser viável economicamente e de eficiência adequada ao uso.

**Palavras-Chave:** Transdutor, protótipo, béquer, catalítico e sonoquímica.

## ABSTRACT

HAUBERT, ArleiAlberto. **Ultrasonic Bath of varied power for synthesis of biodiesel**. 2015. Dissertação de (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2017.

The incessant demand for renewable energies and sustainable models for the biofuels sector demands technological innovations, with the biodiesel manufacturing process growing as an alternative to the use of diesel, which is polluting and with the imminence of future scarcity. This research has as main objective the production of biodiesel of soybean oil assisted by ultrasonic waves of different powers. The Ultrasonic Bath presented consists of rectified feed, variable power circuit of 50 / 30W and piezoelectric transducer of 55W power and 100 ml becker coupled to the system for the synthesis of biodiesel. The equipment was aligned at the square wave frequency of 42.5 kHz and the ester content by mass of 96.5% was used as the reference for obtaining the biodiesel in accordance with ANP recommendations 30/2016 and 45/2014. At the power of 30W biodiesel was obtained in synthesis times of 40 and 45 minutes with ester contents of  $97\% \pm 0.42$  and  $100.40\% \pm 0.00$ . At 50W power with times less than 20, 25 and 30 minutes with ester contents of  $100.50 \pm 0.14$ ,  $99.67 \pm 0.45$  and  $100.33 \pm 0.06$ , respectively. In this way, the ultrasonic waves act as catalysts thus reducing the time of synthesis. Biodiesel produced at 50 W of power for 20 minutes has a specific mass of 886.3 kg / m<sup>3</sup>, water content of 165.1 mg / kg, acid number of 0.4 KOH / g and induction time of the accelerated oxidation of 4.4 h. The total cost of the equipment is budgeted at US\$ 165.28, which is 50% lower than the same type of equipment commercially available for this purpose. In this way, the use of the ultrasonic bath in the synthesis of biodiesel demonstrates to be economically viable and of adequate efficiency to the use.

**Keywords:** Transducer, prototype, becker, catalytic and sonochemistry.

## 1. INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis, como o biodiesel, representam uma alternativa renovável e ambientalmente segura em relação ao uso dos combustíveis fósseis que são comprovadamente poluidores. De todas as chamadas fontes alternativas ou renováveis de energia, a produção de Biodiesel destaca-se, devido à abundância dos recursos primários: óleos vegetais, animais e de resíduos industriais abundantes no Brasil.

Uma possível autossuficiência energética em consonância com as organizações mundiais e autoridades em ecologia e sustentabilidade. Sua fabricação encontra-se em crescimento acelerado pois entra na mistura com o diesel sendo que o Brasil é um dos produtores e consumidores deste produto e atualmente a legislação com a Resolução 6/2009 do CNPE (Conselho Nacional de Política Energética) tornou obrigatório que o diesel tenha 5% de biodiesel na sua composição e há metas de aumentar essa mistura para até 20%. Desta forma o composto de óleo diesel e biodiesel é chamada de BX, onde B indica a mistura e o X é relativo à porcentagem em volume do biodiesel adicionado. Portanto, B2 quer dizer que a mistura corresponde a 2% de biodiesel e 98% de óleo diesel, já uma mistura que tem 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel é chamada de B5. Em relação as ondas ultrassônicas dados históricos revelam que o efeito piezoelétrico descoberto por Pierre e Jacques Curie em 1880 observaram que baseando-se nas variações das dimensões físicas de certos materiais sujeitos a campos elétricos e as pressões acústicas, que causam variações nas dimensões de materiais piezoelétricos, provocam o surgimento de campos elétricos nos mesmos.

De acordo com Suslick (1989), em 1927, Alfredo Loomis foi o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se por um líquido, o qual este efeito foi denominado de efeito sonoquímico. A partir de 1980 a sonoquímica obteve grandes avanços e muitos trabalhos foram publicados em diferentes sistemas .Barboza e Serra (1992), concluíram que a utilização do ultrassom em reações químicas possuem algumas vantagens, entre elas: redução do tempo de reação; redução da quantidade de reagentes; aumento de rendimento; maior seletividade; favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais.

As ondas ultrassônicas então são geradas por transdutores ultrassônicos e esses transdutores são feitos de materiais cerâmicos com dopagem de níquel, boro, etc. de acordo com a necessidade e aplicação, que apresentam um fenômeno chamado efeito piezoelétrico e

em relação aos seus efeitos, o uso do ultrassom pode ser dividido em duas grandes áreas dentro de uma ampla faixa de frequência: A primeira área envolve ondas de baixa amplitude e altas frequências e trata de efeitos físicos das ondas no meio, comumente referida como “baixa energia” ou “ultrassom de alta frequência”.

Tipicamente, as ondas de baixa frequência são usadas com propostas analíticas para medir a velocidade e coeficientes dos efeitos de adsorção nos líquidos pelas ondas no meio quase sempre gases, no intervalo de 1 a 5 MHz. Essas medidas são informações que podem ser usadas nos diagnósticos de imagem para medicina e em análises de trem de pouso de aviões, linhas ferroviárias, etc..

A segunda grande área envolve ondas de "alta energia" e "baixa frequência" e conhecida como ultrassom, e encontra-se entre 20 e 100 kHz, intervalo para uso sonoquímico, também usado para limpeza de jóias, solda plástica, de metais não ferrosos, etc., portanto, a cavitação gerada pelo ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, promovendo assim, a ativação de reações químicas. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, enquanto a pressão negativa resulta em expansão da molécula, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que geram as cavidades.

### 1.1. O ultrassom aplicado à produção de biodiesel.

Em Stavarache et al.(2005) foi observado que a influência do ultrassom de baixa frequência (28 e 40 kHz) em uma reação de transesterificação com razão molar álcool/óleo de 6:1 e comparada com o processo tradicional em batelada sob agitação de 1800 rpm, os experimentos foram analisados para dois catalisadores (NaOH e KOH), os alcoóis empregados nas reações foram metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol e terc-butanol. Para reações com os alcoóis secundários constatou-se que a reação só ocorria mediante aplicação do ultrassom. Já para alcoóis terciários não foi observado conversão em nenhum caso. Para os demais alcoóis, os melhores rendimentos de um modo geral foram com metanol. Os melhores resultados observados foram utilizando metanol e os catalisadores NaOH e KOH. As reações irradiadas com ultrassom a 40 kHz foram mais eficientes que a 28 kHz quando uma baixa quantidade de catalisador químico foi usado. Para maiores quantidades de catalisador químico, os resultados foram melhores para 28 kHz.

Na faixa de 20 000 Hertz, Ji et al. (2006), utilizaram o método de produção de biodiesel com energia ultrassônica (19,7 kHz) em transesterificação utilizando óleo de soja, metanol e hidróxido de sódio como catalisador. Para as condições experimentais estudadas, os melhores resultados foram obtidos mediante razão molar álcool/óleo de 6:1, frequência de pulso contínua e temperatura de 45°C.

No entanto, Kelkar, Parag e Pandit (2008) utilizaram reator e concluíram que a cavitação pode ser eficientemente usada para intensificar a síntese de biodiesel em condições brandas de temperatura e pressão ao invés de elevadas pressões e condições de refluxo em rotas convencionais, na temperatura de 40°C e pressão ambiente. Ainda há de ressaltar que temos vários processos subsequentes de tratamento para uso final, tais como lavagem para depuração, aditivos antioxidantes e outros ainda em fase de criação e aprimoramento objetivando sempre um melhor produto final.

No processo produtivo, sendo que por ser uma tecnologia nova, se faz necessário uma verificação do processo de difusão molecular do óleo de soja, quanto às diversas variáveis: Tempo, potência do equipamento (W), frequência de operação (Hz), tipo de sonotrodo e projeto do diretor de energia, um possível equacionamento, utilizando as teorias de controle PID: Proporcional, Integrais e Derivativas com o objetivo de estabilizar o equipamento.

Neste trabalho é utilizado para análise o protótipo de equipamento Banho Ultrassônico com uma variação de 0 a 43000 Hz (pré-fixada em 42.5 kHz observada melhor atuação) com amplitude de 60 e 100%, respectivamente 30W/50W dispondo de temporizadores em minutos, adequados para cada transesterificação, o qual iniciou da necessidade de uma quantização e qualificação do biodiesel nesta gamas de potência e tempos (máximo 45 min.) com devidas avaliações dos resultados.

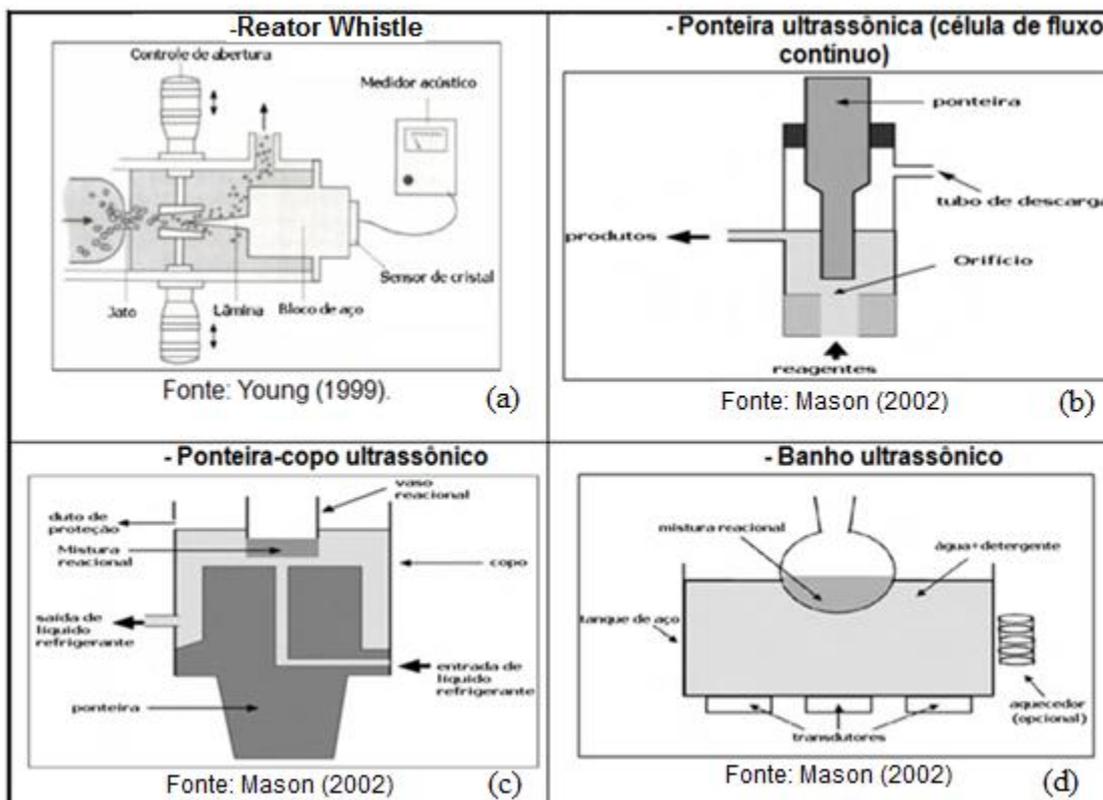
Quanto ao módulo de potência *power driver*, também foi composto com transistores chaveadores com melhor resposta para modulação PWM, *Pulse Width Modulation*, Modulação por Largura de Pulso, com a alta energia requerida, ou seja, através da largura do pulso de uma onda quadrada é possível o controle de potência ou velocidade, onde irá suprir o processo de cavitação, a criação de bilhões de microbolhas (geradas a partir de vibrações em baixa frequência) que se chocam e rompem a molécula, ainda a atuação PWM com sinal quadrado que se mostrou ideal pela crista da onda do pulso ser mais longa, desejável para catálise no substrato óleo de soja comercial. Com uma efetividade aprimorada no sentido de uma satisfatória difusão atômica entre os materiais, propostos na produção do biocombustível.

Abaixo observamos as características dos modelos disponíveis atualmente, e componentes principais para que se constitua o equipamento: sonotrodo, circuito de potência e tipo da dispersão acústica. Sendo que por ser tecnologia nova outros modelos podem ser criados de circuitos PWM, sonotrodo e dispersão acústica também podem surgir outras formas híbridas e variar de acordo com a necessidade e o processo a qual se propõe.

## 1.2. Tecnologias atuais de fabricação de reatores ultrassônicos.

O Ultrassom é uma onda mecânica que está no intervalo de frequência de 20 kHz a 5MHz. Sendo que abaixo de 20kHz é audível ao ser humano e acima de 1MHz também são consideradas microondas. Atualmente existem quatro tipos de equipamentos ultrassônicos que são comercialmente disponíveis, são eles: reator Whistle, banho ultrassônico, ponteira ultrassônica e ponteira cálice (*Cup-Horn*) ultrassônico. Os modelos com suas respectivas características Figura 1:

**Figura 1-** Tipos de equipamentos ultrassônicos



### 1.2.1. Reatores Whistle.

Os reatores Whistle são usados predominantemente para homogeneização e emulsificação podendo processar grandes volumes em processos contínuos. Difere dos demais pela energia provinda do meio (transdutor mecânico). O impacto do jato que entra pela abertura faz vibrar a lâmina (Figura 1a), a vibração em conjunto com o efeito Venturi do canal, produz uma mistura eficiente capaz de emulsionar o componente.

### 1.2.2. Ponteira ultrassônica.

Na ponteira ultrassônica (Figura 1b), temos frequência fixa e dificuldade no controle da temperatura. Pode ocorrer erosão conduzindo à contaminação por partículas metálicas e lixiviação.

### 1.2.3. Ponteira-Copo.

Neste modelo *Cup-Horn* (Figura 1c), há menor intensidade de irradiação se comparado à ponteira ultrassônica ainda observa-se um limite de volume das células de reação.

### 1.2.4. Banho Ultrassônico.

Equipamento ultrassônico mais amplamente utilizável com boa distribuição de energia através das paredes do vaso de reação (Figura 1d), com adequações atuais de conformação mecânica no gabinete acústico ocorre uma concentração da radiação sobre o substrato triglicérido proporcionando uma atuação eletromecânica com menor consumo de energia.

## 1.3. Componentes principais do gerador ultrassônico.

Basicamente o gerador ultrassônico é composto por: Atuador e circuito de controle.

### 1.3.1. O sonotrodo

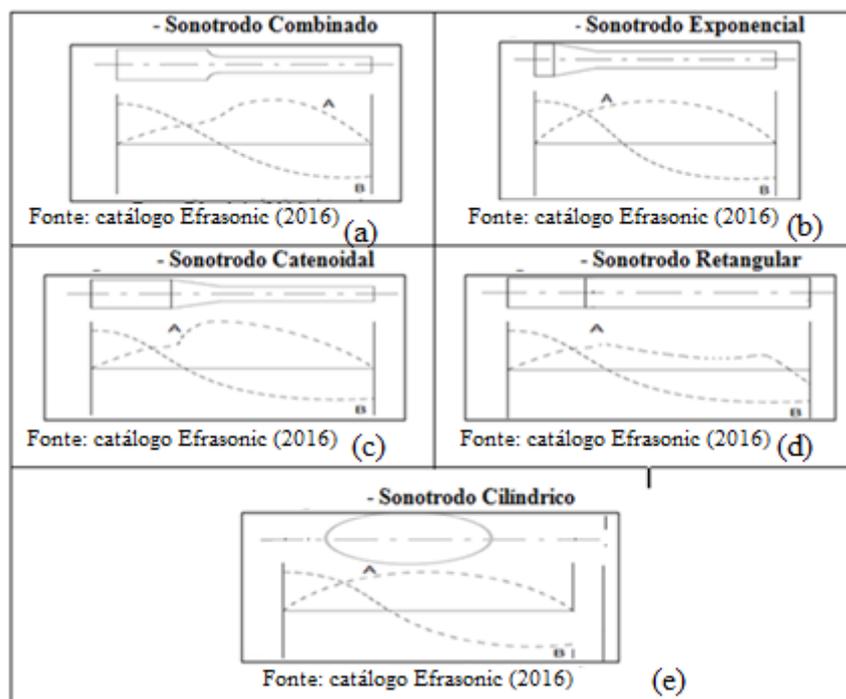
Trata-se de uma peça cerâmica piezoelétrica com substratos podendo ser encapsulada, metálica feita de titânio, alumínio especial ou aço ferramenta com determinada frequência de ressonância, que tem por finalidade transmitir as vibrações mecânicas procedentes do transdutor para os materiais a serem processados. Construído especialmente para cada aplicação, dificilmente temos dois sonotrodos iguais. Estes devem ser construídos com

materiais que possuam uma relação muito grande entre massa e peso para resistir às intensas tensões de vibração. Para melhor compreensão da finalidade do sonotrodo, analogamente a um motor a amplitude elevada corresponde a grande rotação e baixa amplitude é o oposto, grande torque. Sonotrodos tipo disco cilíndrico de baixa amplitude, alta energia e baixa frequência podem trabalhar mais eficazmente.

Cada sonotrodo não está relacionado somente compressão/ amplitude, deve ser formado para vibrar exatamente com a frequência na faixa dos kHz, isto significa que sonotrodos de diferentes contornos são também de diferentes comprimentos.

Existem cinco tipos de Sonotrodos: Combinado, Exponencial, Catenoidal, Retangular e Cilíndrico Figura 2.

**Figura 2-** Tipos de Sonotrodos



### 1.3.2. Sonotrodo combinado.

Consiste de uma haste com diâmetros diferentes e uniformes nos dois lados, é o modelo de maior ganho, porém é o que sofre maior esforço. No sonotrodo combinado vemos que o ponto de esforço máximo está situado no raio entre os dois lados, e esse é o ponto onde existe maior possibilidade de ruptura quando o sonotrodo for ativado com demasiada amplitude (Figura 2a).

### 1.3.3. Sonotrodo Exponencial.

Tem uma curva de esforço bastante uniforme, porém o ganho nesse modelo é muito baixo. A conicidade desse modelo (segundo uma curva exponencial) distribui o esforço interno em uma grande área, o que resulta em menor esforço do plano nodal. Os sonotrodos exponenciais somente são usados para aplicações que exigem muita força e baixa amplitude, como por exemplo, inserção de buchas metálicas (Figura 2b).

### 1.3.4. Sonotrodo Catenoidal.

Neste sonotrodo a forma longitudinal segue uma curva catenoidal. Este reúne as melhores características do sonotrodo combinado e do sonotrodo exponencial. Este modelo pode ser ativado em altas amplitudes com um esforço interno bem distribuído como pode ser observado na (Figura 2c).

### 1.3.5. Sonotrodo Retangular.

Podem ter uma variação enorme de configurações, podendo atingir de 3mm a 300mm de comprimento ou mais. Estes podem ser cônicos com respectiva forma de bastão. Sonotrodos com menos de 90mm de comprimento para frequência de 20kHz e 45mm de comprimento para 40kHz (Figura 2d).

### 1.3.6. Sonotrodo Cilíndrico.

Podem ser fabricados sólidos ou vazados; cilíndricos acima de 90mm (20kHz) e 45mm (45kHz) (Figura 2e).

### 1.3.7. Circuito de alimentação (*power driver circuit*).

O circuito de máquina de cavitação por banho ultrassônico é composto de circuito de alimentação, circuito de oscilador PWM, circuito de amplificador de driver e circuito de saída

de potência, estes podem ser oscilados por circuito integrado, transístores e/ou circuito tanque L/C: Indutor Capacitor podendo ser intrínsecos ou híbridos RCL: resistor capacitor e indutor.

O circuito de potência consiste no interruptor de alimentação, no transformador de potência T, nos diodos retificadores D, no circuito integrado IC oscilador com delimitação por cristal e/ou nos circuitos Tanque ressonantes neste circuito oscilador ultrassônico é composto por resistores R, indutor L e transistores chaveadores com dissipadores no circuito de saída de potência consiste nos enrolamentos W2 e W3, no transformador T2, no transdutor de ultrassom pode variar seus componentes de acordo com o processo dedicado.

#### 1.3.8. Módulo de funções.

Para o usuário podem-se exibir os botões, ajustes, etc. e selecionar os seguintes dos vários tipos de funções em um painel, tais como: pode definir e salvar os parâmetros da função ou não, também pode-se ver os parâmetros da função atual, parâmetro de tempo define o mínimo e máximo ajustável, precisão melhorou igual que pelo menos 0.01 segundos, no que diz respeito ao conjunto de instruções específicas, funções podem começar automaticamente em power-up podendo variar seus comandos de acordo com o processo dedicado.

#### 1.3.9. Gabinete acústico.

Utilizam-se no gabinete acústico metais ferrosos como aço inoxidável devido à deflexão, flexibilidade e condutividade das irradiações, suas composições, ligas e diâmetros influenciam no poder de sonificação, de acordo com o tipo de projeto diretor.

## 2. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Analisar se a aplicação de potências de ondas ultrassônicas de baixa frequência e alta energia em tempos variáveis favorecem a aceleração da síntese de biodiesel.

Objetivos Específicos:

1. Construir um equipamento de banho ultrassônico dedicado de potência e tempo variável para síntese de biodiesel.
2. Avaliar se o banho ultrassônico produz biodiesel com teor de éster em massa acima de 96,5% (característica de biodiesel padrão ANP) e com propriedades físico-químicas adequadas ao seu uso comercial.
3. Analisar se o equipamento proposto apresenta custo econômico viável por meio de comparação de preço com aparelho similar disponível no mercado.

### 3. METODOLOGIA

Para conseguir obter amostras para os objetivos propostos foi necessário a montagem do equipamento de banho ultrassônico. Seguem descritos, os procedimentos tanto na montagem das partes físicas quanto da parte mecânica bem como da parte eletrônica, foi construído e montado a partir de uma base de inox de uma sucata de limpeza de jóias em forma de “U” visando à redução de custos, adequando circuitos eletrônicos e o transdutor para a finalidade (Figura 3).

#### 3.1. Gabinete acústico em aço inox do protótipo banho ultrassônico.

O equipamento de ultrassônico foi desenvolvido inicialmente com o utilização da base inferior de sustentação de aço inox em forma de “U”, com dimensões:

Capacidade volumétrica máxima de aproximadamente: 600ml;

Dimensões do gabinete acústico (CxLxP): 17x9x4,5cm;

Dimensões totais externas do equipamento(CxLxA): 18,5x14,5x9cm;

Peso do gabinete acústico: 375g;

Metal aço inox 0.45mm.

A base atua como plataforma de sustentação da estrutura, com reservatório totalmente revestido em aço inoxidável com capacidade para 500ml de veículo (água filtrada) ou solução água desmineralizada visando facilitar a condutividade das ondas ultrassônicas, e evitar danos ao sonotrodo (Figura 3).

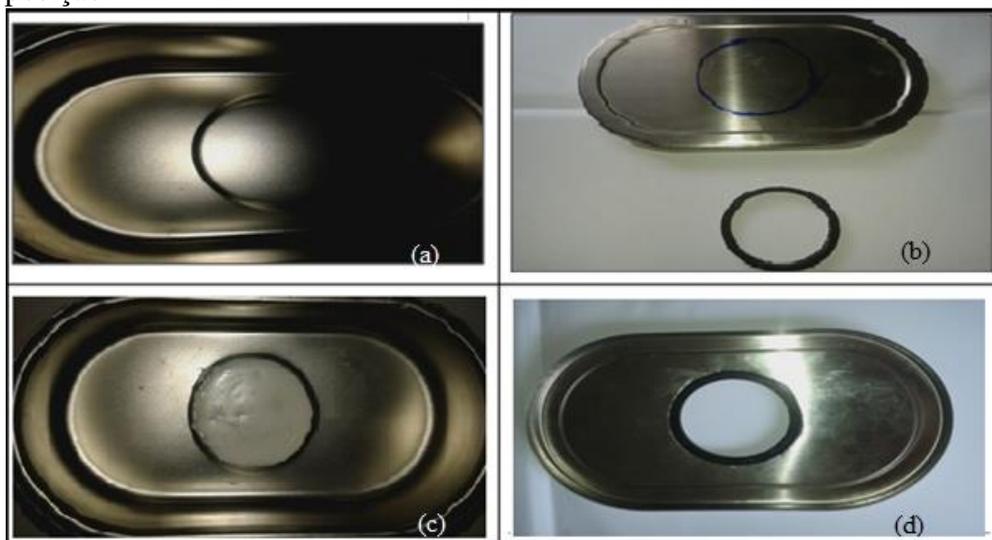
**Figura 3-** Vista lateral da base de inox



Fonte: fotografia do autor.

A parte superior é formada por uma peça com as mesmas dimensões que a inferior, sendo encaixadas justapostas no equipamento. A Parte superior do gabinete acústico em aço inox do protótipo de inserção das amostras utilizado, adaptação (Figura 4b), para utilização de béquer 100/150ml. (Figura 4d), detalhes da montagem observados na Figura 4.

**Figura 4** - Vista superior do gabinete acústico utilizado em aço inox do protótipo com tampa de sobreposição



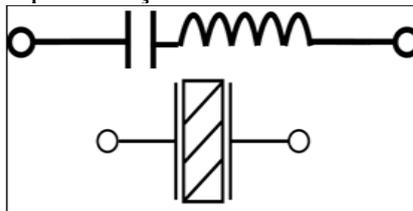
Fonte: fotografia do autor.

A posição do vaso de reação (becker) em banhos afeta a intensidade de sonificação, porém foi utilizado um componente adesivo semi secativo (Figura 4c), de composição à base de borracha sintética de alta resistência com secagem inicial de 5min e final em 24hrs que suporta temperaturas de 30 a 150°C, o *power driver* controla a rotação do projeto diretor, que conduz linearmente a frequência após as etapas de imersão e emersão do meio em síntese evitando o deslocamento do becker.

### 3.2. Identificação do Projeto Diretor (Sonotrodo).

O sonotrodo do tipo Célula piezoelétrica 55W cilíndrico se mostra o mais adequado para a finalidade proposta, pois em 30 ou 50Watts nominais funcionarão sem problemas, sendo que o modelo apresentado é facilmente encontrado em sites de eletrônicos, a Figura 5 representa eletronicamente o transdutor no SI.

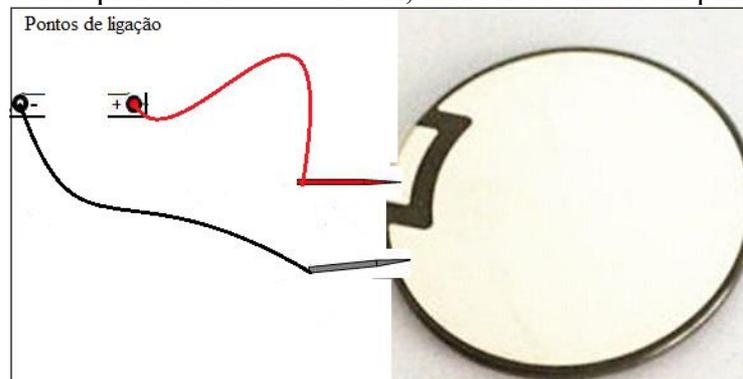
**Figura 5** - Representação eletrônica do transdutor no SI



Fonte: elaborada pelo autor.

O atuador Piezoelétrico cilíndrico de 55W, 50mm x 5mm adequado ao processo Figura 6, com resistividade de  $\sim 100$  ohms há variações devido aos diferentes substratos na dopagem cerâmica:

**Figura 6** - Célula piezoelétrica 55W/100 $\Omega$ , atuador de ultrassom para o protótipo



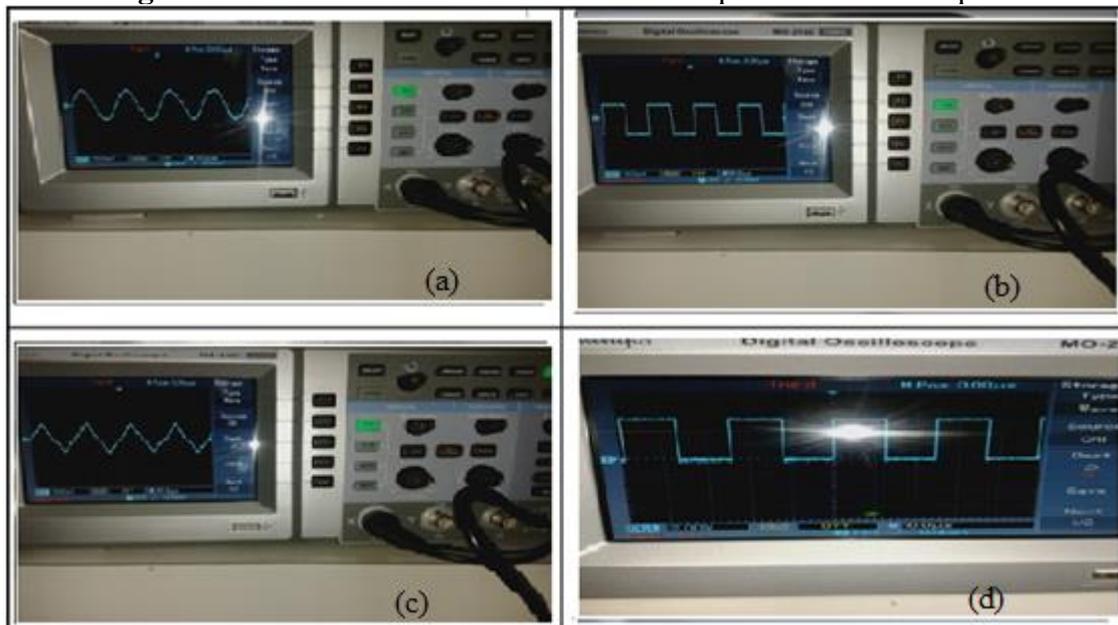
Fonte: elaborada pelo autor.

Elaborou-se a fixação do disco piezoelétricoo atuador de ultrassom que foi conseguido com adesivo epóxi de media fluidez sendo o único que apresentou eficácia para o processo.

### 3.3. Análise da forma de onda e frequência mais adequada.

As vantagens das vibrações de ondas curtas são as excelentes características direcionais e a alta repetibilidade do sinal. Conseguiu-se esses valores a partir da análise das formas de onda quadrada, triangular e senoidal e frequência de 0 a 50 kHz aplicados na base dos transístores de potência com auxílio de um gerador de funções com as seguintes formas de ondas Figura 7 e aplicadas no sonotrodo nas potências 30/50W,tendo como testes lâminas de alumínio de: 100 x 20 mm com espessura de 0.1mm imersas em veículo água filtrada com observação da cavitação em períodos de 5min.

**Figura 7 - Análise das formas de onda e onda quadrada mais adequada**



Fonte: fotografia do autor.

Foram injetados os três sinais: senoidal (Figura 7a), quadrado (Figura 7b) e triangular (Figura 7c), com objetivo de definir qual seria o mais apropriado para o trabalho com efeitos diretos sobre lâminas de metais idênticas não ferrosas as quais sofrem ação de ondas ultrassônicas. Por último a onda triangular que tem um efeito mais agudo na crista da onda.

Dentre todas as ondas analisadas a forma de onda quadrada (Figura 7d) em 42.5kHz foi a mais indicada para o projeto devido ao seu tempo de latência de crista de onda onde foi utilizado osciloscópio digital colorido de 100Mhz para essa verificação.

### 3.4. Componentes para o gerador ultrassônico proposto

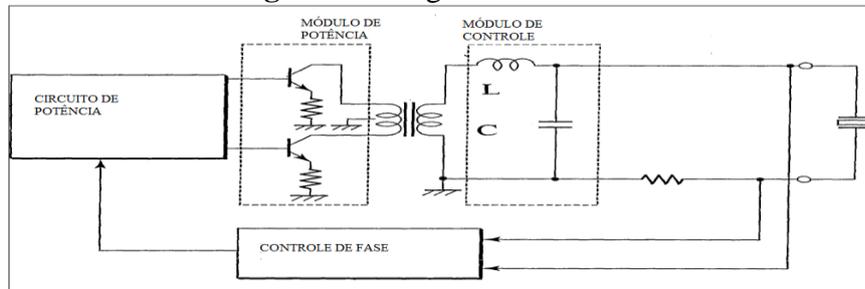
#### 3.4.1. Circuito *Power Driver* mais adequado.

A oscilação do projeto diretor (sonotrodo) só se dá pela energização de suas camadas cerâmicas por corrente elétrica pulsante fornecida pelo sistema, daí a necessidade de um circuito *power driver PWM* (modulação por largura de pulsos).

Em razão da corrente elétrica fornecida pelo controlador *power driver* ser confiável e que consiga manter a potência exigida constante, foi necessária a aplicação de conversão de energia 60 Hz ser retificada pela ponte de diodos a 0 Hz e modulada em 42,5 kHz para suprir

a demanda de energia e frequência necessária para o acionamento sonotrodo. A fonte de alimentação empregada converte a energia de corrente alternada 110V para a tensão de oscilação em corrente para transdutor, Figura 8.

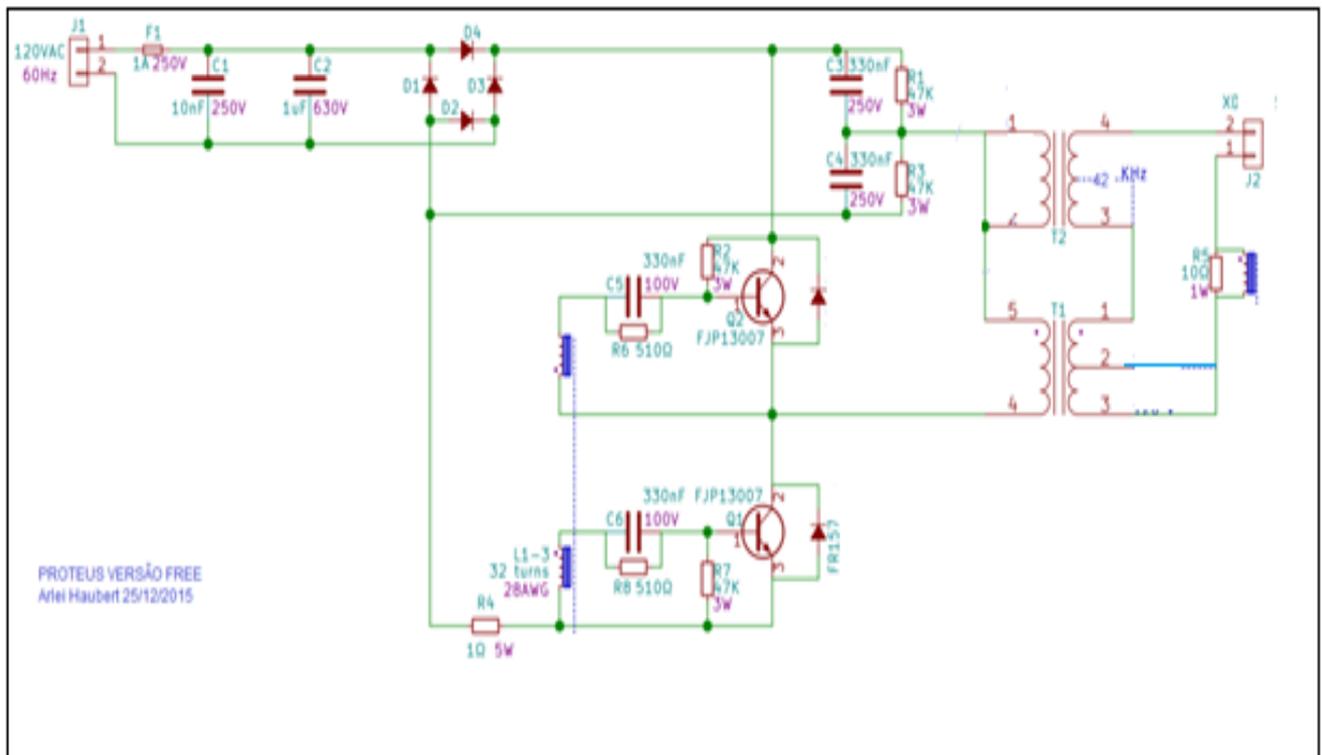
**Figura 8 - Diagrama em blocos**



Fonte: elaborada pelo autor.

Para a edição do esquemático do amplificador de corrente modulada *power driver*, foi utilizada a ferramenta computacional, um software específico para desenvolvimento de projetos eletrônicos, e layout de placas onde foi esquematizada toda a polarização dos componentes empregados, para o desenvolvimento do diagrama esquemático(Figura 9).

**Figura 9 - Diagrama esquemático *power drive* PWM**



Fonte: elaborada pelo autor.

A Tabela 1 mostra, os componentes empregados.

**Tabela 1-**Lista de componentes *Power Driver*

LISTA DE COMPONENTES	
COMPONENTES	DESCRIÇÃO
C1 10 nF x 250V C2 1 nF x 630V C3 330 nF x 250V C4 330 nF x 250V C5 330 nF x 100V C6 330 nF x 100V	Capacitores Cerâmico/Poliéster;
D5 a D7 FR 157;	Diodo de recuperação rápida
D1 a D4 1N 4007 Diodo retificador	Diodo retificador
R1 R2 R3 R7 47K Ω 1W R5 10Ω/1W R6 R8 5100 Ω X 1/4W	Resistor de filme carbono
R4 10HMX5W	Resistor de fio metálico
T1-2 com 58 espiras cada bobinagem com awg28/36	Indutor (trafo de bloqueio) Núcleo de ferrite
FJP1300702 Transístores de potênciaPWM ( <i>Switching Power Supply Applications</i> )	Transistores de potência PWM ( <i>Switching Power Supply Applications</i> )
RL 12A ,100V	Relés dinâmicos
Placa de fenolite e percloroeto de ferro	

A placa do circuito impresso após corrosão do fenolite cobreado com percloroeto de ferro com os devidos transístores de potência adequados para o trabalho,seguinto com a montagem do circuito na PCI *power drive PWM*, Figura 10 sendo que os relés dinâmicos são para interrupção dos circuitos nos modos 30 e 50W (Figura 10).

**Figura 10** - Placa com componentes



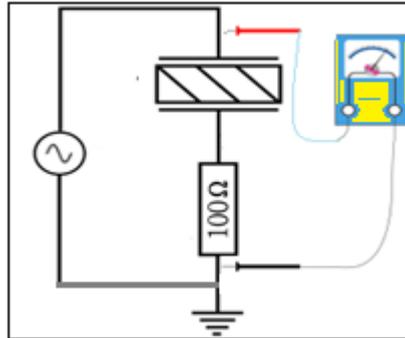
Fonte: fotografia do autor.

#### 3.4. 2. Consumo de corrente do sonotrodo.

A fim de determinar qual será o consumo do sonotrodo foi utilizada a relação da lei de Ohm:  $I=V/R$ . Onde  $V$  é a tensão empregada para o trabalho de alimentação do sonotrodo,  $R$  é a resistência ôhmica oferecida pelo sonotrodo utilizado, Figura 11,e por fim  $I$  é a corrente

elétrica de consumo requerida para fornecer a oscilação na ordem de 50 ou 30W.

**Figura 11** - Resistência ôhmica oferecida pelo sonotrodo



Fonte: elaborada pelo autor.

### 3.4.3. Sensor de proteção contra sobreaquecimento.

Protege o equipamento de ultrassom contra sobreaquecimento. Caso a tecla Liga seja acionada, o display vai exibir o tempo restante e se não houver cavitação (emissão de ondas ultrassônicas), isso significa que o equipamento precisa aguardar 15 minutos para resfriamento para que o equipamento rearme e os componentes resfriem através de relé térmico de 100Volts /1Ampère temperatura máxima de 80°C (retirado de sucata de aquecedor) e ligado em série com o transdutor. Depois de decorrido esse tempo, aperta-se ligar novamente e a cuba de ultrassom voltará a funcionar normalmente.

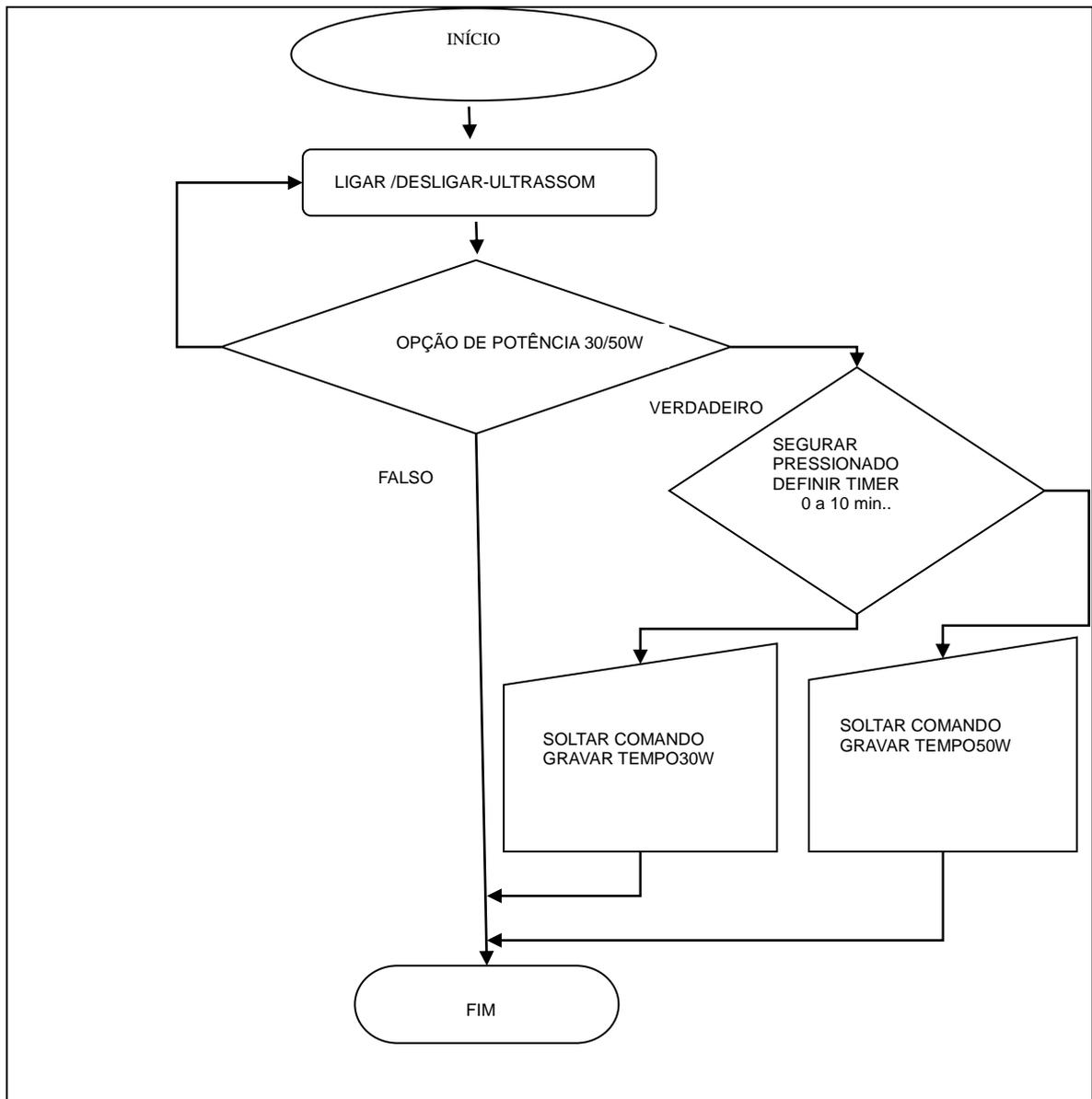
### 3.4.4. IHM *Interface* homem máquina.

Para controlar o banho ultrassônico de maneira eficiente foi utilizado um módulo que se encontrava na carcaça do equipamento porém sem funcionamento, para eliminar custos e aproveitar o compartimento que possui um *software* para a permitir que parâmetros pré-definidos possam ser informados pelo usuário, com a finalidade de controlar o equipamento com variáveis como tempo e potência, enviando de maneira ordenada as informações para o circuito *power*, estabelecendo o controle do conjunto eletromecânico para que retornasse ao funcionamento foi trocado o fusistor de 1Ω 1/4W que estava danificado sendo que voltou a funcionar normalmente necessitando somente reprogramação do microcontrolador de acordo com a necessidade.

Para o desenvolvimento do sistema foi adotado as rotinas de laços de repetições e

funções de tempo para manter o acionamento do *bit* da porta do microcontrolador pelos parâmetros estabelecidos pelo usuário, para demonstrar lógica aplicada nas rotinas de programação foi desenvolvido um fluxograma (Figura 12) que mostra o método da arte lógica de acionamento dos *bits* do painel de funções.

**Figura 12** - Fluxograma de engenharia do processo de acionamento



Fonte: elaborado pelo autor.

Pode-se utilizar os 3 comandos e selecionar as seguintes funções: liga e desliga, potência 30W e tempo e potência 50W e tempo, também é possível definir e salvar os parâmetros da função, visualizar os parâmetros da função atual, parâmetro de tempo definir o mínimo 1 minuto ajustável com precisão melhor que 0.01 segundos, no que diz respeito ao

conjunto de instruções específicas, recomeça automaticamente em *power-up* que precisa de sinal de pulso de alta para (menor do que 20 ms, ) desencadear o início, o modo de função e um auto bloqueio após 10 min. Funcionamento: na função 1 de 30W, segue a cronometragem, após o tempo de atraso relé de carga tempos em 0.1 segundos de latência, ajustáveis entre 1 e 10min. a um sinal de pulso de alta, repete o procedimento nas funções. Desconexão temporizada: após o tempo de atraso relé de carga, dando 1 sinal de pulso de alto nível, é possível retomar estas funções, para função 2/ 50w repete-se o procedimento.

Módulo de interface : O equipamento é *stand alone*, porém com conexões adaptáveis se necessário para um sistema supervisorio podendo ser local ou remoto.

O painel de funções com três teclas e dois displays mostrou-se mais adequado para o trabalho com a utilização de microprocessador para multifunções das teclas 2 e 3 (Figura13).

**Figura 13** - Controle temporizado microprocessado multifunção do banho ultrassônico



Fonte: fotografia do autor.

#### 3.4.5. Ventilação forçada.

Optou-se por ventilador do tipo cooler de 5x5x1cm de diâmetro x 12Vcc/0.1A retirado de fonte de desktop danificada, foi instalado internamente afim de fornecer uma temperatura estável tanto ao circuito de potência que alimenta quanto ao transdutor (Figura 14).

**Figura 14**-Ventilador do tipo cooler e instalado na parte inferior



Fonte: fotografia do autor.

### 3.5. Uso do ultrassom proposto.

Testes foram realizados com sucesso demonstrando um grande poder de cavitação em lâminas de metais não ferrosos e os procedimentos para uso seguem abaixo, sendo que não apresenta efeitos nocivos significativos ao ser humano dentro do uso adequado.

Não utiliza radiação ionizante (raios X, gama, etc.) radiação limpa, de alta qualidade e baixo consumo de energia.

#### 3.5.1. Desgaseificação e uso do béquer.

A desgaseificação da água tem por finalidade retirar os gases dissolvidos na água que prejudicam a cavitação e deverá ser repetida toda vez que ocorrer troca de água/solução. O procedimento consiste em deixar o equipamento ligado por 8 minutos (ciclo de 480s) sem amostras, tampar com filme PVC e proceder a desgaseificação.

Coloca-se preferencialmente água desmineralizada podendo ser água filtrada também até o nível máximo de 500ml, conecta-se o cabo de energia na rede elétrica. A luz vermelha que indica que o equipamento está ligado. O display exibirá o ciclo padrão de 10 minutos. Proceder a desgaseificação da água. Colocar o triglicerídeo no béquer e usar a tampa sempre que o equipamento estiver em funcionamento.

Pressionar a tecla ligar para iniciar, neste momento o operador observa o ruído típico do funcionamento do equipamento, ou seja, a cavitação. Para interromper o ciclo temporariamente pressiona-se a tecla desliga. Ao término do ciclo o *display* exibirá 00 e o processo de cavitação terminará automaticamente. Desconectar o equipamento da tomada e abrir a tampa retirar o béquer assim que finalizada e fazer uma verificação visual.

Para finalizar, despejar a solução "veículo" em uma pia apropriada para essa finalidade procedendo da seguinte maneira: inclina cuidadosamente o equipamento para qualquer uma das laterais no lado oposto ao painel de controle, procurando direcionar a água para o canto do recipiente inox que facilitará o descarte da água evitando a entrada de água no equipamento pelos orifícios do mesmo. Para um novo ciclo, aguardar 15 minutos e então seguir novamente as instruções de uso.

### 3.5.2. Manutenção preventiva periodicidade manutenções diárias.

Limpeza externa: Desligar o equipamento da tomada. Utilizar um pano úmido com detergente neutro biodegradável, em seguida, limpar com um pano umedecido com álcool 70% . Limpeza da tampa da mesma forma. Fazer movimentos suaves somente em um sentido. Limpeza do inox: Limpar o inox e troque a solução a cada ciclo para manter a eficácia do procedimento, enxugar a cuba com papel toalha ou um pano macio e finalizar desinfetando esfregando-a com álcool 70% três vezes recomendado para uso. A seguir os problemas mais frequentes e as possíveis soluções que poderão ser realizadas pelo para operação do equipamento:

Providenciar a adequação da instalação, circuito eletrônico sensível à alteração de rede, ou instalação em tensão incorreta, verificar se há queda de energia no local de trabalho.

### 3.5.3. Características e Advertências.

A unidade de ultrassom construída é composta por dois componentes básicos, o primeiro é a fonte de energia que transforma a frequência da energia. O segundo é responsável por converter a energia elétrica em movimento mecânico e aplicá-lo na matéria prima através do sonotrodo.

Para a transesterificação do biodiesel há a necessidade de um equipamento com as características abaixo:

- Controle de Tempo programável;
- Controle de potencia ajustável;
- Tampa do gabinete acústico em Aço Inox com compartimento para amostras;
- Ajuste para tamanhos de recipientes Becker 50/150ml base antiderrapante;
- Gabinete do gerador em aço inox;
- Painel de comando de fácil operação;e
- Ventilação forçada no transdutor e circuito de potência ultrassônico.

Antes de usar o banho de ultrassom observa-se as seguintes precauções, que o uso incorreto pode resultar em falhas na catálise, danos ao equipamento e/ou acidentes.

O equipamento deve ser manuseado por pessoas devidamente habilitadas e bem informadas quanto às suas características de funcionamento.

Ligar o equipamento sem água no gabinete acústico de inox, causará a queima

instantânea do aparelho e perda de componentes;

Evitar colocar o béquer diretamente no gabinete, sem o uso da tampa;

Colocar papel, plásticos, toalhas ou qualquer tipo de tecido embaixo do ultrassom, pode dificultar a ventilação e ocasionar sobreaquecimento e danos;

Antes de iniciar, certificar que o material a ser processado por ultrassom (cavitação) é o adequado e para segurança, usar EPI (Equipamento de Proteção Individual).

Nunca colocar a mão ou parte do corpo dentro do gabinete acústico quando estiver em funcionamento, esse procedimento pode causar danos à saúde. Certificar que o ultrassom será usado exclusivamente para a finalidade, em sala arejada e limpa, posto em superfície plana, nivelada e firme, na altura adequada ao operador. Deixar espaço suficiente para o manuseio da vidraria para amostras.

### 3.6. Preparação do biodiesel e substratos empregados.

Utilizou-se 100 ml de óleo de soja comercial.

Foi realizado um pré-tratamento do substrato óleo de soja para geração de biodiesel, anteriormente ao processo de catálise, as amostras de óleo de soja foram aquecidas a 80 ° C.

#### 3.6.1. Produtos empregados na catalisação.

A composição das soluções empregadas na formação catalítica foi: 100ml óleo à 80°C, catalizador: 30ml metanol e 1,5g de hidróxido de potássio, sendo que os dois juntos formam o metóxido com a temperatura de 40°C, empregados no trabalho e radiação ultrassônica à 42,5kHz com potências 30 e 50 W e tempos variados.

Obs.: Óleo à 80°C, metóxido à 40° e veículo água filtrada a 60°.

#### 3.6.2. Determinação das amostras obtidas.

As amostras obtidas a partir da técnica de irradiação ultrassônica aplicada por meio de banho ultrassônico para os substratos de óleo vegetal foram analisados por espectrofotômetro IR e teor de éster ERASPEC®, ótica e translucidez, 889 Coulometer Metrohm® Norma ASTM 664, oxidação Rancimat® norma EN14112 e balança analítica Marte® (Figura 15).

**Figura 15-Amostra obtida**



Fonte: fotografia do autor.

### 3.6.3. Lavagem do biodiesel.

Sequencialmente procede-se a lavagem para depuração dos contaminantes do biodiesel, de acordo com Atadashi et al, (2011), a fase superior é lavada com água na temperatura de 80 °C após decantação (Figura 16).

A concentração de álcool é determinada pelo método cromatográfico EN ISO 14110, indicado pela norma EN 14214, para determinação de metanol no biodiesel, e pela RANP 07/08, para determinação tanto de metanol como de etanol. Na norma EN 14214 é estabelecido o limite máximo de metanol de 0,20% massa. Na RANP 07/08, tanto o teor de metanol como de etanol é fixado em 0,20% massa, a determinação de álcool é dispensada no caso de valores de ponto de fulgor superiores a 130°C.

A concentração de contaminantes inorgânicos no biodiesel pode ser avaliada no teor de cinzas sulfatadas, este método é utilizado para determinação de catalisador residual (KOH), a determinação de sódio e potássio em biodiesel é realizada por espectrometria de absorção atômica. A norma EN 14214 e a RANP 07/08 utilizam o método EN ISO 14108 para o sódio, cuja leitura é realizada a 589 nm., e EN ISO 14109 para o potássio, a 766,5 nm. O teor permitido para a soma das concentrações de sódio e potássio é de 5 mg kg<sup>-1</sup>., o índice máximo de cinzas sulfatadas em biodiesel é de 0,020% massa estabelecido pela norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3987) e pela RANP 07/08 (métodos analíticos ABNT NBR 6294 e ASTM D874).

A glicerina residual conforme Schuchardt et al,(2005), pode ser eliminada através de

lavagens do biodiesel. O teor permitido de glicerina no biodiesel é de 0,02% massa e a sua determinada através de métodos cromatográficos EN ISO 14105 e EN ISO 14106, estabelecidos pela norma europeia, e o método ASTM D6584. Após o término da reação de transesterificação, insere-se a mistura em um balão de decantação (Figura 16) por 24 horas para a separação do biodiesel (fase superior) e da glicerina (fase inferior), separado o biodiesel da glicerina segue para lavagem que permite a extração ao máximo de resíduos de metanol e hidróxido de potássio, bem como sais e componentes ácidos e bases.

**Figura 16-** Amostra no balão de decantação



Fonte: fotografia do autor.

### 3.7. Caracterização do biodiesel.

Foram utilizados dados de referência da norma ANP 45 e demais complementares referências para caracterização de biodiesel:

Os dados vigentes que seguem como referência para devida caracterização são apresentados na Tabela 2:

**Tabela 2** - Comparativo entre os padrões exigidos no Brasil (ANP 45/2014), União Europeia (EN 14214) e EUA (ASTM D6751)

Característica	Unidade	ANP45/2014	EN 14214	ASTMD6751
Teor de Éster	% massa	96,5	96,5	-
Massa específica	Kg/m <sup>3</sup>	850-900 (20°C)	860-900	-
Teor de água	Mg/Kg	200	500	-
Índice de acidez	KOH/g	0,50	0,5	80

Estabilidade à oxidação 110°C,min	H	8	6	-
Corrosividade ao cobre	-	1	1	3

Fonte: Elaborada pelo autor com dados extraídos de resoluções vigentes para caracterização do biodiesel.

### 3.8. Análise Estatística.

As análises de Teor de Éster e Água, Massa Específica, Índice de Acidez, Oxidação Acelerada foram realizadas em triplicatas e sumarizadas por meio de sua média, desvio padrão e coeficiente de variação. O valor do coeficiente de variação Equação 1, foi utilizado como indicativo da qualidade e reprodutibilidade dos dados em conjunto com a verificação de ocorrência de outliers.

O Coeficiente de Variação (CV) é definido pela Equação 4, sendo  $\bar{x}$  média amostral e S o desvio padrão (S).

$$CV(\%) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Eq.1}$$

#### Equação 1 – Coeficiente de Variação

O coeficiente de variação é uma medida da homogeneidade da amostra. Nesta pesquisa consideraram-se heterogêneas médias com coeficiente de variação acima de 30%. A referência adotada foi de CV abaixo de 10% como indicativo de dados ótimos (baixa dispersão); CV entre 10 e 20%, dados bons (media dispersão); CV entre 20 e 30%, dados ruins (alta dispersão) e CV acima de 30%, dados péssimos, não sendo utilizados nesta pesquisa.

A Equação 2 apresenta o valor médio de  $x$ , com um valor fixo  $\mu$  obtido da literatura especializada (Resolução da ANP 30 e 45), sendo S o desvio padrão da amostra e n número de observações (réplicas).

$$t = \left| \frac{(x - \mu) \times \sqrt{n}}{S} \right| \quad \text{Eq.2}$$

#### Equação 2– Valor médio de $x$

Por meio da Tabela de distribuição t, considerando o grau de liberdade da amostra (n-1), o valor crítico de t a partir do qual há diferença significativa, para p-valor de 0,05, foi obtido por meio da função do Excel® INVT (p-valor; graus de liberdade). A média da amostra foi considerada diferente estatisticamente do valor de referência quando o valor de t calculado pela Equação 2 for maior que o valor de t tabelado da distribuição de Student.

Matriz de correlação de Pearson foi calculada entre as variáveis teor de ésteres em massa coma potência e tempo de síntese do Biodiesel, ao nível de significância de 5% de probabilidade de erro.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Resultados das amostras obtidas.

Na Tabela 3 encontram-se os valores médios do teor de ésteres dos combustíveis produzidos em diferentes tempos de síntese e na potência de 30 e 50 W. Segundo a Resolução da ANP nº 45/2014, considera-se biodiesel o combustível com teores de ésteres, porcentagem em massa, com valores igual ou acima de 96,5%.

**Tabela 3 - Teor de éster no Biodiesel**

30 W		
<i>Tempo (min)</i>	<i>Volume (%)</i>	<i>Massa (%)</i>
30	79,47 ±0,21 (0,26)	82,07 ±0,21 (0,25)
35	85,07 ±0,78 (0,91)	88,03 ±0,83 (0,95)
40	93,75 ±0,35 (0,38)	97,00 ±0,42 (0,44)
45	100,03 ±0,06 (0,06)	100,40 ±0,00 (0,00)
50 W		
<i>Tempo (min)</i>	<i>Volume (%)</i>	<i>Massa (%)</i>
20	100,20 ±0,14 (0,14)	100,50 ±0,14 (0,14)
25	96,90 ±1,15 (1,19)	99,67 ±0,45 (0,45)
30	99,93 ±0,15 (0,15)	100,33 ±0,06 (0,06)

OBS: Cada média é seguida por seu respectivo desvio padrão, entre parênteses o valor do coeficiente de variação em porcentagem.

### 4.2. Análise das amostras

A partir destes resultados, obteve-se biodiesel nos tempos de 40 e 45 min. para a potência de 30 W e em todos os tempos, para a potência de 50W. Esse resultado indica que há uma correlação positiva significativa a nível de probabilidade de erro de 5%, Tabela 4, entre potência e teor de éster em massa na produção de biodiesel. Sendo que potências maiores

favorece a obtenção de biodiesel em tempos de síntese menores.

**Tabela 4 - Matriz de correlação de Pearson**

Variável	Massa	P-valor
Potência	0,61	0,01
Tempo	-0,005	0,98

4.3. Análises realizadas para o biodiesel produzido em potência de 50 W e tempo de 30 minutos como referência para qualificação.

Na Tabela 5 encontra-se os dados de massa específica do biodiesel sintetizado a 50W por 30 minutos.

#### 4.3.1. Massa específica.

Observa-se que o mínimo requisitado pela normativa brasileira (ANP 45) é de 850kg/m<sup>3</sup> e máximo de 900 kg/m<sup>3</sup>. Desta forma, o biodiesel segue as especificações mínimas necessárias para o mercado brasileiro.

**Tabela 5- Propriedade de massa específica do biodiesel**

Massa Específica a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )					
	885,79		887,04		886,05
<i>Média</i>	<i>Valor referência 1</i>	<i>Valor referência 2</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>CV (%)</i>	
886,3 a	850 b	900b	0,7	0,1	
<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>ANP45/2014</b>	<b>ANP30/2016 (S10)</b>	<b>EN 14214</b>	<b>ASTMD6751</b>
Massa específica	Kg/m <sup>3</sup>	850-900 (20°C)	817,8 -865	860-900	-

Letras diferentes significam que as médias são estatisticamente diferentes ao nível de significância de 5% de tolerância.

No caso de importação do produto, a massa específica se encontra também no limite da norma Européia e desta forma poderia ser exportado para esses países.

#### 4.3.2. Teor de água.

Segundo a normativa brasileira, esse teor não pode exceder o valor de 200 mg de água por kg de biodiesel e para a normativa européia é 500 mg/kg. O teor de água do biodiesel

produzido na potência de 50W por 30 min. se encontra na Tabela 6.

**Tabela 6- Teor de água do Biodiesel**

<b>Teor de Água (mg/kg)</b>					
	159,1		165,4		170,7
	<i>Média</i>	<i>Valor de Referência</i>	<i>Desvio padrão</i>		<i>CV (%)</i>
	165,1a	200b	5,8		3,5
<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>ANP45/2014</b>	<b>ANP30/2016 (S10)</b>	<b>EN 14214</b>	<b>ASTMD6751</b>
Teor de água	mg/Kg	200	200	500	-

Média do teor de água foi comparada com o valor de referência da resolução sendo que pelo teste t de student tem-se que média da amostra e da referência seguida por letras diferentes são estatisticamente diferentes ao nível de probabilidade de erro de 5%.

Desta forma, o biodiesel apresenta-se dentro das especificações do mercado brasileiro e europeu.

#### 4.3.3. Índice de acidez.

A acidez do biodiesel deve ser controlada, pois em índices inadequados pode favorecer a corrosão dos componentes metálicos dos motores a diesel, sendo necessário que seu valor não ultrapasse 0,5 KOH/g para a ANP 45 (2014). A tabela 7 apresenta os resultados deste parâmetro.

**Tabela 7 – Índice de Acidez do Biodiesel**

<b>Índice de Acidez (mgKOH/g)</b>					
	0,33		0,36		0,37
	<i>Média</i>	<i>Valor de Referência</i>	<i>Desvio Padrão</i>		<i>CV (%)</i>
	0,4 a	0,3 a	0,0		5,9
<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>ANP45/2014</b>		<b>EN 14214</b>	<b>ASTMD6751</b>
Índice de acidez	KOH/g	0,50		0,50	80

Letras iguais significam que as médias são estatisticamente iguais ao nível de significância de 5%, médias estatisticamente iguais significam que não houve diferenças.

No caso de misturas de biodiesel e diesel na proporção de acidez o valor não pode ser superior a 0,50 KOH/g sendo que a média das amostras foi excelente pois ficou em 0,40 KOH/g . A norma europeia estabelece os mesmos limites de acidez que a norma brasileira. No entanto, a norma estadunidense estabelece um limite muito maior de 80 KOH/g, decorrente da

maior resistência dos componentes internos dos motores a ação ácida.

#### 4.3.4. Oxidação acelerada.

Quanto à Oxidação acelerada é o método para descobrir o tempo de indução, sendo que o tempo de indução é a quantidade de horas que o biodiesel suporta sem oxidar, na forma agressiva a 110°C. Como não é viável produzir o biodiesel e esperar meses para ele oxidar e ver quantos dias ele suporta sem oxidar, aumenta-se a temperatura para acelerar a oxidação e ter uma perspectiva de quanto tempo de vida útil ele dispõe sem perder as propriedades.

Na Tabela 8 se encontram os dados de oxidação acelerada para o Biodiesel sintetizado na potência de 50 W por 30 min. Como o biodiesel apresenta um alto teor de duplas ligações, há uma tendência natural de se oxidar em contato com o meio. É normal a estabilidade do biodiesel à oxidação estar abaixo dos limites requisitados pelos órgãos, necessitando do acréscimo de antioxidantes para seu uso como combustível. No Brasil, o tempo de indução mínimo estipulado (ANP45/2014) é de 8h.

**Tabela 8 - Oxidação acelerada para o Biodiesel**

<b>Oxidação Acelerada (h)</b>					
	4,46		4,50		4,31
<i>Média</i>	<i>Norma Européia EN</i>	<i>Norma Brasileira ANP</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>CV</i>	
4,4a	6b	8b	0,1	2,3	
<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>ANP45/2014</b>	<b>ANP30/2016 (S10)</b>	<b>EN 14214</b>	<b>ASTMD6751</b>
Estabilidade à oxidação 110°C,min	H	8	20	6	-

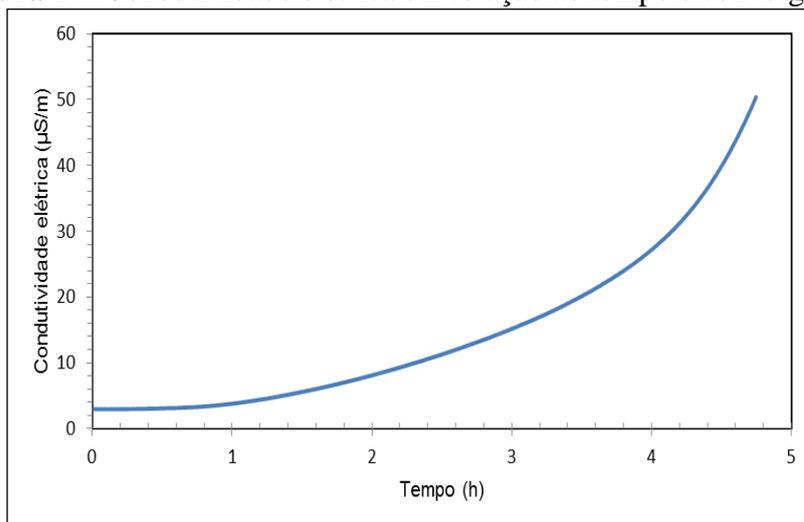
Letras diferentes significam que as médias são estatisticamente diferentes ao nível de significância de 5%, significam que houve diferenças.

#### 4.3.5. Tempo de indução.

O tempo de indução avalia a sensibilidade oxidativa do biodiesel por meio de medidas de sua condutividade iônica. Essa condutividade elétrica do ácido graxo orgânico pode ser medida em função do tempo, chamado de tempo de indução, o equipamento Rancimat, que demonstra a estabilidade à oxidação dos ácidos graxos no período de indução (PI) quando

oxidado há formação de ácidos orgânicos voláteis como resultado de condições de oxidação aceleradas. Desta maneira a determina-se a estabilidade oxidativa baseada no aumento da condutividade elétrica. A amostra é mantida em um compartimento, à temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar constante de 10L/h. Com o processo de oxidação acelerado, são formados compostos orgânicos voláteis. Estes compostos são transportados, pelo fluxo de ar, para o interior de uma célula de medição contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então observada pelo aumento da condutividade no sistema. Em um primeiro momento, o aumento da condutividade é lento, no entanto, a partir de um determinado tempo, verifica-se um aumento abrupto da condutividade. Neste momento chama-se de tempo de indução, que significa o término da etapa de inicial e o começo da etapa estendida do processo de oxidação, gerando dados para o gráfico da figura 15.

**Figura 17-** Condutividade elétrica em relação ao tempo e convergência



Fonte: GPEL (2017).

A tangente ao gráfico (Figura 17) da condutividade em função do tempo é o ponto de inflexão da segunda derivada que mostra o tempo de indução, Figura 41, fornece o valor do tempo de indução, apresentado na Tabela 9.

**Tabela 9 -** Tempo indutivo da oxidação acelerada

<b>Tempo de Indução para a oxidação acelerada (h)</b>				
	4,46		4,50	4,31
<i>Média</i>	<i>Norma Européia</i>	<i>Norma Brasileira</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>CV</i>
4,4 a	6 b	8 b	0,1	2,3

Característica	Unidade	ANP45/2014	ANP30/2016 (S10)	EN 14214	ASTMD6751
Estabilidade à oxidação 110°C,min	h	8	20	6	-

Letras diferentes significam que as médias são estatisticamente diferentes ao nível de significância de 5%, significam que houve diferenças.

Em relação ao tempo indutivo analisou-se um aumento na condutividade do biodiesel em função do tempo, o que foi esperado, mas encontra-se dentro dos padrões. Quanto maior a condutividade iônica, maior a degradação do biodiesel.

#### 4.4. Estudo de viabilidade técnica e econômica na construção do banho ultrassônico.

Na Tabela 10 são apresentados os valores em dólares dos componentes necessários à construção do banho ultrassônico. Alguns são componentes importados tais como os transistores de efeito chaveador/amplificador e o sonotrodo piezoelétrico. Dentre todos os materiais também se apresenta o custo dos componentes e conexões empregados no conjunto que compõem o banho ultrassônico:

**Tabela 1 -Custo dos componentes e conexões do protótipo**

MATERIAL	VALOR US\$
45 kHz 35/55 W Transdutor Ultrassônico Piezoelétrico	25,00
Receptáculo inox	27,00
Circuito de potência, Circuito impresso, Capacitores, Percloroeto de ferro, Diodos, Resistores, Etc.	47,20
Circuito temporizador microprocessado	18,10
Gabinete	10,00
Outros placa de fenolite, fios, Knob's, etc	13,20
Cola composta e cola semi secativa utilizada para fixação Transdutor e base do béquer	20,58
02 Transistores de potência PWM ( <i>Switching Power Supply Applications</i> )	4,20
Total	165,28

O banho ultrassônico para uso laboratorial é viável economicamente e seus componentes são de fácil obtenção no mercado brasileiro. Seu desempenho na síntese do biodiesel se mostrou satisfatório favorecendo a produção de biodiesel assistida por ultrassom de qualidade esperada dentro das normas brasileiras, estadunidenses e européias. Foi feito um

levantamento de valores de alguns modelos pesquisados no total de seis equipamentos extraídos de pesquisa no comércio local e em sites de compra com valor na faixa de US\$ 350,00, porém sem adequações para vidraria de análises laboratoriais, refrigeração forçada, componentes de potência, transdutor e fixação como foi elaborado para as análises.

## 5. CONCLUSÕES

Foi possível montar um equipamento para a geração de Biodiesel de baixo custo a partir da técnica de Banho Ultrassônico adequando a arquitetura eletrônica/mecânica. O equipamento foi montado a partir de materiais eletrônicos e mecânicos de fácil obtenção com resultados relevantes, sempre tendo como referência as resolução ANP 45/2014 inerentes à caracterização do biocombustível tipo biodiesel. O biodiesel obtido atende a quase todas as especificações das normas, com exceção ao ensaio de estabilidade oxidativa apurada pela técnica de medição Rancimat, devido ao mesmo estar sem o antioxidante pós amostra. Os resultados das amostras gerados e analisados pelos equipamentos disponíveis, mostram pelas curvas de resposta, que as variáveis como o tempo de retenção e imersão sob ação de ondas ultrassônicas são de grande influência sobre a qualidade do Biodiesel obtido e que aumentando a potência se aumenta os valores de massa e volume e diminuem o tempo de síntese. A irradiação acústica demonstrou na massa difundida que conduz a uma melhora na desgaseificação, refinamento das estruturas e também altamente depurador do meio adsorvido.

Foi obtido biodiesel a partir de óleo de soja comercial, com resultados em baixas potências de 30 e 50Watts e quantitativos a tempos variados também, com um produto que é uma energia limpa e renovável, com um tempo e custo muito reduzidos em relação a outros processos convencionais.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - **Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis**, 2017. [internet]Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 10/01/2017.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel**. Referência: Março de 2011. Rio de Janeiro, RJ, 2011, p 09.

ATADASHI, I.M, AROUA, M.K, ABDUL, A.R, SULAIMAN, N.M.N. **Applied Energy** v. 88, p. 4239-4251, 2011.

BARBOZA, J.C.S.; SERRA, A. A. **Influência do ultra-som na química**, Química Nova, v. 15, nº 4 p. 302-316, 1992.

BOUDJOUK, P., **Synthesis with ultrasonic waves**, **Journal of Chemical Education**, v. 63, nº 5 p. 427-429, 1986.

CARRAMENHA, F. **Estudo de viabilidade técnica e econômica da produção de biodiesel em escala industrial no Brasil**. 2007. 386 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós graduação em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2007. [internet]Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp140482.pdf>>. Acessado em:01/01/2016.

CNPE- **Conselho Nacional de Política Energética**.2017. [internet] Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder\\_resolucoes/resolucoes\\_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=4231](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=4231)> Acesso em: 20/03/2017.

EFRASÔNIC-.2016. [internet] Disponível em: <[www.efrasonic.com.br](http://www.efrasonic.com.br) > Acesso em: 10/01/2016.

FEDERIZZI, Maria Cristina. **Sistemas Fotovoltaicos de abastecimento de água para uso comunitário: lições aprendidas e procedimentos para potencializar sua difusão**, 2003. 174 f.(Tese Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Energia, Universidade de São Paulo Instituto de Eletrotécnica e Energia / Escola Politécnica / Instituto de Física / Faculdade de Economia e Administração, São Paulo, 2003. [internet] Disponível em: <[http://www.iee.usp.br/lfs/sites/default/files/Doutorado\\_Cristina\\_Fedrizzi.pdf](http://www.iee.usp.br/lfs/sites/default/files/Doutorado_Cristina_Fedrizzi.pdf)>. Acesso em: 10/06/ 2016.

JOGLEKAR, A.M.; MAY, A.T. **Productexcellence through design of experiments**, **Cereals Foods World**, v.32, n.12, p.854-868, 1987.

KELKAR, M. A.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., **Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel usig acoustic and hydrodynamic cavitation**. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 15, p. 188-194. 2008.

KOCSISOVÁ T, CVENGROŠ J, LUTIŠAN J. **High temperature esterification of fatty**

**acids with methanol at ambient pressure.** Europe Journal Lipid Science Technology. v. 107, p. 87–92, 2005

KNOTHE, G.; VON GERPEN, J.; KRAHH, J.; RAMOS, L. P. Ramos (Eds.) **Manual de Biodiesel.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

LABCENTER. **Proteus Professional Demonstration.**2016. [internet] Disponível em: <[http://www.labcenter.com/download/prodemo\\_download.cfm#usb](http://www.labcenter.com/download/prodemo_download.cfm#usb)>. Acesso em: 04/12. 2015.

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

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production, Renewable & Sustainable Energy Reviews,** v. 11 p. 1300-1311, 2007.

MASON, T.J., **Ultrasound in synthetic organic chemistry.** Chemical society reviews, v. 26, p. 443-451. 1997.

MASON, T.J.; LORIMER, J.P., **Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing.** Ed. Wiley-VCH, 2002.

NAE Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Biocombustíveis, 2005. [internet]<[https://www.planalto.gov.br/secom/nae/docs/cnae\\_bio.pdf](https://www.planalto.gov.br/secom/nae/docs/cnae_bio.pdf)> Acesso 01/01 2016.

NASCENTES, C. C., et al. **Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimization conditions,** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 12, ed. 1, 2001.

PEREIRA, V. L. S.; SILVA, S. S. **Aproveitamento de Sub-produtos de Biodiesel: Preparação de Monoéster de Glicerina e Ácido Dodecanóico na Presença de Derivados de Nióbio,** Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química- UFRJ, p.1-6 2005. [internet] Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/coproduto/2.pdf>>. Acesso em: 20/11/2016.

PIETER, Burggraaf, "**Guidelines for Optical Microscopy**", Semiconductor International, Volume 8, No. 2, p.54-62, 1985.

PINTO, B. P.; GONÇALVES, V. L. C.; SILVA, J. F. C.; MOTA, C. J. A. **Acetilação da glicerina catalisada por diferentes sólidos ácidos.** In: Simpósio Ibero-americano de Catálise, Gramado, setembro de 2006, Anais do XX SICAT, p.3-5, 2006.

RIAD, A. E.; BARLOW, F. D. **Thin film technology handbook.** New York :McGraw-Hill Professional, p. 640, 1997..

RIVALDI, J. D; FIORILO, B. F; SILVA, R. **Glicerol de biodiesel Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel.** Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento - v. 10 (37), p. 44-51, 2007- 2008. [internet]

Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/4253545/Glicerol-de-biodiesel>>. Acesso em: 18 /12/ 2016.

RIZZATO, A.P. **Vidros a base de fluretos de metais pesados e de borossilicatos recobertos como camadas delgadas de SnO<sub>2</sub> e ZnO<sub>2</sub>.**, Dissertação (Mestrado) –Instituto de Química de Araraquara – Unesp, Araraquara, p. 93-95, 1999.

RODRIGUES, Paulo Rogério Pinto, GALLINA, André Lazarin, STROPARO, Erivelton César, CUNHA, Maico Taras da. "**A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel**" URI: <http://producao.usp.br/handle/BDPI/12362> Acesso em 20 dez 2016. Rem: Revista Escola de Minas, v.63, n.1, p.71-75, 2010.

RODRIGUES, P. R. P.; MARTINS, Daniela Maria .**O Biodiesel: Combustível alternativo aliado brasileiro na auto-sustentabilidade energética.** In: 6o Show Tecnológico do Centro-Sul do Paraná, 2006, Guarapuava/PR. Informativo Técnico. Guarapuava/PR: EDITORA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, 2006. v. 2. p. 79-81.

RODRIGUES, P. R. P.; AOKI, Idalina V ; AGOSTINHO, Silvia M L . **Sugestão de um experimento para alunos do 2o e 3o graus: O benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço inoxidável austenítico 304 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M.** In: 17o Congresso Brasileiro de Corrosão / ABRACO, 1993, Rio de Janeiro. 17º Congresso Brasileiro de Corrosão / ABRACO. Rio de Janeiro: ABRACO- Associação Brasileira de Corrosão, 1993. v. 1. p. 1027-1033.

SANTOS, Francisco Francielle Pinheiro dos, "**Produção de biodiesel assistida por ultra – som**" Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, 2009.125 f.l.; 19 a 36.

SUBRAMANIAN, K.A.; SINGAL, S.K.; SAXENA, Mukesh; SINGHAL, Sudhir.**Utilization of liquid biofuels in automotive diesel engines: An Indian perspective.** Biomass and Bioenergy. v. 29, p. 65-72, 2005.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELLI, R.; VARGAS, R. M.; J. EDGAR, L.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G.; **Ind. Eng. Chem. Res.** **2005**, 44, 5353.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y., **Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy.** Ultrasonics Sonochemistry. v. 12, p. 237-316. 2005.

STAVARACHE C; A, VINATORU M. A; Y. MAEDA B, H. BANDOW., **Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification,** Ultrasonics Sonochemistry, v. 14 p. 413–417, 2007.

STAVARACHE C; A, VINATORU M. A; Y. MAEDA B, H. BANDOW., **Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification,** Ultrasonics Sonochemistry, v. 14 p. 315–403, 2007.

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

SUSLICK, K. S.; **The Chemical Effects Of Ultrasound**, Scientific American, v. 2, New York, USA, 1989.

SUZUKI, David. **The Sacred Balance: rediscovering our place in nature**. Vancouver: Greystone Books. 2002.

YURKEWICH T.P. **Conversion of used frying oil to diesel by transesterification: Preliminary Tests**. Journal American Oil Chemistry Society, v. 71, p. 1323, 1992.

ZHANG Z.; YOUNG W.; SHIYI O.; PENGZHAN L. **Preparation of biodiesel from wast cooking oil via two-step catalyzed process**. Energy Conversion and Management. v. 48, n° 1, p. 184-188, 2007.