



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

JÉSSICA PRISCILA DE MELO

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE GRAVIOLA
ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

CAMPINA GRANDE – PB

2016

JÉSSICA PRISCILA DE MELO

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE GRAVIOLA
ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz

CAMPINA GRANDE – PB

2016

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

M528o Melo, Jéssica Priscila de.
Otimização da síntese de biodiesel de graviola assistida por ultrassom [manuscrito] / Jéssica Priscila de Melo. - 2016.
35 p. : il. color.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Prof. Dr. Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz, Departamento de Química".

1. Annona muricata L. 2. Graviola. 3. Biodiesel. 4. Ultrassom. 5. Planejamento fatorial. I. Título.

21. ed. CDD 662.88

JÉSSICA PRISCILA DE MELO

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE
GRAVIOLA ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

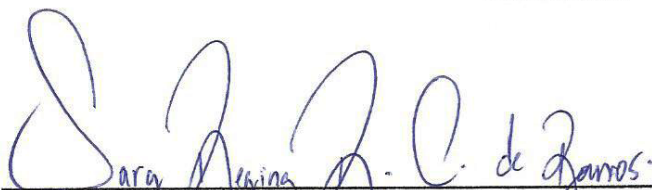
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Química
Industrial da Universidade Estadual da
Paraíba em cumprimento à exigência
para a obtenção do grau de Bacharel em
Química Industrial.

Aprovado em 08 de Março de 2016



Prof. Dr. Paulo Henrique Gonçalves Dias Diniz / UEPB

Orientador



Profa. Dra. Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros / UEPB

Examinadora Interna



Profa. Dra. Maria Betania Hermenegildo dos Santos / UFPB

Examinadora Externa

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida que me concede todos os dias, por seu amor incondicional que me proporcionou viver essa etapa da minha vida e conseguir chegar até aqui. Que me deu força quando nos meus momentos difíceis achei não ser possível chegar até essa conquista. Em tudo lhe sou grata pela vida, pelo amor, pelo cuidado.

A minha mãe que muito fez para que fosse possível a realização desse sonho. Que com paciência cuidou para que eu não tivesse que me preocupar com nada mais além de estudar. Isso tudo é fruto do que em mim ela investiu.

Tenho que agradecer também ao meu marido Leônidas, por sua companhia, seu apoio, seu amor, que foram muitíssimos importantes nessa reta final. Afinal de contas esses momentos finais tiveram muitas dificuldades físicas e emocionais também, e seu suporte não me deixou vacilar ou desistir.

A todos os meus familiares, pelo apoio dado mesmo à distância.

Aos meus amigos queridos que muito me apoiaram, preciso destacar deles minha grande amiga Viviane que sempre me socorreu nos momentos de stress e exaustão emocional, sempre com seus ouvidos dispostos a me ouvir.

A Bruno, Thomás e Rondinele, que me acompanham desde o segundo período, são a minha turma. Deles tem destaque Rondinele, um verdadeiro cúmplice, agradeço pelas longas tardes de estudo, pelas brincadeiras e risadas.

A Ingredy e Martina que junto comigo realizaram esse trabalho desde seu início, onde perdemos férias e feriados, contudo tivemos muitas conversas e risadas. Sou grata a Deus pela vida de vocês, e por ter tido a maravilhosa oportunidade de conhece-las.

Aos todos que fazem ou já fizeram parte do LQAQ, onde passei mais de dois anos aprendendo muitas coisas, uma experiência que vou levar por toda a minha vida.

Aos meus orientadores Germano Verás e Paulo Diniz, por sua paciência, ensino e por terem sempre me deixado a vontade para crescer e desenvolver.

A todos os meus mais sinceros agradecimentos.

“O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje, mas tais óleos podem se tornar ao longo do tempo, tão importantes quanto o petróleo e o carvão de hoje.”

Rudolf Diesel, 1912.

RESUMO

Neste trabalho foi demonstrado que o uso de ultrassom na síntese de biodiesel de graviola (*Annona muricata* L.) aumenta o rendimento da reação de transesterificação via etanólise catalisada por hidróxido de potássio. Para este propósito, foi empregado um Planejamento Fatorial 2^3 , com cinco repetições no ponto central, acoplado com Metodologia de Superfície de Resposta. Experimentalmente, o maior rendimento (96,20%) foi obtido empregando uma quantidade de 0,3% m/v de catalisador, temperatura de 55 °C e razão molar óleo/álcool de 1:4. O biodiesel aqui produzido apresentou um rendimento maior que o obtido por Albuquerque (94,99%), além de representar uma economia de álcool e catalisador de 60 e 76%, respectivamente. Este biodiesel apresenta vantagens intrínsecas por ser considerado de segunda geração (não é utilizado para consumo humano), melhora as potencialidades regionais e também está de acordo com os princípios da Química Verde, podendo atender, assim, à crescente demanda e às novas tendências do mercado de exportação de biocombustíveis.

Palavras-chave: Ultrassom; Biodiesel; *Annona muricata* L.; Planejamento Fatorial; Metodologia de Superfície de Resposta; Química Verde.

ABSTRACT

In this work was demonstrated the use of ultrasound in the synthesis of *graviola* (*Annona muricata* L.) biodiesel increased the yield of transesterification reaction via ethanolysis catalyzed by potassium hydroxide. For this purpose, it was employed a 2^3 Factorial Design with five replicates in the central point coupled with Response Surface Methodology. Experimentally, the highest yield (96.20%) was obtained employing a 0.3% w/v catalyst amount, 55 °C temperature, and a 1:4 oil-to-alcohol molar ratio. The biodiesel here produced presents a yield higher than those obtained by Albuquerque (94.99%), besides representing a saving of alcohol and catalyst of 60 and 76%, respectively. This biodiesel has intrinsic advantages for being a second generation biofuel (i.e. it is not used for human consumption), improves regional capabilities, and is also according to Green Chemistry principles, besides attends to both increasing demand and new trends of exportation market for biofuels.

Keywords: Ultrasound; Biodiesel; *Annona muricata* L.; Factorial Design; Response Surface Methodology; Green Chemistry.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Reação genérica de transesterificação..... | 16 |
| Figura 2. Etapas da síntese, lavagem, purificação e armazenamento do biodiesel de graviola. (A) Aparelho de Ultrassom adaptado com sistema de refluxo para a síntese de biodiesel; (B) Homogeneização do álcool com o catalisador; (C) Biodiesel pronto, armazenado em balão para decantação pelo período de 24 horas; (D) Lavagem do biodiesel a frio e em seguida a quente, para a remoção do glicerol; (E) Amostras na estufa para retirar de resquícios de água; (F) Pesagem das amostras já purificadas e frias com a finalidade de calcular o rendimento mássico; (G) Armazenamento das amostras prontas para testes futuros..... | 23 |
| Figura 3. Diagrama de Pareto para as variáveis em estudo no planejamento 2^3 com cinco pontos centrais..... | 26 |
| Figura 4. Superfície de Resposta para termos significativos Catalisador e Razão Molar..... | 27 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Composição química do óleo extraído das sementes de graviola..... | 14 |
| Tabela 2. Variáveis estudadas no planejamento 2^3 com cinco pontos centrais..... | 24 |
| Tabela 3. Matriz de planejamento e seus respectivos valores de rendimento..... | 25 |
| Tabela 4. Análise de Variância..... | 28 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2 OBJETIVO..... | 13 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 13 |
| 2.2 Objetivo Especifico..... | 13 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 14 |
| 3.1 <i>Annona muricata L</i> | 14 |
| 3.2 Biodiesel..... | 15 |
| 3.3 Planejamento Fatorial Completo..... | 18 |
| 3.4 Ultrassom..... | 19 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 22 |
| 4.1 Obtenção do Óleo de Graviola..... | 22 |
| 4.2 Localização do Experimento..... | 22 |
| 4.3 Síntese do Biodiesel por Rota Etílica..... | 22 |
| 4.4 Planejamento Fatorial 2 ³ com Repetição no Ponto Central..... | 24 |
| 4.5 Tratamento dos Dados..... | 24 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 25 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 30 |
| 7 REFERÊNCIA..... | 31 |

1. INTRODUÇÃO

Dentre as diversas fontes de biomassa já disponíveis, os óleos vegetais respondem por mais de 80% da produção mundial de biodiesel e têm sido amplamente utilizados em programas de energia renovável devido às suas inúmeras vantagens intrínsecas. Eles podem ser aplicados na geração de energia descentralizada e servir para apoiar a agricultura familiar através da criação de melhores condições de vida em regiões pobres, reforçando as capacidades regionais e oferecendo alternativas para os problemas econômicos, sociais e ambientais (OECD/FAO, 2014; BERGMANN et al., 2013).

Países da União Europeia, Estados Unidos, Japão, Argentina e Brasil, por exemplo, têm investido significativamente na produção e viabilidade comercial de biodiesel a partir de óleos vegetais através de unidades de produção com diferentes capacidades. Contudo, a maioria das principais espécies oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel nestes países é rica em ácidos graxos poli-insaturados, benéficos e valorizados para o consumo humano; são os chamados biodieseis de primeira geração (BERGMANN et al., 2013; COSTA et al., 2013; LEITE et al., 2015).

Em oposição a esta realidade, a Diretiva Europeia para Energias Renováveis (RED, do inglês *Renewable Energy Directive*) adotou em 2013 medidas comerciais contra as importações de biocombustíveis provenientes da Argentina, Indonésia e Estados Unidos, o que influenciou significativamente o mercado para biocombustíveis. Além disso, a RED propôs a redução do consumo de biocombustíveis de primeira geração até 2020. No entanto, a limitação do crescimento da produção de biodiesel de segunda geração, que são aqueles

provenientes de fontes não comestíveis, vai exigir um aumento significativo nas importações de modo a atingir a meta da RED (OECD/FAO, 2014).

Ante o exposto, faz-se necessária a prospecção de fontes alternativas de óleos vegetais para produção de biodiesel que não são utilizados para consumo humano e não tenham outras aplicações econômicas mais favoráveis financeiramente. No Brasil, que se destaca por sua enorme biodiversidade, sendo o segundo maior produtor mundial de biodiesel, têm sido realizados vários estudos sobre fontes para produção de biodiesel a partir dos óleos de pinhão manso, dendê, coco, canola, girassol, colza, mamona, amendoim, soja, algodão, castanha do Pará, babaçu, tucumã, inajá, macaúba, licuri, buriti, etc. Contudo, apenas os óleos de mamona e pinhão manso não são considerados biodieseis de primeira geração, uma vez que possuem em sua composição substâncias tóxicas à ingestão humana (OECD/FAO, 2014; BERGMANN et al., 2013; COSTA et al., 2013).

Neste contexto, Albuquerque (2014) propôs pela primeira vez a síntese de biodiesel a partir do óleo de sementes de graviola. A graviola (*Annona muricata* L.), uma árvore frutífera que pertence à família Annonaceae, que possui alto valor econômico para a comercialização, processamento e exportação através de seu consumo *in natura* ou de sua polpa processada congelada. Atualmente, a graviola também é empregada na indústria farmacêutica devido à ampla variedade de compostos químicos presentes nas folhas, cascas e raízes (SOUSA et al., 2011). No entanto, o óleo extraído de suas sementes, que são rotineiramente descartadas na indústria de polpa de frutas, não possui aplicações.

Em seu trabalho, Albuquerque (2014) produziu biodiesel de graviola através de transesterificação por rota etílica utilizando hidróxido de sódio como catalisador, obtendo um rendimento mássico experimental de 94,99%. Para esta finalidade, foi

empregado um planejamento experimental Box-Behnken acoplado com Metodologia de Superfície de Resposta. Aumentar o rendimento da síntese do biodiesel é de suma importância para a indústria, tendo-se em vista o crescimento dos lucros associados à comercialização deste produto bem como a diminuição dos resíduos produzidos.

Portanto, o trabalho ora proposto tem como objetivo o uso de ultrassom para aumentar o rendimento da síntese de biodiesel de graviola via etanólise catalisada por hidróxido de potássio. A eficiência do uso de ultrassom para aumentar a taxa de conversão de óleos vegetais a biodiesel tem sido demonstrada e foram recentemente revisadas na literatura (HO, NG e GAN, 2016; FAYYAZI et al., 2015; MOSTAFAEI et al., 2015; PRAKASH, MARAN e PRIYA, 2015).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Utilizar o ultrassom para aumentar o rendimento da síntese de biodiesel de graviola via etanolise catalisada por hidróxido de potássio, empregando um Planejamento Fatorial 2^3 , com cinco replicatas no ponto central, acoplado com Metodologia de Superfície de Resposta.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar biodiesel a partir do óleo das sementes de graviola via transesterificação por rota etílica, catalisada por hidróxido de potássio, assistida por ultrassom;

- Otimizar o rendimento da reação de transesterificação por meio de um Planejamento Fatorial 2^3 , com 5 replicadas no ponto central, acoplado com Metodologia de Superfície de Resposta.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 *Annona muricata* L.

A família *Annonaceae* possui cerca de 2500 espécies compreendidas em 135 gêneros distintos (PONTES et al., 2004; NOGUEIRA et al., 2005; NUNES et al., 2012). No Brasil são registrados 29 gêneros, sendo 260 espécies, dentre as quais a que possui a maior importância comercial é a graviola (*Annona muricata* L.), que foi trazida da América Central pelos Portugueses (KIIL e COSTA, 2003; SOBRINHO, 2010).

A graviola tem apresentado aceitação e valor comercial crescentes no mercado interno devido ao aroma e sabor agradáveis de sua polpa, que podem ser consumidas *in natura* ou na forma de produtos processados ou semi-processados, especialmente sucos, sorvetes e sobremesas (GOUVEIA et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2015). Após o processamento de suas polpas, as sementes desses frutos são descartadas e, por possuírem certa quantidade de óleo, tornam-se uma boa fonte alternativa para a produção do biodiesel de segunda geração. A composição química dos ácidos graxos presentes no óleo extraído das sementes de graviola é apresentada na **Tabela 1**.

Tabela 1. Composição química do óleo extraído das sementes de graviola.

| Ácido graxo | Fórmula molecular | Teor (% m/m) | Massa molar (g/mol) |
|--------------|--------------------|--------------|---------------------|
| Oleico | $C_{17}H_{33}COOH$ | 38,8 – 58,0 | 282,47 |
| Linoleico | $C_{17}H_{31}COOH$ | 12,0 – 30,6 | 280,45 |
| Palmítico | $C_{15}H_{31}COOH$ | 16,0 – 25,5 | 256,43 |
| Estearico | $C_{17}H_{35}COOH$ | 4,2 – 6,0 | 284,49 |
| Palmitoleico | $C_{15}H_{29}COOH$ | <1,5 | 254,00 |

Fonte: Adaptada de KIMBONGUILA et al., 2010; SOLÍS-FUENTES et al, 2010; LUZIA e JORGE, 2012; SAWANT e DONGRE, 2014.

3.2 Biodiesel

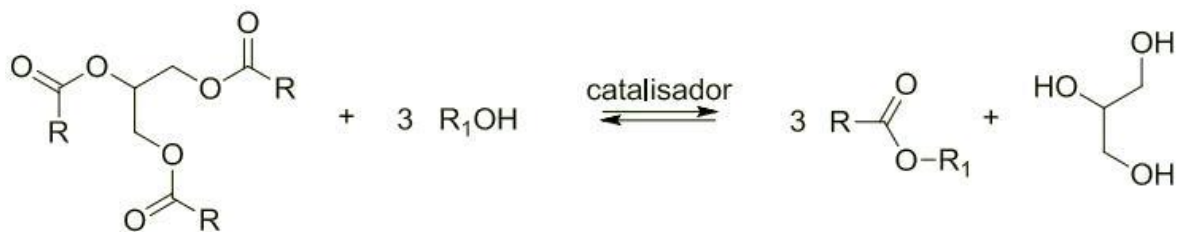
A alta demanda por energia no mundo urbanizado e industrializado associada com problemas de degradação ambiental, causada pelo consumo excessivo de petróleo e seus derivados, têm motivado o desenvolvimento de tecnologias para obter e usar fontes alternativas de energia. Isto se tornou uma prioridade para o desenvolvimento sustentável por ser menos danoso ao ambiente e apresentar caráter renovável (BERGMANN et al., 2013).

Combustíveis renováveis são geralmente originados de atividades agrícolas, tais como cana-de-açúcar, sementes oleaginosas e biomassa florestal, dentre outras. Apesar de seu alto potencial na demanda por geração energética estacionária, os principais biocombustíveis produzidos em larga escala são biodiesel, metano e etanol, demonstrando ser mais viável economicamente e uma solução amplamente implementada para a substituição dos combustíveis fósseis convencionais (CREMONEZ et al., 2015; LEE e WILSON, 2015). Neste contexto, o biodiesel destaca-se por ser produzido de fontes renováveis e biodegradáveis, tem alto ponto de fulgor e pode ser misturado com diesel, uma vez que apresentam características similares. Além disso, é um lubrificante melhor e não contém enxofre e compostos aromáticos, reduzindo significativamente a emissão de poluentes para a atmosfera. Em países como Brasil, Estados Unidos, Argentina, Alemanha, França, Itália, França, Itália, Índia, Japão e Malásia as misturas de diesel com biodiesel já são empregadas como combustíveis em veículos de transporte (TAKASE et al., 2015; GULDHE et al., 2015).

Quimicamente, biodiesel consiste de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de matérias primas renováveis como óleos vegetais,

gorduras animais, óleos comestíveis de frituras e algas (GUI et al., 2008; KIRAN et al., 2014). Os quatro métodos primários para produção de biodiesel incluem misturas de óleos crus, microemulsões, craqueamento térmico e transesterificação (ARANSIOLA et al., 2014; TAKASE et al., 2015). Contudo, a transesterificação é mais popular e preferida, porque a reação de um óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta para formar ésteres e glicerol pode ser facilmente conduzida, sendo facilitada por um catalisador usando ácidos, bases ou enzimas (**Figura 1**). Uma vez que a transesterificação é uma reação reversível, é recomendado o uso de álcool em excesso para aumentar a percentagem de conversão de ésteres (rendimento).

Figura 1. Reação genérica de transesterificação.



Fonte: RAMOS, 2011.

Apesar de o metanol ser mais frequentemente utilizado, etanol é o álcool preferido porque ele pode ser derivado de produtos agrícolas renováveis e ecológicos. Contudo, o metanol é o mais usado por causa de seu baixo custo e suas vantagens físicas e químicas (é polar e o álcool de cadeia mais curta) (ARANSIOLA et al., 2014). É importante ressaltar que no Brasil o bioetanol é produzido a partir da cana-de-açúcar em grandes quantidades, permitindo também seu uso na produção de biodiesel. Além disso, bioetanol já é usado como combustível automotivo em

larga escala, porque existe a opção de usar álcool, gasolina ou uma mistura dos dois em veículos de motores flexíveis (CREMONEZ et al., 2015).

A escolha das matérias primas para síntese de biodiesel é primariamente baseada no custo e disponibilidade em uma região particular, fornecendo assim segurança energética e inúmeros benefícios sociais (TAKASE et al., 2015; GULDHE et al. 2015). Desde 2004 o Governo Brasileiro criou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que desenvolve e dissemina sementes para produção de biodiesel adaptadas às condições de cada região, condicionando a oferta de matéria prima ao perfil do produtor como uma ferramenta de inclusão social na agricultura familiar (CREMONEZ et al., 2015). As condições edafoclimáticas do Semiárido Brasileiro, por exemplo, asseguram o cultivo e produção de soja e algodão para produção de biodiesel, respondendo por 53,03 e 21,60% da produção da região Nordeste, respectivamente. No Brasil, as principais matérias primas usadas para produção de biodiesel incluem soja (73,72%), sebo bovino (20,29%), sementes de algodão (4,04%), óleos comestíveis de fritura (1,01%) e outros materiais graxos (0,94%) (ANP, 2014).

Os principais fatores que afetam a produção de biodiesel são, geralmente, o tipo de álcool, a temperatura de reação, a razão molar álcool/óleo, a quantidade de catalisador e o tempo de reação. A otimização destes fatores é importante durante o processo de produção de biodiesel de modo a maximizar o rendimento enquanto minimiza os custos operacionais de produção (TAKASE et al., 2015; ARANSIOLA et al., 2014). Neste contexto, os Planejamentos Experimentais fornecem as ferramentas mais úteis para esta finalidade, conforme descrito a seguir.

3.3 Planejamento Fatorial

Em análises químicas, o procedimento de desenvolvimento e validação de métodos analíticos é uma tarefa que requer atenção especial, principalmente devido às crescentes exigências de agências reguladoras de qualidade, o custo elevado dos reagentes e a grande quantidade de variáveis que afetam o processo de análise. Neste contexto, o termo "otimização" refere-se à melhora do desempenho do processo analítico, buscando-se as condições em que a melhor resposta é obtida. Essa melhora de desenvolvimento pode ocasionar a diminuição de custos, pois se tem a redução na quantidade de reagentes e tempo de análise. Em Química Analítica, achar o valor que cada fator deve ter para produzir a melhor resposta possível é uma etapa crítica, de tal modo que um bom desempenho nos métodos analíticos que estão sendo desenvolvidos no laboratório, modificados a partir de métodos oficiais ou obtidos a partir da literatura científica seja assegurado (BERGMANN et al., 2013).

O planejamento multivariado de experimentos destaca-se neste sentido, porque leva menos tempo, esforço e recursos do que os procedimentos univariados e facilita a coleta de grandes quantidades de informações, enquanto minimiza o número de experimentos. Quando associados com Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) os Planejamentos de Experimentos têm provado ser ferramentas úteis para o desenvolvimento, melhoria e otimização de processos analíticos, bem como na indústria e em bioprocessos (BERGMANN, et. al., 2013).

O planejamento fatorial tem como objetivo determinar como uma ou mais variáveis influenciam sobre uma dada variável de interesse. Estatisticamente falando, deseja-se descobrir como a resposta (variável de saída) está sendo

influenciada pelos fatores (variáveis de entrada). Os fatores são, em geral, variáveis que podem ser controladas, sejam elas qualitativas ou quantitativas. As respostas são as variáveis que se tem interesse, e que podem ou não serem afetadas por modificações provocadas nos fatores. Dependendo do que se está estudando pode-se ter uma ou mais respostas que poderão ser qualitativas ou quantitativas. Os planejamentos fatoriais são simples de executar, além de poderem ser ampliados, dependendo da necessidade de aplicação, formando planejamentos mais sofisticados a fim de se conhecer melhor a relação entre os fatores e a resposta (BARROS NETO et al., 2010).

O planejamento 2^3 caracteriza-se por utilizar três variáveis de entrada, denominadas de fatores quando analisados estatisticamente. Além do mais, essas variáveis podem variar entre os pontos pré-determinados pelo analista. No caso desse trabalho foram utilizados também pontos que se localizam no centro desses limites, que tem por função permitir o cálculo dos resíduos e, conseqüentemente, do erro padrão e das estimativas por intervalo, viabilizando, assim, os testes de hipóteses (t e F). Em outras palavras, as repetições no ponto central servem para determinar o erro experimental na resposta em estudo e/ou a reprodutibilidade do esquema experimental utilizado. (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010)

3.4 Ultrassom

O ultrassom é definido com som que tem uma frequência maior do que a que pode ser percebida pelo ouvido humano. Enquanto a escala de audição humana está caracterizada entre 16 Hz e 18 kHz, a frequência do ultrassom se caracteriza entre 20 kHz para além de 100 MHz (FAYYAZI et. al., 2015).

As tecnologias utilizando o ultrassom para a produção de biodiesel têm sido cada vez mais recorrentes, visto que apresentam vantagens sobre os métodos comumente utilizados, dentre eles a agitação como o maior expoente. Pelo fato de álcool e óleo serem pouco miscíveis entre si, a eficiência da mistura desses fatores é determinante para o rendimento da reação de transesterificação. As ondas ultrassônicas podem ser usadas com a finalidade de aumentar a superfície de contato entre as moléculas desses reagentes, tornando a reação mais eficaz (FAYYAZI et. al., 2015; PRAKASH e PRIYA, 2015).

A radiação ultrassônica apresenta efeitos físicos e químicos. O resultado dos efeitos químicos são fenômenos acústicos não lineares, onde a cavitação é o mais importante. A cavitação é a formação, o crescimento e colapso de bolhas num líquido em que o ultrassom está sendo irradiado. Essas bolhas quando entram em colapso perturbam o limite das fases, ocasionando a formação de emulsão entre álcool e óleo. O efeito físico da emulsificação, em que microturbulências são geradas devido ao movimento radial das bolhas juntamente com um aumento localizado da temperatura entre o limite das fases, aumenta a área interfacial dos reagentes, tornando-os cada vez mais miscíveis. Isto provoca uma cinética de reação cada vez mais rápida, tendo efeito positivo sobre a reação de transesterificação (FAYYAZI et. al., 2015; PRAKASH e PRIYA, 2015; MOSTAFAEI, et. al., 2015).

A literatura demonstra que o uso do ultrassom no processo de síntese de biodiesel por meio da reação de transesterificação tem apresentado excelente taxa de conversão (chegando a rendimentos de até 99%), em um curto período de tempo, além de se fazer necessário baixas quantidades de catalisador, o que previne a reação de saponificação. Outra importante vantagem é a possível

diminuição da razão molar entre álcool e óleo em até três vezes (PRAKASH e PRIYA, 2015; MOSTAFAEI, et. al., 2015).

Em uma abrangente revisão publicada recentemente, é discutido o estado da arte no uso de ultrassom em diversas reações de transesterificação para produção de biodiesel de diferentes matérias-primas utilizando catálises homogênea (ácida e básica), heterogênea (ácida e básica) e enzimática (HO, NG e GAN, 2016). O ultrassom coloca-se, portanto, como método bastante eficaz e de custo inferior, sendo seu uso viável para a otimização da reação de transesterificação para produção de biodiesel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção do óleo de graviola

O óleo das sementes de graviola foi adquirido na Borges e Reis Indústria de Comércio de Óleos Vegetais LTDA, localizada no município de Bom Jesus de Itabapoana, RJ.

4.2 Localização do experimento

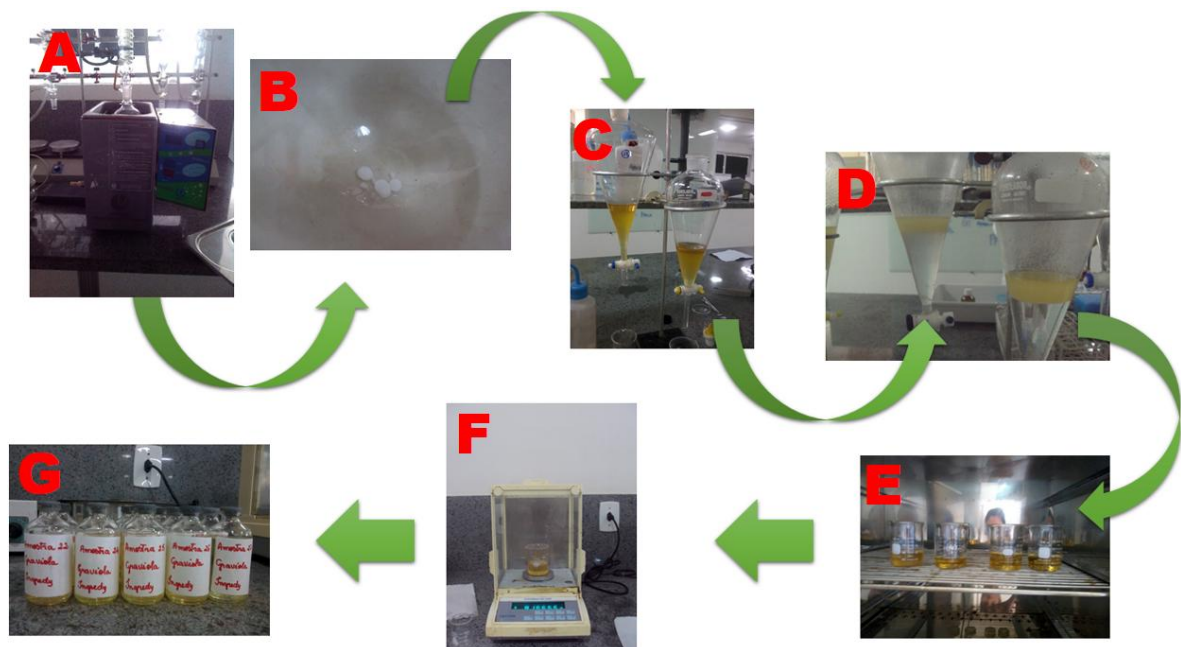
A execução dos experimentos ocorreu no Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LQAQ), localizado no prédio das Três Marias, pertencente à Universidade Estadual da Paraíba.

4.3 Síntese de biodiesel por rota etílica

A síntese do biodiesel de graviola se deu por meio de uma reação de transesterificação via etanolise alcalina. Inicialmente, um ultrassom foi acoplado a um sistema de refluxo (**Figura 2A**), colocando-se o etanol e o catalisador (KOH) em um balão de fundo redondo para a sua devida homogeneização e formação do etóxido de potássio (**Figura 2B**). Esta etapa inicial é bastante importante, pois se o catalisador não for totalmente dissolvido antes da adição do óleo, ele não se dissolverá, o que afetará negativamente o rendimento da reação. Em seguida, foram adicionados 50 g do óleo de graviola e deixados reagir durante 60 minutos. Ao final do tempo de reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com a

finalidade de separar o biodiesel do glicerol, durante 24 horas (**Figura 2C**). Etapas de lavagem e purificação, com sucessivas lavagens a frio e a quente, foram então realizadas (**Figura 2D**) e o biodiesel foi recolhido em um béquer e levado à estufa a uma temperatura de 110 °C por 2 horas, a fim de remover gotículas de água ainda existentes (**Figura 2E**). Por fim, os biodieseis de graviola obtidos foram esfriados em dessecador, pesados (**Figura 2F**) e devidamente armazenados (**Figura 2G**).

Figura 2. Etapas da síntese, lavagem, purificação e armazenamento do biodiesel de graviola. (A) Aparelho de ultrassom adaptado com sistema de refluxo para a síntese de biodiesel; (B) Homogeneização do álcool com o catalisador para formação do etóxido de potássio; (C) Biodiesel pronto, armazenado em balão para decantação durante 24 horas; (D) Lavagem do biodiesel a frio e, em seguida, a quente para a remoção do glicerol; (E) Amostras na estufa para remoção de resquícios de água; (F) Pesagem das amostras já purificadas e frias com a finalidade de calcular o rendimento mássico; (G) Armazenamento das amostras de biodiesel sintetizadas.



Fonte: Própria do autor.

4.4 Planejamento Fatorial 2^3 com repetições no ponto central

A **Tabela 2** apresenta os valores reais e codificados das variáveis independentes utilizados no Planejamento Fatorial 2^3 , sendo 8 pontos fatoriais (+1, -1) e 5 pontos centrais (0), totalizando 13 experimentos. A escolha dos níveis empregados neste estudo foi realizada baseando-se na condição ótima obtida por Albuquerque (2014), com a perspectiva de aumentar o rendimento do biodiesel obtido.

Tabela 2. Variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 com cinco pontos centrais.

| Variáveis | Níveis | | |
|-------------------------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | +1 |
| Razão molar álcool/óleo | 1:4 | 1:6 | 1:8 |
| Catalisador (%) | 0,3 | 0,5 | 0,7 |
| Temperatura (°C) | 35 | 45 | 55 |

Fonte: Própria do autor.

4.5 Tratamento dos dados

A execução da análise estatística do planejamento experimental 2^3 , Análise de Variância (ANOVA) e construção do Diagrama de Pareto e das Superfícies de Resposta foram realizadas utilizando o software Statistica 9.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em 2014, Albuquerque propôs pela primeira vez a síntese biodiesel a partir de óleo de sementes de graviola, otimizando o seu rendimento (94,99%) utilizando um planejamento Box Behnken acoplado com Metodologia de Superfície de Resposta. As condições ótimas experimentais obtidas neste estudo foram: porcentagem de catalisador de 1,25% m/v, temperatura de 50 °C e razão molar óleo/álcool de 1:10. O catalisador e o álcool empregados foram hidróxido de potássio e etanol, respectivamente.

Conforme descrito anteriormente, o uso de ultrassom tende a melhorar os rendimentos de reações químicas. Neste sentido, partindo-se do trabalho de Albuquerque, objetivou-se verificar a utilização de ultrassom na otimização da reação de síntese desse biodiesel, mas desta vez utilizando um novo planejamento experimental 2^3 com cinco repetições no ponto central. A matriz desse planejamento é apresentada na **Tabela 3**, juntamente com seus respectivos rendimentos. Nesse conjunto experimental a sequência foi aleatorizada a fim de minimizar os efeitos dos fatores não controlados.

Tabela 3. Matriz de Planejamento e seus respectivos valores de rendimento para o biodiesel de graviola.

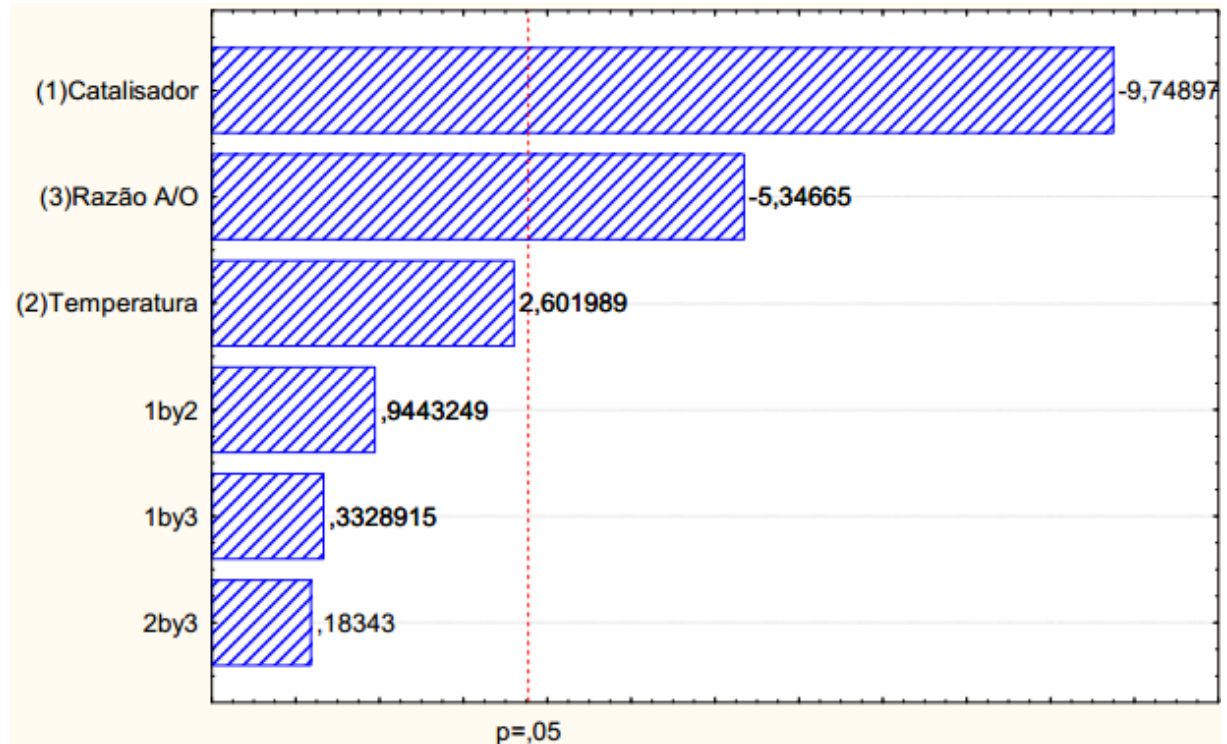
| Ensaio | Porcentagem de catalisador (A) | Temperatura (B) | Razão molar óleo/álcool (C) | Rendimento (%) |
|--------|--------------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------|
| 1 | (-1) | (-1) | (-1) | 95,88 |
| 2 | (+1) | (-1) | (-1) | 91,60 |
| 3 | (-1) | (+1) | (-1) | 96,20 |
| 4 | (+1) | (+1) | (-1) | 93,06 |
| 5 | (-1) | (-1) | (+1) | 93,50 |
| 6 | (+1) | (-1) | (+1) | 89,91 |
| 7 | (-1) | (+1) | (+1) | 94,40 |
| 8 | (+1) | (+1) | (+1) | 91,06 |
| 9 | (0) | (0) | (0) | 94,08 |
| 10 | (0) | (0) | (0) | 94,25 |
| 11 | (0) | (0) | (0) | 93,77 |
| 12 | (0) | (0) | (0) | 93,08 |
| 13 | (0) | (0) | (0) | 93,20 |

Fonte: Própria do autor

A regressão por mínimos quadrados foi utilizada para estimar o efeito principal de cada fator, o qual indica seu significado em relação ao rendimento de biodiesel estatisticamente. As variáveis significativas podem ser vistas no diagrama de Pareto (**Figura 3**), em que o comprimento da barra é proporcional ao valor absoluto do efeito principal e a linha vertical indica um nível de confiança de 95%. Pode ser visto a partir das variáveis independentes que o catalisador e a razão A/O são as variáveis que afetam significativamente o rendimento de biodiesel.

O sinal negativo (-9,74) para a variável catalisador indica que se diminuirmos a quantidade de KOH utilizado na síntese teremos um rendimento mais elevado para o biodiesel. Para a Razão A/O, o sinal também é negativo (-5,34), ou seja, se utilizarmos uma menor proporção de álcool/óleo será obtido um maior rendimento.

Figura 3. Diagrama de Pareto para as variáveis em estudo no planejamento 2^3 com cinco pontos centrais para o biodiesel de graviola.

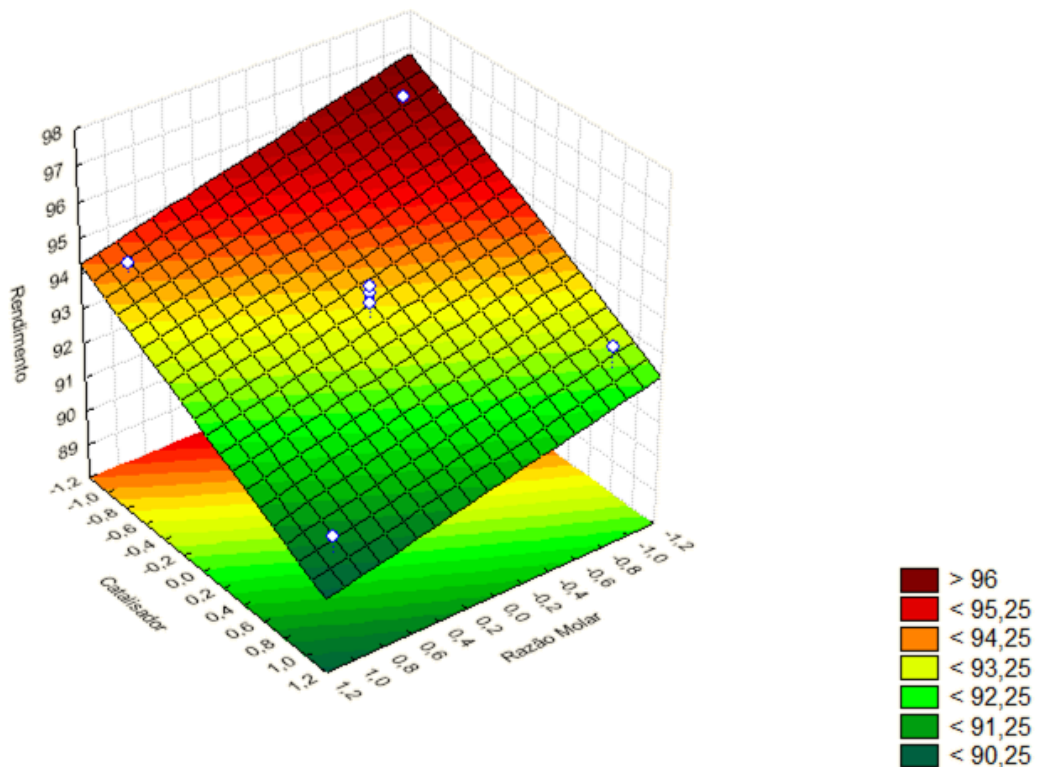


Estimativa de efeito padronizado (valor absoluto)

Fonte: Própria do Autor.

A mesma observação anterior pode ser verificada na superfície de resposta (**Figura 4**), onde temos que a diminuição da percentagem de catalisador e da razão molar álcool/óleo apresenta efeito positivo sobre o rendimento mássico, conforme identificamos pela intensificação da cor vermelha.

Figura 4. Superfície de Resposta para termos significativos Catalisador e Razão Molar para o biodiesel de graviola.



Fonte: Própria do Autor.

A superfície de resposta aqui se apresenta como um plano, pois as interações entre os fatores não são significativas para o modelo (conforme observado no diagrama de Pareto da **Figura 3**). Além disso, os fatores neste planejamento variam em um plano, não sendo possível obter termos quadráticos. Isso poderia ser sanado adicionando-se pontos axiais ($-\alpha$ e $+\alpha$) ao planejamento, que se caracterizam por extrapolarem os limites estabelecidos pelos pontos fatoriais, contribuindo para uma maior variabilidade nos dados. Ao fazer isso passamos de um planejamento fatorial

simples para um planejamento composto central. Contudo, não é possível utilizar tal procedimento, visto que a estequiometria da reação de síntese do biodiesel não pode ser inferior a 1:3 A/O.

A **Tabela 4** mostra a Análise de variância (ANOVA), que foi utilizada para investigar a significância dos efeitos de fatores principais e suas interações, a um nível de confiança de 95%. As variáveis significativas para o modelo obtido são indicadas por um asterisco.

Tabela 4. Análise de Variância.

| Fator | Soma Quadrática | G.L. | Média Quadrática | F_{cal} | p |
|------------------------|------------------------|-------------|-------------------------|------------------------|----------|
| Catalisador | 25,7403 | 1 | 25,7403 | 95,0423 | 0,0006* |
| Temperatura | 1,8336 | 1 | 1,8336 | 6,7703 | 0,0599 |
| Razão A/O | 7,7421 | 1 | 7,7421 | 28,5866 | 0,0059* |
| Int. Cat./temperatura | 0,2415 | 1 | 0,2415 | 0,8918 | 0,3985 |
| Int. Catalisador/Razão | 0,0300 | 1 | 0,0300 | 0,1108 | 0,7559 |
| Int. Temperatura/Razão | 0,0091 | 1 | 0,0091 | 0,0336 | 0,8634 |
| Falta de Ajuste | 0,7925 | 2 | 0,3963 | 1,4631 | 0,3335 |
| Erro Puro | 1,0833 | 4 | 0,2708 | | |
| Total | 37,4725 | 12 | | | |

Fonte: Própria do Autor.

O (*) indica as variáveis significativas a 95% de confiança, GL = Graus de Liberdade.

A partir da análise de regressão múltipla, eliminando-se os coeficientes de regressão não significativos a um nível de confiança de 95%, é possível obter equação empírica do modelo:

$$Y (\%) = 93,38 - 1,79C - 0,98R \quad \text{Eq. (1)}$$

onde C é a concentração do Catalisador e R é a Razão A/O.

Os termos positivos indicam efeito sinérgico, enquanto que termos negativos indicam efeito antagônico. Não há nenhuma evidência de falta de ajuste (vide **Tabela 4**), corroborando que o modelo linear é estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%. O valor de R^2 de 0,9499 indica que 94,99% da variância é atribuída às variáveis independentes, ou seja, apenas 5,01% não pode ser explicado pelo modelo ajustado.

Comparado com o trabalho desenvolvido por Albuquerque (2014), o presente estudo apresenta um aumento de 1,21% no rendimento, o que apesar de parecer sutil pode representar um incremento bastante significativo para a indústria, que produz milhões de toneladas de biocombustíveis todos os meses. Além disso, o presente trabalho também apresenta uma economia substancial dos reagentes empregados: 60% de economia de álcool (já que a razão molar óleo/álcool caiu de 1:10 para 1:4) e 76% de economia do catalisador (já que porcentagem de catalisador diminuiu de 1,25 para 0,3% m/v). Tais vantagens estão de acordo com os princípios da Química Verde, que toma por base doze princípios: Prevenção; Economia de Átomos; Reações com Compostos de Menor Toxicidade; Desenvolvimento de Compostos Seguros; Diminuição do Uso de Solventes e Auxiliares; Eficiência Energética; Uso de Substâncias Renováveis; Evitar a Formação de Derivados; Catálise; Desenvolvimento de Compostos Degradáveis; Análise em Tempo Real; e Química Segura Para a Prevenção de Acidentes.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi demonstrado que o uso de ultrassom na síntese de biodiesel de graviola aumentou o rendimento da reação de transesterificação via etanólise catalisada por hidróxido de potássio. O biodiesel obtido neste trabalho apresenta vantagens intrínsecas por ser considerado de segunda geração, além de atender às novas tendências do mercado de exportação para os biocombustíveis, principalmente para a União Europeia.

O biodiesel produzido apresentou um rendimento (96,20%) maior que o obtido por Albuquerque, além de representar uma economia de álcool e catalisador de 60 e 76%, respectivamente, o que está de acordo com os princípios da Química Verde. Isto se torna um fator muito importante para a futura utilização desse óleo para a produção de biodiesel e, conseqüentemente, sua inserção na matriz energética brasileira.

7 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, I. M. C., Otimização da síntese de biodiesel de óleo das sementes de graviola, 2014. 89p. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande. 2014.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal de Biodiesel, October 2014. <<<http://www.aprobio.com.br/ANP-Boletim-Biodiesel12112014.pdf>>>. Accessed February 2015.

ARANSIOLA, E.F., OJUMU, T.V., OYEKOLA, O.O., MADZIMBAMUTO, T.F., IKHU-OMOREGBE, D.I.O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass Bioenerg.** 61, p. 276–297, 2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 4 ed. Porto Alegre, **Bookman**, 2010.

BERGMANN, J.C., TUPINAMBÁ, D.D., COSTA, O.Y.A., ALMEIDA, J.R.M., BARRETO, C.C., QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renew. Sust. Energ. Rev.** 21, p. 411–420, 2013.

COSTA, A.O.; OLIVEIRA, L.B.; LINS, M.P.E.; SILVA, A.C.M.; ARAUJO, M.S.M.; PEREIRA JR., A.O.; ROSA, L.P. Sustainability analysis of biodiesel production: A review on different resources in Brazil, **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 27, p. 407–412, 2013.

CREMONEZ, P.A., FEROLDI, M., FEIDEN, A., TELEKEN, J.G., GRIS, D.J., DIETER, J., ROSSI, E., ANTONELLI, J. Current scenario and prospects of use of liquid biofuels in South America. **Renew. Sust. Energ. Rev.** 43, 352–362, 2015.

DIESEL, R. 1912.

FAYYAZI, E.; GHOBADIAN, B.; NAJAFI, G.; HOSSEINZADEH, B.; MAMAT, R.; HOSSEINZADEH, J. An ultrasound – assisted system for the optimization of biodiesel production from chicken fat oil using a genetic algorithm and response surface methodology. **Ultrasonisc Sonochemistry.** 26, p. 312 – 320, 2015.

GOUVEIA, D.S.; MATA, M.E.R.M.C.; DUARTE, M.E.M.; UGULINO, S.M.P. Avaliação físico-química e teste de aceitação sensorial do suco de pinha e do blend pinha-leite. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 8 n. 2, p. 27-133, 2006.

GUI, M.M., LEE, K.T., BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy** 33, p. 1646–1653, 2008.

GULDHE, A., SINGH, B., MUTANDA, T., PERMAUL, K., BUX, F. Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: Novel and sustainable approaches. **Renew. Sust. Energ. Rev.** 41, 1447-1464, 2015.

HO, W. W. S., NG, H. K., GAN, S., Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. *Applied Thermal Engineering* 100 (2016) 553–563.

KIIL, L.H.P.; COSTA, J.G. da. Biologia floral e sistema de reprodução de *Annona squamosa* L. na região de Petrolina-PE. **Ciência Rural**, v.33, n.5, p.851-856, 2003.

KIMBONGUILA, A.; NZIKOU, J.M.; MATOS, L.; LOUMOUAMOU, B.; NDANGUI, C.B.; PAMBOU-TOBI, N.P.G.; ABENA, A.A.; SILOU, Th.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Proximate composition and physicochemical properties on the seeds and oil of *Annona muricata* grown in Congo-Brazzaville, **Research Journal of Environmental and Earth Sciences** 2, p. 13–18, 2010.

KIRAN B., KUMAR R., DESHMUKH D. Perspectives of microalgal biofuels as a renewable source of energy. **Energ. Convers. Manage.** 88, p. 1228–1244, 2014.

LEE, A.F., WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catal. Today** 242, p. 3–18, 2015.

LEITE, J.G.D.B.; JUSTINO, F.B.; SILVA, J.V.; FLORIN, M.J.; VAN ITTERSUM, M.K. Socioeconomic and environmental assessment of biodiesel crops on family farming systems in Brazil, **Agricultural Systems** 133, p. 22–34, 2015.

LUZIA, D.M.M.; JORGE, N. Soursop (*Annona muricata* L.) and sugar apple (*Annona squamosa* L.): Antioxidant activity, fatty acids profile and determination of tocopherols, **Nutrition and Food Science** 42 (2012) 434–441.

MOSTAFAEI, M.; GHOBADIAN, B.; BARZEGAR, M.; BANAKAR, A. Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology. **Ultrasonisc Sonochemistry**. 27, p. 54 – 61, 2015.

NOGUEIRA, E.A.; MELO, M.T.C.; MAIA, M.L. Produção e comercialização de anonáceas em São Paulo e Brasil. **Informações Econômicas**, v. 35, n.2, p. 51-54, 2005.

NUNES, C.R.; BERNADES, N.R.; GLÓRIA, L.L.; OLIVEIRA, D.B. Flavonóides em Annonaceae: ocorrência e propriedade biológicas. **Vértices**, v. 14, n. 1, p. 39-57, 2012.

OECD/FAO (2014), "Biofuels", in OECD/FAO Agricultural Outlook 2014, OECD Publishing.

OLIVEIRA, E.N.A.; SANTOS, D.C.; GOMES, J.P.; ROCHA, A.P.T.; ALBUQUERQUE, E.M.B. Estabilidade física e química de licores de graviola durante o armazenamento em condições ambientais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, n.3, p. 245-251, 2015.

PONTES, A.L.; BARBOSA, M.R.V.; MASS, P.J.M. Flora Paraibana: Annonaceae *Juss.*¹ **Acta Botanica Brasilica**, v. 18, n. 2, p. 281-293, 2004.

PRAKASH MARAN, J.; PRIYA B. Comparison of response surface methodology and artificial neural network approach towards eficiente ultrasound – assisted biodiesel production from muskmelon oil. **Ultrasonisc Sonochemistry**. 23, p. 192 – 200, 2015.

RAMOS, L.P.; KUCEK, K.T.; DOMINGOS, A.K.; WIHELM, H.M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Revista de Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2011.

SAWANT, T.P.; DONGRE, R.S. Bio-chemical compositional analysis of *Annona muricata*: a miracle fruit" s review, **International Journal of Universal Pharmacy and Bio Sciences** 3 p. 82–104, 2014.

SOBRINHO, R.B. Potencial de exploração de anonáceas no nordeste do Brasil. Fortaleza: **EMBRAPA**, 2010. 27p.

SOLÍS-FUERTES, J.A.; AMADOR-HERNÁNDEZ, C.; HERNÁNDEZ-MENDEL, M.R.; DURÁN-DE-BAZÚA, M.C. Caracterización fisicoquímica y comportamiento térmico del aceite de “almendra” de guanábana (*Annona muricata* L), **Grasas y Aceites** 61, p. 58–66, 2010.

SOUSA, M.S.B.; VIEIRA, L.M.; SILVA, M.J.M.; LIMA, A. Nutritional characterization and antioxidant compounds in pulp residues of tropical fruits, **Ciência e Agrotecnologia** 35 p. 554–559, 2011.

TAKASE, M., ZHAO, T., ZHANG, M., CHEN, Y., LIU, H., YANG, L., WU, X., An expatiate review of neem, jatropha, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties. **Renew. Sust. Energ. Rev.** 43, p. 495–520, 2015.