

Artigo

Síntese do Biodiesel Derivado do Óleo da Semente de Uva Promovida por Ultrassom

Rockembach, C. T.; Dias, D.; Vieira, B.M.; Ritter, M.; Santos, M. A. Z.; de Oliveira, D. M.; Fontoura, L. A.M.; Crizel, M. G.; Mesko, M. F.; dos Santos, V. O. B.; Pereira, C. M. P.*

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (4), 884-897. Data de publicação na Web: 27 de fevereiro de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

Synthesis of Biodiesel from Grape Seed Oil Using Ultrasound Irradiation

Abstract: Biodiesel is a mixture of fatty esters obtained by transesterification of triglycerides with low molecular weight alcohols, such as methanol and ethanol. The transesterification reaction is slow at room temperature and therefore require the use of catalysts. In this work, conventional heating sources were replaced by ultrasound in the presence of KOH and methanol. The oil was obtained from grape seed, a byproduct of the wineries. The biodiesel was obtained in 97% yield, at the time of 30 minutes and the fatty acids of grape oil were characterized by gas chromatography and evaluated the parameters viscosity, iodine, and acidic saponification.

Keywords: Biodiesel; ultrasound; grape seed oil; transesterification.

Resumo

O biodiesel é uma mistura de ésteres graxos obtido por transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de baixo peso molecular, como metanol e etanol. A reação de transesterificação é lenta a temperatura ambiente e, por isso, requer o uso de catalisadores. Neste trabalho, as fontes convencionais de aquecimento foram substituídas por ultrassom, na presença de KOH e metanol. O óleo foi obtido da semente de uva, um subproduto das vinícolas. O biodiesel foi obtido em 97 % de rendimento, no tempo de 30 minutos, e os ácidos graxos do óleo de uva foram caracterizados por cromatografia em fase gasosa, e avaliados os parâmetros viscosidade, índices de iodo, acidez e saponificação.

Palavras-chave: Biodiesel; ultrassom; óleo de semente de uva; transesterificação.

* Universidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Capão do Leão, s/n, Pelotas-RS, Brasil.

✉ claudio.martin@pq.cnpq.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140054](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140054)

Síntese do Biodiesel Derivado de Óleo da Semente de Uva Promovida por Ultrassom

Caroline T. Rockembach,^a Daiane Dias,^b Bruno M. Vieira,^c Marina Ritter,^a
Marco Aurélio Z. dos Santos,^d Diogo M. de Oliveira,^e Luiz Antonio M.
Fontoura,^f Marcelo G. Crizel,^g Márcia F. Mesko,^d Vinícius O. B. dos
Santos,^f Claudio M. P. de Pereira^{d,*}

^aUniversidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Bioquímica e
Bioprospecção, Capão do Leão, s/n, Pelotas-RS, Brasil.

^bUniversidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos, Avenida Itália, Km 8, Rio
Grande-RS, Brasil.

^cUniversidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais, Rua Félix da Cunha, 809, Pelotas-RS, Brasil.

^dUniversidade Federal de Pelotas, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos,
Capão do Leão, s/n, Pelotas-RS, Brasil.

^eFundação de Ciência e Tecnologia, Departamento de Engenharia de Processos, Washington
Luiz 675, Porto Alegre-RS, Brasil.

^fUniversidade Luterana do Brasil, Curso de Química, Av. Farroupilha 8001, Canoas-RS, Brasil.

^gUniversidade Federal de Pelotas, Programa de Pós-Graduação em Química, Capão do Leão,
s/n, Pelotas-RS, Brasil.

* claudio.martin@pq.cnpq.br

Recebido em 20 de agosto de 2013. Aceito para publicação em 25 de fevereiro de 2014

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1. Síntese de biodiesel de óleo de semente de uva via reação de transesterificação

2.2. Caracterização físico-química do biodiesel

3. Resultados e discussão

4. Conclusões

1. Introdução

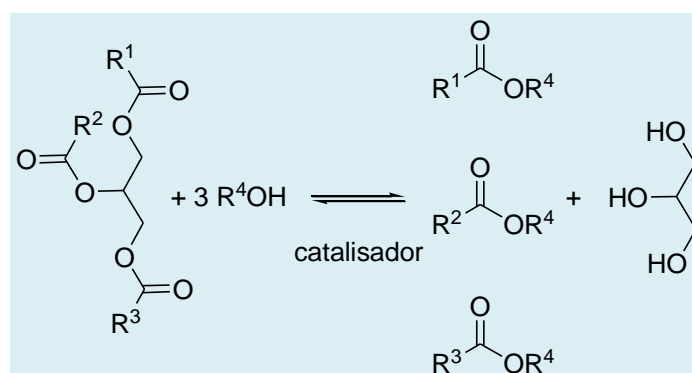
O desenvolvimento sustentável encontra como um dos principais desafios a busca por

soluções energéticas renováveis e de baixo impacto ambiental.¹ Neste sentido, o Brasil destaca-se no cenário internacional pelo perfil de sua matriz energética. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e

Biocombustíveis, cerca de 45 % da energia consumida no país é renovável, enquanto a média mundial é três vezes menor.² Apesar disso, ainda é grande a dependência pelo petróleo, que representa 39 % da oferta interna de energia. Entre os derivados do petróleo, o diesel é o mais consumido, devido ao sistema brasileiro de transporte ser predominantemente rodoviário.^{1,3} Cabe destacar que dos combustíveis consumidos no Brasil, o etanol é utilizado na frota de veículos com motores do “ciclo Otto” desde a década de 80 e o biodiesel ingressou, em 2005, na matriz energética brasileira.^{4,5} Todavia, em poucos anos, o país tornou-se um dos maiores produtores deste biocombustível.⁶

Os benefícios atribuídos ao uso do biodiesel e suas propriedades são amplamente relatados na literatura.^{5,7,8} Vantagens de caráter econômico, como o incentivo ao desenvolvimento rural e ambiental merecem destaque. A diminuição em algumas emissões tóxicas durante a queima do biodiesel e seu melhor desempenho devido ao maior número de cetanos são exemplos que podem ser destacados.

O biodiesel é composto por uma mistura de ésteres graxos e é normalmente obtido pela reação de transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta e catalisador (Esquema 1).



Esquema 1. Obtenção de ésteres graxos por transesterificação de um triglicerídeo

Excessos de 100 a 300 % de álcool são normalmente utilizados para garantir um consumo máximo do triglicerídeo. Além disso, a reação é lenta e requer o uso de catalisadores. Em particular, os catalisadores alcalinos homogêneos mais utilizados são hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio.^{4,9,10} O metanol, geralmente, é o álcool mais empregado na síntese do biodiesel. O uso do etanol é limitado devido ao seu maior custo e a algumas dificuldades experimentais como a menor velocidade de reação.^{11,12}

Óleos e gorduras comuns são fontes adequadas de triglicerídeos. No Brasil, o óleo de soja é a matéria-prima mais consumida para a produção de biodiesel e chega a representar 80 % do seu custo.¹³ Em particular, a semente da uva é um rejeito das

vinícolas e pode ser utilizada como fonte alternativa de óleo. A semente da uva apresenta entre 10 e 20 % de óleo, o qual pode ser extraído com solvente ou, de forma menos eficiente por prensagem.¹⁴ O óleo é rico em cadeias poli-insaturadas contendo quantidades expressivas de antioxidantes como os tocoferóis.^{14,15}

Na literatura são descritos poucos exemplos de obtenção de biodiesel a partir de óleo de uva. Fernández e colaboradores,¹⁴ aplicando o protocolo de Ramos e colaboradores,¹⁶ obtiveram conversões superiores a 97 e 98 % em reações de transesterificação com etanol e metanol, respectivamente, usando como catalisador etóxido e metóxido de potássio. Além disso, catalisadores como hidróxidos de sódio e potássio também foram estudados. Nestes

casos, tempos de 10 a 16 h foram necessários para conversões na faixa 87 a 96 %. Bazooyar e colaboradores¹⁷ obtiveram biodiesel do óleo comercial de sementes de uva com MeOH na presença de KOH com conversão superior a 96 %. Kim e colaboradores¹⁸ utilizaram catálise heterogênea com hidróxido de fosfazênio, com conversão de 80 %. Em todos estes casos, as reações de transesterificação foram conduzidas com fontes convencionais de aquecimento.

Recentemente, aumentou significativamente o número de trabalhos científicos aplicando a sonoquímica em reações orgânicas. Isto ocorre devido às vantagens que esta ferramenta proporciona como, por exemplo, a redução do tempo de reação, o consumo de energia e a quantidade de solventes, o aumento do rendimento das reações e a obtenção de produtos mais limpos e livres de impurezas indesejáveis.¹⁹⁻²³ As ondas sonoras para aplicação em sonoquímica tem uma frequência característica num intervalo de 20 kHz a 2 MHz, e em determinadas condições pode ocorrer o fenômeno chamado de cavitação, que se baseia no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases em uma solução. Este fenômeno físico utilizado na promoção de reações químicas é bem eficaz.

As ondas mecânicas obedecem a ciclos contínuos de compressão-expansão. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em “vácuo”, chamado de pressão negativa. O interior da partícula sofre compressão proveniente de gases ou vapores que estão na parte interna da cavidade, e posteriormente as substâncias são expandidas para fora da partícula com a

evaporação dos gases aderidos na cavidade. Dessa forma, o calor e a pressão do sistema são liberados, ocorrendo à reação química.²⁴⁻²⁷ Entretanto, os gases ou vapores não são revertidos completamente à líquido na etapa de compressão, aumentando assim a efetividade da reação. Todo este processo acontece em um curto espaço de tempo. 28,29

Este trabalho tem por objetivo apresentar um método de obtenção de biodiesel, a partir de óleo de semente de uva, assistida por ultrassom. Para tanto, foi avaliada a eficiência da reação de transesterificação usando métodos tradicionais e assistida por ultrassom. Além disso, o biodiesel obtido foi caracterizado de acordo com suas propriedades físico-químicas e comparado com dados reportados na literatura, bem como com os parâmetros especificados na legislação vigente.

2. Material e Métodos

2.1. Síntese de biodiesel de óleo de semente de uva via reação de transesterificação

As reações de síntese do biodiesel do óleo de semente de uva foram conduzidas em três condições distintas: agitação magnética a temperatura ambiente (25 °C), agitação magnética e aquecimento sob refluxo (80 °C) e a temperatura ambiente com ultrassom, conforme mostrado na Figura 1 (Sonics, modelo VC 500, serial 480357, 500 Watts, frequência 20 kHz, 220 V, 24 % de amplitude).

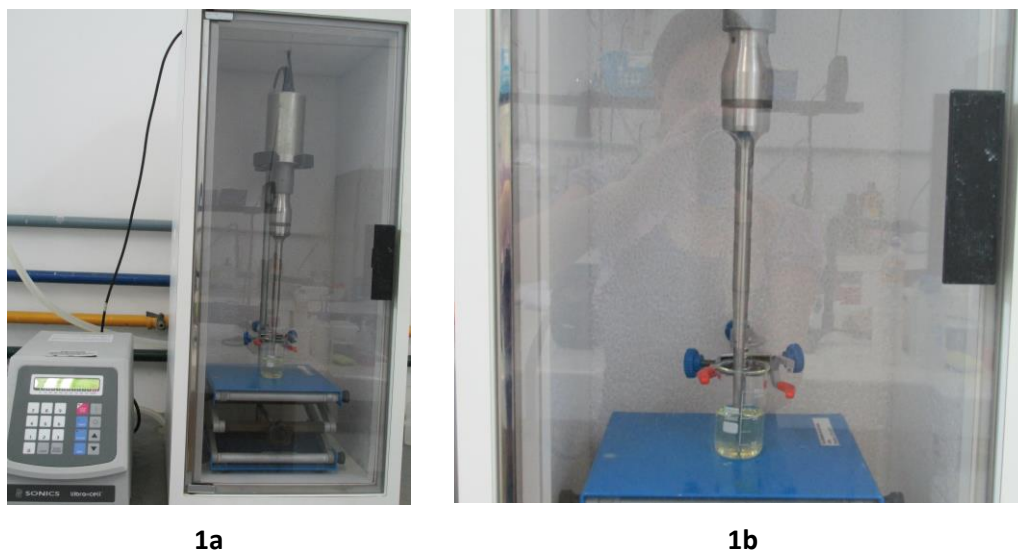
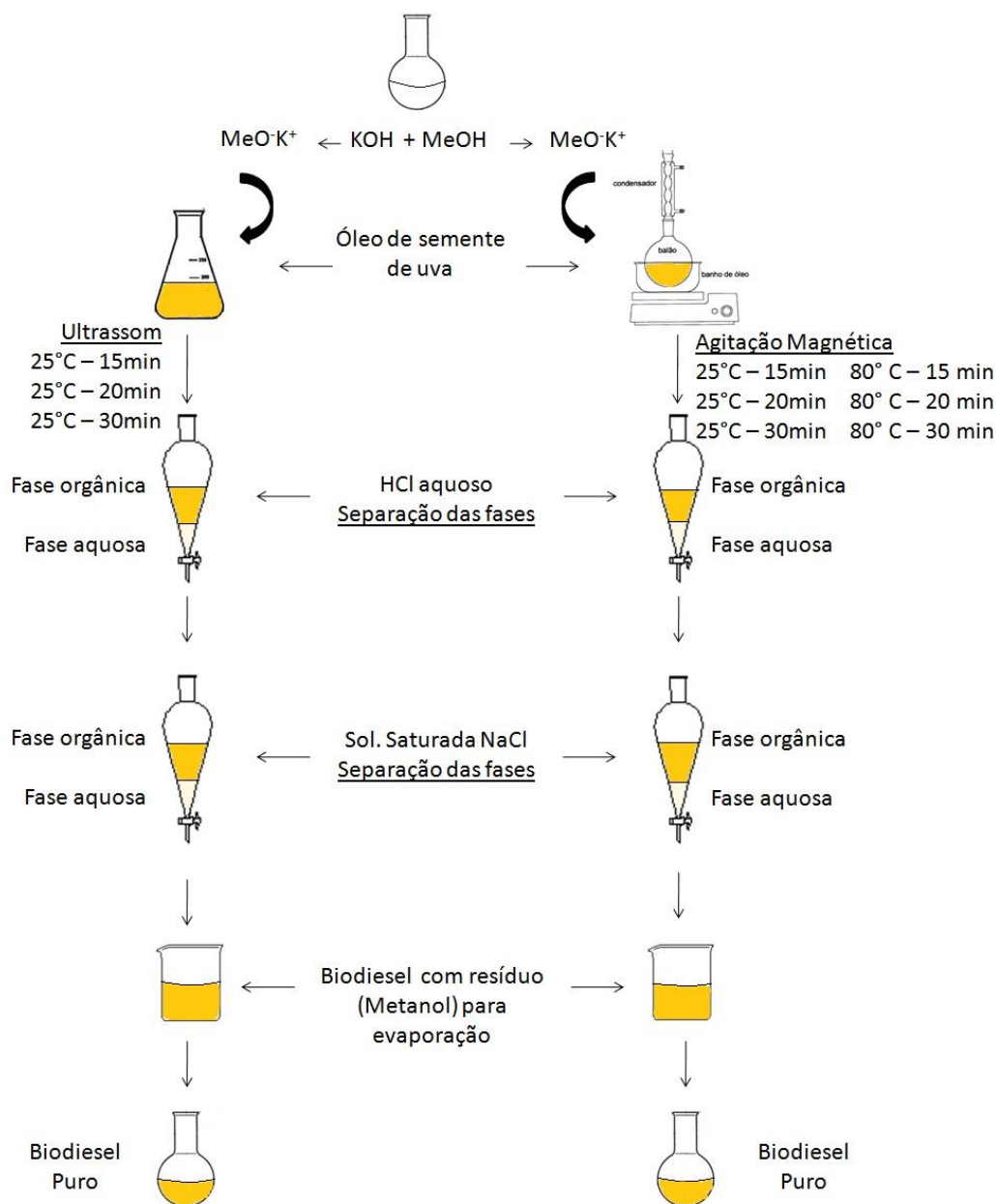


Figura 1. (1a) Equipamento de ultrassom com sonda (1ª) e da sonda de ultrassom (1b) utilizado na síntese de biodiesel de óleo de semente de uva via reação de transesterificação

O procedimento experimental consistiu em adicionar 0,17 g de KOH (Sigma-Aldrich) e 13 mL de MeOH (Sigma-Aldrich) em 25 mL do óleo de semente de uva adquirido comercialmente (Costa de Ouro) e a proporção molar de metanol:óleo foi de 9:1. Após 15, 20 e 30 minutos de reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e a glicerina foi separada. O biodiesel foi lavado com 15 mL de HCl aq. (5 % v/v - Sigma-Aldrich) sendo a fase aquosa

descartada. A fase orgânica foi lavada com 15 mL de solução saturada de NaCl (Sigma-Aldrich). O resíduo de metanol foi evaporado, sob vácuo, originando um biodiesel com um alto grau de pureza. O Esquema 2 apresenta detalhes do procedimento experimental empregado, ilustrando os passos da obtenção do biodiesel, através da metodologia convencional e com o uso da sonda de ultrassom.



Esquema 2. Esquema representativo do procedimento experimental empregado (ultrassom e agitação mecânica) para obtenção do biodiesel

2.2. Caracterização físico-química do biodiesel

2.2.1. Índice de Saponificação

Uma massa de 4,5 g de biodiesel foi adicionada a 50 mL de uma solução de KOH metanólica (4 %). A mistura foi mantida a 90°C , com agitação, durante 1 hora. Após o

resfriamento a temperatura ambiente, adicionou-se 1 mL de solução de fenolftaleína (1 %, Synth) e procedeu-se a titulação com $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até o desaparecimento da cor rósea.³⁰

2.2.2. Índice de Acidez

Em 4,0 g de biodiesel contidos em um

Erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 25 mL de uma solução de éter-etanol (2:1, Synth) previamente neutralizados, seguido da adição de duas gotas do indicador fenolftaleína (1 %). A mistura foi titulada com NaOH (Sigma-Aldrich) 0,01 mol L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea.³⁰

2.2.3. Índice de Iodo

Foram transferidos para um Erlenmeyer de 500 mL: 0,25 g de biodiesel, 10 mL de ciclo-hexano e 25 mL da solução de Wijis (Synth). A mistura permaneceu sob agitação em sistema fechado até tornar-se homogênea. A seguir, o frasco foi mantido em repouso na ausência de luz por 30 minutos. Após o tempo necessário, 10 mL de KI 15 % (Sigma-Aldrich) e 100 mL de água foram adicionados e a mistura obtida foi titulada com Na₂S₂O₃ 0,1 mol L⁻¹ (Sigma-Aldrich) até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Na sequência, foram adicionados 2 mL da solução indicadora de amido a 1 % e a solução foi titulada novamente até o desaparecimento da cor azul.³⁰

2.2.4. Viscosidade

Um viscosímetro Saybolt (Q288SR) foi utilizado para a determinação da viscosidade a 37,8 °C³⁰ atendendo as normas ASTM-D-88 e ABNT-MB326 (método para determinação de viscosidade de combustíveis). O procedimento realizado consistiu em utilizar 60 mL de amostra, a qual foi inserida no tubo saybolt, com controle de temperatura. Quando a temperatura foi atingida, abriu-se o tubo e realizou-se a medida do tempo de escoamento deste volume de amostra através de um orifício padronizado. O tempo de escoamento dos 60 mL de amostra nas condições padronizadas de ensaio é a viscosidade saybolt na temperatura de equilíbrio térmico.

2.2.5. Análise por Cromatografia em Fase Gasosa

Os ésteres de ácidos graxos convertidos em biodiesel foram determinados segundo a norma EN 14103:2003,³¹ em cromatógrafo gasoso (GC-17A – Shimadzu / Class GC 10) equipado com injetor *split/splitless*, detector por ionização de chama (DIC) e coluna capilar RTX- Wax (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). Foram utilizadas as seguintes condições: o gás carreador foi o hidrogênio, vazão de 1,2 mL min⁻¹, split 1:50, volume de amostra 1 µL, temperatura programada do forno: temperatura inicial 100 °C permanecendo nesta temperatura por 0,5 min com rampa de aquecimento em 7 °C min⁻¹ até 175 °C, após com aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 190 °C, mantendo-se nesta temperatura, por 1 min. A taxa de aquecimento foi de 1,20 °C min⁻¹ até 230 °C permanecendo nesta temperatura durante 12 minutos, com tempo total de 60 min. A temperatura do injetor e detector foi de 250 °C. A integração foi ajustada de forma a incluir todo o intervalo compreendido entre os picos identificados como os ésteres metílicos dos ácidos margárico (C14:0) e nervônico (C24:1).

3. Resultados e discussão

Um dos objetivos do estudo foi a comparação da reação de síntese do biodiesel derivado do óleo de semente de uva via agitação magnética acompanhado de aquecimento (metodologia convencional, 25 °C e 80 °C) com as reações em ultrassom em temperatura ambiente (25 °C). A Figura 2 apresenta as conversões da reação de transesterificação a partir do óleo de uva após 15, 20 e 30 minutos. Quando se utilizou a metodologia convencional a temperatura ambiente, a maior conversão em ésteres foi obtida em 30 minutos.

As conversões obtidas foram de 66 e 70 % em 15 e 30 minutos, respectivamente. Utilizando-se a metodologia convencional com aquecimento, as taxas de conversão não

variaram em diferentes tempos de reação (89 % de rendimento). De acordo com a resolução 14/2012 da ANP que estabelece normas para uso, produção e comercialização de petróleo, gás natural e biocombustível, as taxas mínimas de conversão aceitáveis de ésteres para a produção de biodiesel são de 96,5 %.² Sendo assim, a metodologia de conversão convencional com e sem aquecimento aqui demonstrada, não é adequada para a produção do biocombustível utilizando o óleo de uva como matéria-prima. Entretanto, sob ação do ultrassom foram obtidas maiores conversões.

Os resultados mostram que com 30 minutos de reação a conversão foi de 97 % de ésteres, enquanto que com tempos de 20 e 15 minutos as taxas de conversão foram de 93 e 90 %, respectivamente. Com isso, pode-se inferir que dentre as metodologias propostas, apenas a que utilizou ultrassom num tempo de reação de 30 minutos, pode ser aplicada para este propósito. Os resultados expressam que o processo de sonocatálise para produção de biodiesel é uma tecnologia promissora, pois normalmente se obtém conversões maiores quando comparadas aos processos convencionais em menor tempo.³²

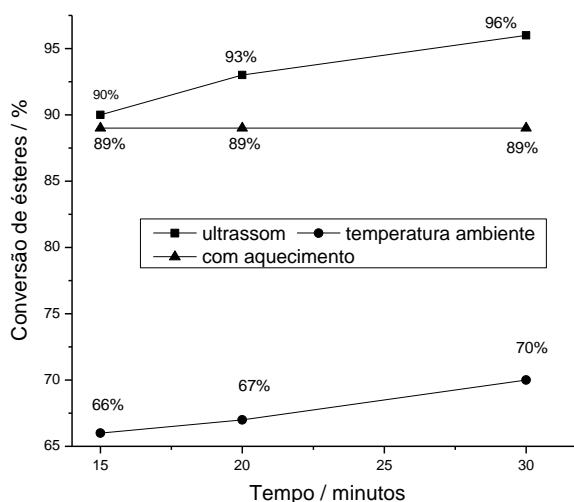


Figura 2. Conversão em ésteres *versus* tempo

A composição do biodiesel referente aos ésteres dos ácidos graxos foi determinada por normalização de áreas seguindo as orientações da norma europeia 14103.³¹ Na Figura 3, pode-se visualizar um cromatograma representativo da obtenção dos ésteres de ácidos graxos obtidos a partir da transesterificação do óleo de semente de uva, via ultrassom.

A identificação dos picos foi realizada através da comparação entre os tempos de

retenção dos analitos presentes nas amostras e do padrão de referência uma vez que as análises das amostras e do padrão foram realizadas nas mesmas condições. Com isso, é possível estabelecer o perfil de ácidos graxos e a composição de cada uma das amostras. Na Tabela 1, apresentam-se a composição e o teor de ácidos graxos obtidos através da análise do cromatograma apresentado na Figura 3, assim como teores destes compostos presentes na literatura.

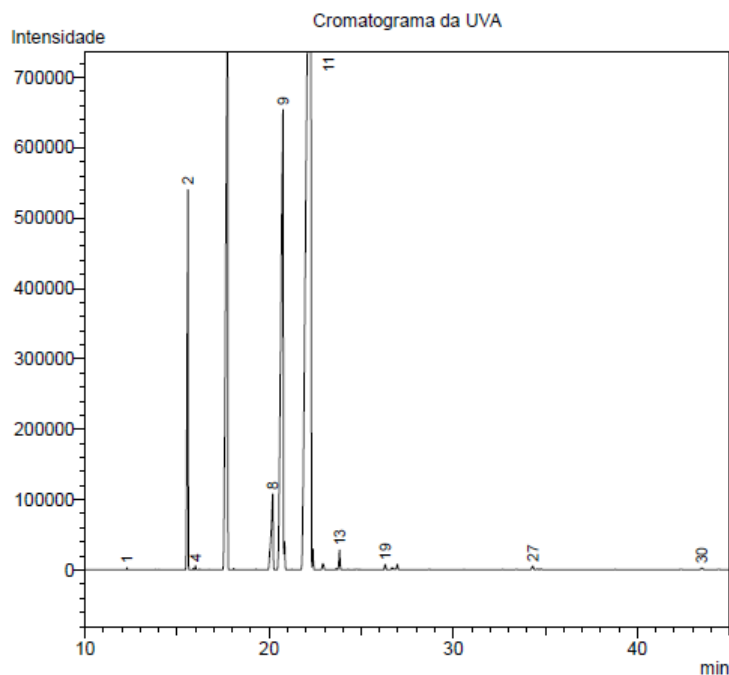


Figura 3. Cromatograma do biodiesel do óleo de uva submetido à transesterificação via ultrassom. Identificação dos ácidos graxos: 1-Mirístico, 2-Palmítico, 4-Palmitoleico, 8-Esteárico, 9-Oleico, 11-Linoleico, 13-Linolénico, 19-Araquidônico, 27-Beênico, 30-Lignocérico. Pico não identificado: Padrão interno heptadecanoato de metila

Tabela 1. Composição de ésteres de ácidos graxos do biodiesel do óleo de uva (transesterificação via ultrassom)

Composição de ácido graxo	Teor de ácidos graxos (%)	
	Óleo de uva	Teor da literatura ^{15,17}
C14:0 Mirístico	0,03	0 - 0,1
C16:0 Palmítico	7,46	7 - 7,4
C16:1 Palmitoleico	0,06	0,1 - 0,5
C18:0 Esteárico	2,22	3,2 - 4
C18:1 Oleico	20,74	16 - 20,9
C18:2 Linoleico	68,55	66 - 72
C18:3 Linolénico	0,48	0,2 - 0,6
C20:0 Araquidônico	0,17	0,1
C22:0 Beênico	0,14	0
C24:0 Lignocérico	0,08	0

Dentre os compostos determinados no biodiesel de óleo de semente de uva, os majoritários são o ácido palmítico, oleico, linoleico com teores de 7,46; 20,74 e 68,55

%, respectivamente. Entretanto, o ácido linoleico é o constituinte de maior relevância uma vez que apresentou o teor mais elevado o que está de acordo com estudos realizados

a partir de outras fontes, como óleos de girassol, soja e milho, em que a composição deste ácido graxo foi superior a 49 %.¹⁶ Além disso, pode-se observar que os teores obtidos em nossos experimentos podem ser comparados com os existentes na literatura, quando a mesma matriz foi utilizada.^{15,17}

A relação entre compostos saturados, insaturados e poli-insaturados é importante na composição do biodiesel, uma vez que isto irá determinar a qualidade do produto. Compostos saturados em grande quantidade aumentam os resíduos sólidos, o que pode acarretar entupimento nos motores. Altos teores de compostos poli-insaturados são prejudiciais no processo de armazenagem do biodiesel, os quais aceleram a oxidação, o que é indesejável.³³⁻³⁵ O uso de compostos monoinsaturados é considerado melhor para a produção do biodiesel.^{36,37}

Os teores de compostos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados, utilizando o ultrassom, ficaram em torno de

10, 21 e 69 %, respectivamente. As amostras foram analisadas em triplicata e os valores de desvio padrão foram menores que 0,75. Apesar dos compostos monoinsaturados apresentarem baixos níveis de concentração e os poli-insaturados apresentarem altos níveis, isto não inviabiliza a utilização do óleo de semente de uva para a obtenção de biodiesel, pois o mesmo mostrou-se dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente.²

Além da conversão e da descrição da composição dos ácidos graxos do biodiesel, a análise de alguns parâmetros físico-químicos, como saponificação, acidez, iodo e viscosidade são de suma importância, uma vez que podem definir a qualidade do produto final. Na Tabela 2, estão escritos os resultados desses ensaios realizados no biodiesel de óleo de semente de uva, essas determinações foram comparadas com os valores estabelecidos pela ANP.²

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do biodiesel do óleo de uva (transesterificação via ultrassom)

Análise	Biodiesel do óleo de semente de uva	Valores estipulados pela ANP*
Saponificação (mg KOH/g amostra)	185,10	Não especificado
Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)	0,197	Até 0,5
Índice de iodo (g I ₂ /100 g amostra)	25,53	Não há limite
Viscosidade (mm ² /s)	5,40	Entre 3,0 e 6,0.

*Valor estipulado conforme a ANP 14/2012

A viscosidade de um óleo aumenta proporcionalmente com o comprimento da cadeia de ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta as insaturações. Um produto com alta viscosidade pode ocasionar deposição de resíduos nas partes internas do motor. Deste modo, a determinação da viscosidade caracteriza-se como um importante indicador da qualidade do biodiesel.³⁸ A viscosidade é uma medida da resistência à vazão que um líquido

apresenta devido à fricção interna de suas camadas movendo-se umas sobre as outras.³⁰ A viscosidade do biodiesel cresce com o aumento do tamanho das cadeias e com o grau de saturação.

Valores de viscosidade acima do especificado pela ANP, indicam a presença de sabão e poli-insaturação,^{39,40} que dificultam a atomização do combustível no motor, prejudicam a combustão e aumentam o nível de emissões indesejáveis.³⁴ Biocombustíveis

de fontes como a soja e o girassol apresentam viscosidades de 5,8 e 6,0 mm²s⁻¹, respectivamente.¹⁷ Na análise da amostra do biodiesel de semente de uva foram observados altos teores de compostos poli-insaturados que afetam diretamente a viscosidade. Entretanto, o valor de viscosidade determinado na referida amostra foi de 5,40 mm² s⁻¹, mostrando assim a viabilidade de uma possível aplicação desta matriz para a utilização como biocombustível de boa qualidade. Estes resultados estão de acordo com os estudos realizados previamente por Bazooyar e colaboradores e Ramos e colaboradores. Estes autores encontraram teores de viscosidade de 5,3 e 4,1 mm²/s, respectivamente.^{16,17}

O índice de iodo relaciona-se ao grau de insaturação das cadeias e é dependente do tipo da fonte de triglicerídeos utilizada na transesterificação,⁶ afetando diretamente a densidade, viscosidade e estabilidade do biodiesel quanto a oxidação.³⁵ O índice de iodo da amostra por nós analisada foi de 120 g I₂/100 g de amostra. De acordo com Ramos e colaboradores, biocombustíveis de soja, girassol e óleo de semente de uva apresentam índices de 128, 132 e 138 g I₂/100 g de amostra, respectivamente.¹⁶ Como nossos resultados corroboram com os supracitados e não há na legislação atual da ANP, resolução 14/2012, valores máximos estabelecido para esta propriedade físico-química, nossa matriz pode ser considerada fonte para produção de biodiesel.²

O índice de acidez é uma determinação bastante importante, pois serve tanto para fornecer dados que avaliam o estado de conservação do óleo, quanto para informar sobre a qualidade do produto, visto que altos índices de acidez podem causar corrosão no tanque de armazenamento e nos motores.⁴¹ O índice de acidez pode ser usado para monitorar o grau de degradação do combustível.^{37,38} O biodiesel obtido a partir do óleo de semente de uva apresentou um índice de acidez de 0,197 mg KOH/g amostra. Este valor está dentro do limite estabelecido pela ANP (0,5 mg KOH/g de amostra) e é

inferior ao da literatura (0,27 mg KOH/g de amostra).¹⁶

A determinação do índice de saponificação é útil para verificação do peso molecular médio da gordura e da possível adulteração por outros óleos com índices de saponificação bem diferentes. No biodiesel, este parâmetro é um indicio da presença de ácidos graxos livres,^{31,42} embora não seja especificado um limite para o índice de saponificação para biodiesel pela ANP, estudos relatam que o índice de saponificação de matérias graxas em geral, são em torno de 190 mg KOH/g amostra,⁴³ valor este muito próximo ao determinado em nossos experimentos (185,1 mg KOH/g de amostra), demonstrando assim a eficácia da metodologia.

4. Conclusões

O óleo da semente de uva foi utilizado como matéria-prima para a obtenção de biodiesel metílico por catálise alcalina assistida por ultrassom. Comprovou-se que o método de transesterificação via sonda de ultrassom foi relevante para a obtenção do biodiesel, uma vez que a taxa de conversão obtida, em 30 minutos, foi superior a 97 %. Além disso, os parâmetros físico-químicos estudados apresentaram resultados coerentes aos limites exigidos pela ANP. A metodologia utilizando ultrassom apresenta como vantagens, reprodutibilidade, maior velocidade de reação, e a possibilidade da reação ser feita a temperatura ambiente, o que minimiza reações secundárias, como a oxidação de ésteres insaturados.

Referências Bibliográficas

- 1 Vichi, F. M.; Mansor, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Química Nova* **2009**, *32*, 757. [CrossRef]

- ² Site da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e biocombustíveis - ANP. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 10 maio 2013. [Link]
- ³ Boletim de energia. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/boletins de energia/boletins atuais/01 - Boletim Mensal de Energia - Atual.pdf](http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/boletins%20de%20energia/boletins%20atuais/01%20-Boletim%20Mensal%20de%20Energia%20-Atual.pdf)>. Acesso em: 15 maio 2013. [Link]
- ⁴ Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 385. [Link]
- ⁵ Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova* **2007**, *30*, 2068. [CrossRef]
- ⁶ Basha, S. A.; Gopa, K. R. A review of the effects of catalyst and additive on biodiesel production, performance, combustion and emission characteristics. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 711. [CrossRef]
- ⁷ Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, *16*, 1313. [CrossRef]
- ⁸ Abbaszaadeh, A. Ghobadian, B.; Omidkhah, M. R.; Najafi, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management* **2012**, *63*, 138. [CrossRef]
- ⁹ Santacesaria, E.; Vicente, G. M.; Di Serio, M. Tesser, R. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today* **2012**, *195*, 2. [CrossRef]
- ¹⁰ Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical* **1998**, *9*, 199. [CrossRef]
- ¹¹ Boletim mensal de combustíveis renováveis. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim mensal combustiveis renovaveis/Boletim DCR nx 058 - novembro de 2012.pdf](http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim%20mensal%20combustiveis%20renovaveis/Boletim%20DCR%20nx%20058%20- novembro%20de%202012.pdf)>. Acesso em: 18 agosto 2012. [Link]
- ¹² Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Silva, L. L.; Serra, T. M.; Cauduro, F.; Oliveira, L. G. Biodiesel from castor oil: a comparison of rthanolysis versus methanolysis. *Energy Fuels*, **2006**, *20*, 2262. [CrossRef]
- ¹³ Borzoni, M. Multi-scale integrated assessment of soybean biodiesel in Brazil. *Ecological Economics*, **2011**, *70*, 2028. [CrossRef]
- ¹⁴ Fernández, C. M.; Ramos, M. J.; Pérez, A.; Rodríguez, J. F. Production of biodiesel from winery waste: Extraction, refining and transesterification of grape seed oil. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 7019. [CrossRef]
- ¹⁵ Ceriani, R.; Paiva, F. R.; Gonçalves, C. B.; Batista, E. A. C.; Meirelles, A. J. A. Densities and viscosities of vegetable oils of nutritional value. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 1846. [CrossRef]
- ¹⁶ Ramos, M. J.; Fernández, C. M.; Casas, A.; Rodríguez, L.; Pérez, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 261. [CrossRef][PubMed]
- ¹⁷ Bazooyar, B.; Ghorbani, A.; Shariati, A. Combustion performance and emissions of petrodiesel and biodiesels based on various vegetable oils in a semi industrial boiler. *Fuel* **2011**, *90*, 3978. [CrossRef]
- ¹⁸ Kim, M. J.; Kim, M-Y.; Kwon, O. Z.; Seo, G. Transesterification of vegetable oils over a phosphazanium hydroxide catalyst incorporated onto silica. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 126. [CrossRef]

- ¹⁹ Venzke, D.; Flores, A. F. C.; Quina, F. H.; Pizzuti, L.; Pereira, C. M. P. Ultrasound promoted greener synthesis of 2-(3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)-4-phenylthiazoles. *Ultrasonics Sonochemistry* **2011**, *18*, 370. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ²⁰ Duarte, A.; Cunico, W.; Pereira, C. M. P.; Flores, A. f. C., Freitag, R. A.; Siqueira, G. M. Ultrasound promoted synthesis of thioesters from 2-mercaptobenzoxa(thia)zoles. *Ultrasonics Sonochemistry* **2010**, *17*, 281. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ²¹ Pizzuti, L.; Martins, P. L. G.; Ribeiro, B. A.; Quina, F. H.; Pinto, E.; Flores, A. F. C.; Venzke, D.; Pereira, C.M.P. Efficient sonochemical synthesis of novel 3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboximidamides. *Ultrasonics Sonochemistry* **2010**, *17*, 34. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ²² Pizzuti, L.; Piovesan, L. A.; Flores, A. F. C.; Quina, F. H.; Pereira, C.M.P. Environmentally friendly sonocatalysis promoted preparation of 1-thiocarbamoyl-3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles. *Ultrasonics Sonochemistry* **2009**, *16*, 728. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ²³ Silva, F. A. N.; Galluzzi, M. P.; Albuquerque, B.; Pizzuti, L.; Gressler, V.; Rivelli, D. P.; Barros, S. B. M.; Pereira, C. M. P. Ultrasound irradiation promoted large-scale preparation in aqueous media and antioxidant activity of azoles. *Letters in Drug Design & Discovery* **2009**, *6*, 323. [[Link](#)]
- ²⁴ Manson, T. J. Ultrasound in synthetic organic chemistry. *Chemical Society Reviews* **1997**, *26*, 443. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Cravotto, G.; Cintas, P. Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 180. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ²⁶ Cintas, P.; Luche, J. L. Green chemistry. The sonochemical approach. *Green Chemistry* **1999**, *1*, 115. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Veljkovic, V. B.; Avramovic, J. M.; Stamenkovic, O. S. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 1193. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Chen, D.; Sanjay K. Sharma, K. S.; Mudhoo, A. *Handbook on Applications of Ultrasound, Sonochemistry for Sustainability*, CRC Press Taylor & Francis Group, Flórida, 2012.
- ²⁹ Martines, M. A. U.; Davolos, M. R.; Júnior, M. J. O efeito do ultra-som em reações químicas. *Química Nova* **2000**, *23*, 16. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos, Brasília, **2005**, v. 1, 4 ed., 1018. [[Link](#)]
- ³¹ EN14103:2003; Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. European Committee for Standardization: Brussels, 2003. [[Link](#)]
- ³² Stavarache, C.; Vinatoru, M.; Maeda, Y. Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. *Ultrasonics Sonochemistry* **2007** *14*, 380. [[CrossRef](#)]
- ³³ Refaat, A. A. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2009**, *6*, 677. [[Link](#)]
- ³⁴ Cowan, F. J. C.; Koritala, S.; Warner, K.; List, G. B.; Moulton, K. J. Copper-hydrogenated soybean and linseed oils: Composition, organoleptic quality and oxidative stability. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1973**, *50*, 132. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Sendzikiene, E.; Makareviciene, V.; Janulis, P. Oxidation stability of biodiesel fuel produced from fatty wastes. *Polish Journal of Environmental Studies* **2005**, *14*, 335. [[Link](#)]
- ³⁶ Stansel, G. R.; Gray, V.M.; Sym, S. D. Microalgal fatty acid composition: implications for biodiesel quality. *Journal of Applied Phycology* **2012**, *24*, 791. [[CrossRef](#)]

- ³⁷ Redel-Macías, M. D.; Pinzi, S.; Ruz, M. F.; Cubero-Atienza, A. J.; Dorado, M. P. Biodiesel from saturated and monounsaturated fatty acid methyl esters and their influence over noise and air pollution. *Fuel* **2012**, *97*, 751. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova* **2009**, *32*, 1596. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Aricetti, J. A.; Tubino, M. A green method for determination of acid number of biodiesel. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, 1073. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Gonçalves, M. A.; Cunha, K. C.; Sobral, S. P.; Gonzaga, F. B.; Fraga, I. C. S.; Borges, P. P. Acid Number Determination of Biodiesel by Potentiometric Titration Using Different Methods. *Journal of ASTM International* **2011**, *8*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Knothe, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 1059 [[CrossRef](#)]
- ⁴² Lozano, P.; Chirat, N.; Graille, J.; Pioch, D. Measurement of free glycerol in biofuels. *Fresenius, Journal Analytical Chemistry* **1996**, *354*, 319. [[Link](#)]
- ⁴³ Rittner, H. *Tecnologia das matérias graxas*, vol. III, Triângulo Ltda: São Paulo, 2001.