

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SEMENTES
DE GRAVIOLA**

INGREDY MENESES CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA

CAMPINA GRANDE-PB

NOVEMBRO 2014

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SEMENTES DE GRAVIOLA

INGREDY MENESES CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Agrobioenergia e Agricultura Familiar.

Orientador: Prof. Dr. José Germano Vêras Neto

**CAMPINA GRANDE- PB
NOVEMBRO 2014**

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.

A345o Albuquerque, Ingedy Meneses Cavalcanti de.
Otimização da síntese de biodiesel de óleo de sementes de graviola [manuscrito] / Ingedy Meneses Cavalcanti de Albuquerque. - 2014.
89 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias) - Universidade Estadual da Paraíba, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. José Germano Vêras Neto, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa".

1. Biocombustíveis. 2. *Annona muricata* L. 3. Planejamento Box-Behnken. I. Título.

21. ed. CDD 662.8

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SEMENTES DE GRAVIOLA

INGREDY MENESES CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

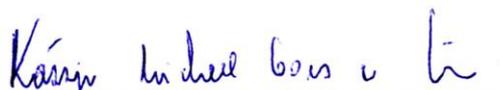
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Agrobioenergia e Agricultura Familiar.

Aprovada em 14 de novembro de 2014.

Banca Examinadora



Diogo Gonçalves Neder (D.Sc., Genética e Melhoramento de Plantas- UEPB)
Examinador Interno



Kassio Michell Gomes de Lima (D.Sc., Química Analítica – UFRN)
Examinador Externo



Prof. José Germano Vêras Neto (D.Sc., Química Analítica – UEPB)
Orientador

Em primeiro lugar a Deus que tudo pode...

Aos meus pais, Ivanildo Cavalcanti de Albuquerque e Geralda Silva de Meneses Cavalcanti de Albuquerque, exemplos de vida que sempre estiveram ao meu lado me incentivando a continuar em busca de novos objetivos e que proporcionaram minha formação.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que Ele é e que representa em minha vida e, por me abençoar com mais essa vitória.

Aos meus pais, Ivanildo e Geralda, que me deram a vida, me amaram e educaram, além de sempre terem me instruído quanto à importância do estudo para o meu crescimento pessoal e profissional. Por todo o esforço para me proporcionar sempre o melhor possível. Pela companhia e ajuda em todos os momentos de necessidade. Por representarem modelos de Ser Humano e serem meus heróis da vida real, além de exemplos a serem seguidos, sendo minha inspiração e motivação para seguir em frente em todos aqueles momentos em que eu desanimei.

Ao meu irmão Igor pelo carinho, paciência, apoio, ajuda em assuntos ‘tecnológicos’ para confecção dos trabalhos e inestimável auxílio durante as pesquisas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias UEPB/ EMBRAPA pela oportunidade de formação acadêmica e crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. José Germano Vêras Neto, que sempre esteve à frente da minha pesquisa com muita competência e por todos os conhecimentos que a mim foram transmitidos. Pela orientação, paciência, e especialmente pela confiança em mim depositada ao longo deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias UEPB/ EMBRAPA, que através de seus ensinamentos ‘plantaram’ em mim boas sementes que estimulam minhas atividades profissionais. Assim como a Danilo, que sempre se mostrou prestativo nos momentos de necessidade.

A equipe do Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LQAQ) pela infraestrutura e apoio financeiro que possibilitaram a realização desta pesquisa. Ao Dr. Paulo Diniz por toda disponibilidade em me ajudar quando precisei. A Airlla, pelo eficiente suporte técnico, assim como à Andrezza, Ellen, Gean, Giselly, Juliana, Rossana, Válber, Victor Hugo e Thomás por todo o convívio de laboratório e amizade construída ao longo desses dois anos de

mestrado. Em especial a Clediano, Jéssica e Martina por representarem ícones ao longo deste trabalho. Pela simplicidade, confiança, eficiência e apoio a esta pesquisa durante a execução dos ensaios. Todos vocês foram mais do que apenas colegas de laboratório, foram parcela significativa do meu sucesso e possuem um lugar especial em minha vida.

Aos companheiros do Laboratório de Desenvolvimento e Ensaio em Medicamentos (LABDEM) Amaro, Cleildo, Deysiane, Elaine, Felipe, Fernando, Iana, Jôfilli, Ravele, Thiago, e a Prof. Dr^a. Ana Cláudia Medeiros.

Aos colegas de mestrado Adriana, Ana Lígia, Ciro, Gean, Geisenilma, Isaias, Jean Pierre, Luanna, Suziane, Thiago e Wellison, pelos inesquecíveis dois anos de convivência participando do meu dia-a-dia. Cada um com uma parcela de contribuição. Por todas as alegrias, grupos de estudo antes das provas e trabalhos e, por todo carinho. Saibam que direta ou indiretamente sempre me ajudaram e, por isso, vocês também fazem parte dessa conquista.

Por fim, mas não menos importante, a todos os meus amigos do trabalho que tanto contribuíram a esta vitória. Em particular a Geralda e Marlene por toda compreensão e paciência, a Rita pelo auxílio no ajuste dos meus horários entre a universidade e o trabalho ‘coisa de outro mundo’, e a Carla Elizabeth e Chrystianne pelo carinho, incentivo, compreensão nos dias de maior estresse, conversas ‘nem sempre normais’ e conselhos.

Meu muito obrigada!

SUMÁRIO

	Pg.
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1. Aspectos taxonômicos e botânicos	15
2.1.1. Família <i>Annonaceae</i>	15
2.1.2. <i>Annona muricata</i> L.	15
2.2. Histórico e importância econômica	18
2.2.1. Família <i>Annonaceae</i>	18
2.2.2. <i>Annona muricata</i> L.	18
2.3. Biodiesel	19
2.4. Principais espécies vegetais utilizadas na produção de biodiesel no Brasil	21
2.5. Fontes alternativas de óleo vegetal para síntese de biodiesel	22
2.6. Otimização	24
2.6.1. Planejamento saturado do tipo Plackett-Burman	26
2.6.2. Planejamento Composto Central	27
2.6.3. Planejamento Box Behnken	28
2.6.4. Metodologia de superfície de resposta	29
3. OBJETIVOS	32
3.1. Objetivo geral	32
3.2. Objetivos específicos	32

4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1. Localização do experimento	33
4.2. Planejamentos experimentais	33
4.2.1. Seleção das variáveis independentes para otimização da síntese do biodiesel de óleo de sementes de graviola.	33
4.2.2. Planejamento Composto Central Rotacional	34
4.2.3. Planejamento Box Behnken	35
4.2.4. Metodologia de Superfície de Resposta	36
4.3. Produção do biodiesel	36
4.3.1. Obtenção do óleo de sementes de graviola	36
4.3.2. Síntese de biodiesel por rota etílica	37
4.3.3. Purificação do biodiesel	39
4.4. Caracterização das amostras de biodiesel de óleo de sementes de graviola	41
4.4.1. Índice de acidez	42
4.4.2. Índice de saponificação	43
4.4.3. Densidade	44
4.4.4. Índice de refração	44
4.5. Cálculo do rendimento mássico	46
4.6. Análise estatística	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. Planejamentos experimentais	49
5.2. Planejamento saturado do tipo Plackett-Burman	49
5.3. Caracterização física e química do biodiesel de graviola (Planejamento do tipo Plackett-Burman).	54
5.3.1. Índice de acidez	54
5.3.2. Índice de saponificação	55
5.3.3. Densidade	55
5.3.4. Índice de refração	56
5.4. Planejamento Composto Central Rotacional 2 ³	56
5.5. Planejamento do tipo Box-Behnken 2 ³	61
5.6. Caracterização física e química do biodiesel de graviola (Planejamento Box Behnken 2 ³).	71
5.6.1. Índice de acidez	71

5.6.2. Índice de saponificação	72
5.6.3. Densidade	72
5.6.4. Índice de refração	72
6. CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS	74

LISTA DE TABELAS

	Pg.
Tabela 1 – Exemplo da matriz experimental do planejamento Plackett-Burman	27
Tabela 2 – Matriz de planejamento preliminar do tipo Plackett-Burman	34
Tabela 3 - Matriz experimental de planejamento saturado do tipo Plackett-Burman.	34
Tabela 4 - Matriz de Planejamento Composto Central Rotacional 2 ³ .	35
Tabela 5 - Matriz de planejamento do tipo Box-Behnken - fatorial 2 ³ .	36
Tabela 6 – Principais culturas oleaginosas empregadas na síntese de biocombustíveis no Brasil, incluindo a graviola.	48
Tabela 7 - Planilha de planejamento Plackett-Burman, com resultados das medidas de relação mássica de biodiesel por óleo de sementes de graviola.	50
Tabela 8 - Análise de Variância – Planejamento Plackett-Burman.	53
Tabela 9 - Análise física e química do biodiesel de graviola – Planejamento Plackett-Burman.	54
Tabela 10 - Planilha de planejamento Composto Central Rotacional 2 ³ , com resultados das medidas de relação mássica de biodiesel por óleo de sementes de graviola.	57
Tabela 11 - Análise de Variância – Planejamento Composto Central Rotacional 2 ³ .	60
Tabela 12 - Planilha de planejamento Box Behnken 2 ³ , com rendimento do biodiesel por óleo de sementes de graviola.	62
Tabela 13 - Cálculo dos efeitos para o rendimento mássico do biodiesel de graviola (Planejamento Box Behnken 2 ³).	65
Tabela 14 - Coeficientes de regressão dos fatores e suas interações (Planejamento Box Behnken 2 ³).	66
Tabela 15 - Análise de Variância – Planejamento Box Behnken 2 ³ .	67
Tabela 16 - Análise física e química do biodiesel de graviola – Planejamento Box Behnken 2 ³ .	71

LISTA DE FIGURAS

	Pg.
Figura 1. <i>Annona muricata</i> L. (Gravioleira) A: Árvore com copa piramidal de <i>A. muricata</i> L.; B: Folhas de <i>A. muricata</i> L. com formato obovado-oblongo de 8 a 15 cm de comprimento; C: Flores de <i>A. muricata</i> L. solitárias com cálice de sépalas triangulares e pétalas externas grossas de cor amarelada.	16
Figura 2. <i>Annona muricata</i> L. (Fruto, polpa e semente) A: Fruto de <i>A. muricata</i> L. tipo baga, de cor verde-escura, coberto por espículas suaves; B: Fruto de <i>A. muricata</i> L., desprovido de casca, cordiforme, graúdo e miscigenado formado por um agregado de pomos; C: Polpa mucilaginosa de <i>A. muricata</i> L.; D: Sementes de <i>A. muricata</i> L., medindo de 1 a 2 cm de comprimento cada e, de cor preta.	17
Figura 3. Equação geral para uma reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.	20
Figura 4. Modelo geral de um processo.	24
Figura 5. A: Curvas em nível e B: Superfície de resposta para prensagem mecânica contínua dos grãos de girassol.	31
Figura 6. Homogeneização do catalisador hidróxido de potássio (KOH) com o álcool etílico. A: Dissolução do KOH em álcool etílico; B: Sistema de refluxo, munido de agitação e aquecimento.	37
Figura 7. Transesterificação via catálise básica, de ésteres etílicos a partir do óleo de sementes de graviola. A: Adição do óleo de sementes de graviola ao etóxido de potássio; B: Controle de temperatura com uso de um banho termostatizado.	38
Figura 8. Inversão das fases do sistema (glicerina/biodiesel) em funil de decantação. A: Separação do biodiesel de graviola e da glicerina formada na etapa de transesterificação; B: Deposição da glicerina na porção superior do sistema.	39
Figura 9. Lavagem do biodiesel de graviola. A: Adição de água deionizada a mistura	40

(glicerina/biodiesel); B: Observação da glicerina presente no sistema.	
Figura 10. Tratamento térmico do biodiesel de graviola. A: Transferência de biodiesel (funil de decantação – béquer). B: Secagem do biodiesel de graviola em estufa de circulação de ar. C: Visualização de água presente no biodiesel.	40
Figura 11. Quantificação da massa de biodiesel de graviola formada no processo reacional. A: Acondicionamento do biodiesel em dessecador; B: Detalhe interno para amostras de biodiesel em dessecador; C: Armazenamento do biodiesel de graviola.	41
Figura 12. Determinação do índice de acidez do biodiesel de graviola. A: Adição da solução éter/álcool (2:1) ao biodiesel de graviola; B: Titulação da amostra com hidróxido de sódio; C: Ponto de equivalência da amostra.	42
Figura 13. Determinação do índice de saponificação do biodiesel de graviola. A: Aquecimento de solução alcoólica de KOH a 4 % adicionada ao biodiesel de graviola sob sistema de refluxo e temperatura controlada; B: Adição de fenolftaleína a 1 % à amostra; C: Titulação a quente com ácido clorídrico e ponto de equivalência da amostra.	44
Figura 14. Determinação da densidade do biodiesel de graviola. A e B: Coleta da amostra utilizando densímetro digital; C: Observação da densidade no equipamento.	45
Figura 15. Determinação do índice de refração do biodiesel de graviola. A: Adição da amostra de biodiesel ao refratômetro; B: Visualização da refração no equipamento.	45
Figura 16. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de graviola (Planejamento Plackett-Burman).	51
Figura 17. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de graviola (Planejamento Composto Central Rotacional 2 ³).	58
Figura 18. Valores observados versus preditos (Planejamento Composto Central Rotacional 2 ³).	61
Figura 19. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de graviola (Planejamento Box Behnken 2 ³).	63
Figura 20. Valores observados versus preditos (Planejamento Box Behnken 2 ³).	68
Figura 21. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de graviola em função da porcentagem de catalisador e da temperatura.	69
Figura 22. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de graviola em função da porcentagem de catalisador e da razão molar óleo/álcool.	70
Figura 23. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de graviola em função da temperatura e da razão molar óleo/álcool.	70

RESUMO

ALBUQUERQUE, Ingredy Meneses Cavalcanti de. Me., Universidade Estadual da Paraíba/ Embrapa Algodão, Novembro, 2014. **OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SEMENTES DE GRAVIOLA.** José Germano Vêras Neto.

O biodiesel é um combustível derivado de fontes de biomassa, dentre elas óleos vegetais provenientes de atividades agroindustriais. Dentre as promissoras fruteiras a serem utilizadas como matriz bioenergética na síntese do biodiesel destaca-se a graviola (*Annona muricata* L.), devido ao seu potencial produtivo no semiárido nordestino favorecido pelas características edafoclimáticas da região. Assim, objetivou-se com este trabalho otimizar as condições reacionais por transesterificação via rota etílica para produção de biodiesel do óleo das sementes de graviola. Inicialmente foi realizado um estudo exploratório utilizando planejamento Plackett-Burman com as variáveis: tempo reacional; razão molar óleo/álcool; porcentagem do catalisador; e temperatura. Foram identificadas como variáveis estatisticamente significativas porcentagem de catalisador, temperatura e razão molar óleo/álcool, as quais foram empregadas em um Planejamento Composto Central Rotacional. Todavia, o modelo utilizado para descrever o processo apresentou falta de ajuste. Este inconveniente foi superado com a execução do planejamento Box Behnken, cujo maior rendimento mássico de 94,99% foi obtido usando porcentagem de catalisador de 1,25%, temperatura de 50 °C e razão molar óleo/álcool de 1:10. Com o modelo construído foi possível estabelecer como ótimo experimental, a um nível de confiança de 95%, com coeficiente de determinação de 95,51% para as seguintes condições experimentais: porcentagem de catalisador de 1,18%, temperatura de 52,20 °C e razão molar óleo/álcool de 1:8,39. Por fim, as análises físicas e químicas apontaram para condições de obtenção do biodiesel de graviola como uma alternativa promissora para mistura em diesel de petróleo.

Palavras-chave: Biocombustíveis. *Annona muricata* L. Planejamento Box-Behnken.

ABSTRACT

ALBUQUERQUE, Ingredy Meneses Cavalcanti de. M.Sc., State University of Paraíba/ Embrapa Algodão, November, 2014. **OPTIMIZATION OF THE BIODIESEL SYNTHESIS FROM SOURSOP SEED OIL.** José Germano Vêras Neto.

Biodiesel is a fuel derived from biomass sources, among them vegetable oils from agro-industrial activities. As a promising fruit for use as bioenergy matrix in the biodiesel synthesis highlights the soursop (*Annona muricata* L.) due to its potential productivity in semi-arid region of Northeast Brazil, which is favored by its edaphoclimatic conditions. Thus, the aim of this work was to optimize the reaction conditions for transesterification via ethanolysis for biodiesel production from soursop seed oil. It was first performed an exploratory study using Plackett-Burman design with the following variables: reaction time, oil/alcohol molar ratio, catalyst concentration, and temperature. It was identified as statistically significant variables catalyst concentration, temperature and oil/alcohol molar ratio, which were employed in a Rotatable Central Composite Design. However, the model used to describe this process exhibited lack of fit. This drawback was overcome with the implementation of a Box-Behnken Design, whose greatest mass yield of 94.99% was obtained using 1.25% of catalyst concentration, temperature of 50 °C and oil/alcohol molar ratio of 1:10. The built model was used to establish an optimal experiment, at a 95% confidence level, with a 95.51% determination coefficient for the following experimental conditions: catalyst concentration of 1.18%, temperature of 52.20 °C, and oil/alcohol molar ratio of 1:8.39. Finally, the physical and chemical analysis showed the conditions for obtaining biodiesel from soursop seed oil as a promising alternative to its mixture with petroleum diesel.

Keywords: Biofuels. *Annona muricata* L. Box-Behnken design.

1. INTRODUÇÃO

Desde o século passado os combustíveis petrolíferos têm sido a principal fonte de energia mundial (BORSATO et al., 2010). No entanto, o risco de esgotamento desse recurso natural decorrente de seu caráter não renovável associado às crescentes preocupações com o meio ambiente tem instigado a busca por fontes de energia renovável (GHASSAN et al., 2009).

Na esteira desse raciocínio, o Governo brasileiro vem promovendo medidas condizentes com essa nova conjuntura através do uso de biomassa para a geração de energia na produção de biocombustíveis (CENBIO, 2003). Isso pode ser elucidado pelo fato de a biomassa se tratar de uma fonte de energia renovável além de seu uso sustentado minimizar os danos ao ambiente (BRASIL, 2012).

Em função das vantagens oferecidas, dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os óleos vegetais têm sido amplamente aproveitados em programas de energia renovável, uma vez que podem ser aplicados na geração descentralizada de energia e servem de apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais de difícil solução (RAMOS et al., 2011).

Diante dessa perspectiva, nos últimos anos o estudo de fontes vegetais alternativas aos derivados de petróleo tem sido realizado por diversos pesquisadores do mundo (TRZECIAK, 2008). No Brasil já foram realizados estudos envolvendo os óleos obtidos a partir de grãos de mamona (FREITAS e FREDO, 2005), amendoim (PIGHNELLI, 2007), pinhão manso (ALVES et al., 2008; SOUZA et al., 2009; LOPES et al., 2012), girassol (FERRARI e SOUZA, 2009; GAMA et al., 2010), dendê (OLIVEIRA et al., 2011), buriti (ANDRADE et al., 2012), entre outros. Contudo, Lopes et al. (2012) destacam a necessidade de que algumas espécies requerem maior estudo e desenvolvimento de melhores tecnologias de produção e de industrialização do biocombustível. É o caso da graviola (*Annona muricata* L.), fruteira pertencente à família *Annonaceae*.

Atualmente, a graviola é utilizada na indústria farmacêutica devido à grande variedade de compostos químicos presentes em suas sementes, folhas, casca e raízes. Além disso, a graviola também é utilizada na indústria alimentícia a partir do uso do fruto, obtendo-se seu maior aproveitamento na produção de polpas (SOUSA et al., 2011). Apesar da sua relevante importância econômica, ressalta-se que na indústria de alimentos, em especial na de processamento de frutos, é acentuada a quantidade de resíduos (denominados agroindustriais) gerados em função da cadeia produtiva. Isto provoca perda de recursos além de inúmeros problemas ambientais (SENA e NUNES, 2006) desencadeados a partir do descarte inadequado dos resíduos dos frutos.

A problemática supracitada pode ser evidenciada quando se calcula a quantidade de resíduos gerados do total de frutas processadas na produção de polpas. De acordo com Martins e Farias (2012) é possível alcançar entre 30 a 40 % da massa do fruto como resíduo agroindustrial. Como a quantidade de resíduos pode chegar a toneladas, agregar valor a esses produtos é de interesse econômico e ambiental, necessitando de investigação científica que possibilite sua utilização eficiente, econômica e segura (SCHIEBER et al., 2001).

Cabe aqui destacar que os principais resíduos gerados no processamento de polpas de frutas são, dependendo do tipo da fruta processada, casca, caroço ou sementes e bagaço, os quais possuem em sua composição uma variedade de substâncias importantes que, por outro lado, são desperdiçados na maioria das fábricas (MATIAS et al., 2005). Para contornar tal situação esses resíduos poderiam ser utilizados em uma gama de finalidades (SOUSA et al., 2011); e, no caso das sementes de graviola rotineiramente descartadas na indústria alimentícia, existe a alternativa de extração do óleo de suas sementes, tendo como vantagem a diminuição dos resíduos agroindustriais bem como o emprego inovador deste óleo vegetal na síntese do biodiesel.

Todavia, apesar das prerrogativas citadas é preciso mencionar que no Estado da Paraíba existe uma escassez de indústrias de processamento de frutos, sendo encontradas fábricas de armazenamento e distribuição de polpas, estas oriundas de Estados circunvizinhos. Tal fato decorre da comercialização da fruta fresca ser dificultada pela sua alta perecibilidade que se reflete em um reduzido tempo de prateleira, podendo ocasionar perdas econômicas elevadas. Destarte, existe a tendência de se processar minimamente a pasta de graviola (fruta descascada e congelada) antes de se comercializar para as agroindústrias (NOGUEIRA et al., 2005).

Assim, considerando a necessidade de diversificação da matriz energética mundial com vista ao desenvolvimento de alternativas aos derivados do petróleo, neste trabalho foi empregado o óleo de sementes de graviola como potencial fonte energética para síntese de biodiesel.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Aspectos taxonômicos e botânicos

2.1.1. Família *Annonaceae*

A família *Annonaceae* pertence ao sub-reino *Embriophyta*, divisão *Spermatophyta*, subdivisão *Angiospermae*, classe *Dicotyledoneae*, ordem *Ranales*, subordem *Magnoliales* (MANICA, 2003), sendo o gênero *Annona* o de maior relevância como fonte de frutos comestíveis (BARON, 2010; NUNES et al., 2012).

Conforme descrevem Maas (1983) e Mabberley (1997), as anonáceas possuem distribuição pantropical e são compostas por cerca de 110 gêneros com aproximadamente 2.150 espécies. No Brasil, foram registrados 29 gêneros compreendendo a cerca de 260 espécies (BARROSO et al., 1978), enquanto que na Paraíba, o último levantamento realizado com a família mencionou 15 espécies, sendo 6 pertencentes ao gênero *Annona* (PONTES et al., 2004).

As anonáceas são constituídas por árvores, arbustos e raramente por arbustos escandentes, que se caracterizam por apresentar flores vistosas, andróginas, solitárias ou em inflorescências, axilares ou terminais, opositifólias ou não, fruto sincárpico ou apocárpico, muricado ou não; sementes com endosperma ruminado e indumento composto de tricomas simples, estrelados ou escamosos (PONTES et al., 2004), além de sementes ricas em óleos essenciais (ARAÚJO, 2003).

2.1.2. *Annona muricata* L.

O gênero *Annona* é composto por aproximadamente 90 espécies e inclui os principais representantes da família *Annonaceae* cultivados no mundo, a exemplo da *Annona muricata* L. conhecida popularmente pelos nomes de graviola, guanabara, araticum, coração-de-rainha, jaca-

do-pará, coração-de-boi, condessa, jaca-de-pobre, araticum-manso, entre outras denominações (GOUVEIA et al., 2006; SOUZA, 2009).

Frutreira tipicamente tropical a gravioleira prefere solos com boa drenagem, profundos, com pH entre 6,0 e 6,5. Quanto ao clima, não tolera geadas e vegeta muito bem em altitudes de até 1.200 m (CORRÊA, 1984). Sua árvore mede até 8 metros de altura e apresenta uma copa piramidal com folhas obovado-oblongas, brilhantes, medindo 8 a 15 cm de comprimento. As flores são solitárias com cálice de sépalas triangulares e pétalas externas grossas de cor amarelada (BRANDÃO, 2003) (Figura 1A, B e C).



Figura 1. *Annona muricata* L. (Graviola) A: Árvore com copa piramidal de *A. muricata* L.; B: Folhas de *A. muricata* L. com formato obovado-oblongo de 8 a 15 cm de comprimento; C: Flores de *A. muricata* L. solitárias com cálice de sépalas triangulares e pétalas externas grossas de cor amarelada.

Fonte: Próprio autor.

Segundo Torres e Sanches (1995), o fruto de *A. muricata* L. é uma baga ou sincarpo geralmente ovoide ou elipsoide, de cor verde-escura, medindo de 15 a 50 cm de comprimento e 10 a 25 cm de diâmetro. Coberto por espículas suaves que medem entre 0,3 e 0,8 cm é cordiforme, graúdo e miscigenado formado por um agregado de pomos os quais conferem a fruta acentuada quantidade de polpa mucilaginosa e levemente ácida, que varia de 0,4 a 10 kg (BRANDÃO, 2003). As sementes possuem de 1 a 2 cm de comprimento, com massa de

aproximadamente 0,60 g e de cor preta; contudo, decorridos alguns dias após serem retiradas do fruto elas passam à coloração marrom (REIS, 2011) (Figura 2A, B, C e D).



Figura 2. *Annona muricata* L. (Fruto, polpa e semente) A: Fruto de *A. muricata* L. tipo baga, de cor verde-escuro, coberto por espículas suaves; B: Fruto de *A. muricata* L., desprovido de casca, cordiforme, graúdo e miscigenado formado por um agregado de pomos; C: Polpa mucilaginosa de *A. muricata* L.; D: Sementes de *A. muricata* L., medindo de 1 a 2 cm de comprimento cada e de cor preta.

Fonte: Próprio autor.

2.2. Histórico e importância econômica

2.2.1. Família *Annonaceae*

As anonáceas englobam um grupo de frutíferas de importância econômica em diversos países como Chile, México, Austrália e Brasil (FERREIRA et al., 2002). No Brasil, o cultivo de anonáceas é encontrado desde o Norte do País até o Estado de São Paulo em decorrência das condições ecológicas favoráveis para o desenvolvimento da cultura (SOBRINHO et al., 1998). Todavia é no semiárido nordestino que o plantio destas fruteiras se destaca, uma vez que cultivo comercial ocorre de forma regionalizada em decorrência das exigências climáticas de cada espécie (ARAÚJO, 2003).

Nos Estados da Bahia, Pernambuco, Alagoas, Paraíba e São Paulo encontram-se plantios irrigados com relevante nível tecnológico (ARAÚJO, 1999). Entretanto, a Bahia é o principal produtor seguido dos Estados de Pernambuco e Alagoas (LEON, 1987; NUNES et al., 2012).

As espécies mais importantes e exploradas comercialmente são a *Annona muricata* L. (graviola), *Annona squamosa* L. (pinha), *Annona cherimola* (cherimóia), *Annona reticulata* (condessa) e o híbrido atemóia (*A. cherimola* x *A. squamosa* L.). No Brasil, as anonáceas, principalmente a graviola, possuem alto valor comercial com grande perspectiva econômica para comercialização, industrialização e exportação, seja através do consumo *in natura* ou da polpa (CORDEIRO et al., 2000).

2.2.2. *Annona muricata* L.

A gravioleira é uma das importantes frutíferas cultivadas no Nordeste brasileiro, sendo seus frutos utilizados na fabricação de sucos, sorvetes, compotas, geleias e doces (BATISTA et al., 2003). Além disso, *A. muricata* L. também possui propriedades utilizadas na medicina. Pesquisas revelam seu potencial farmacêutico relacionado à atividade biológica antioxidante, anticancerígena, antibactericida e inseticida (MASRURI et al., 2012).

A. muricata L. teve origem nas terras baixas tropicais dos vales peruanos, sendo a Venezuela o maior produtor sul-americano (NOGUEIRA et al., 2005). No Brasil, sua introdução se deu por plantio de mudas de origem sexuada gerando na maioria das áreas comerciais de graviola grande variabilidade na produção e qualidade dos frutos. Em vista da diminuição desta variabilidade, desde 1990 na região Sul da Bahia, onde o cultivo de graviola é mais recente, a maioria dos produtores passou a utilizar a enxertia (MARINHO, 2009).

Segundo Sobrinho (2010), dados estatísticos referentes à produção, processamento e exportação da graviola são escassos. Entretanto, é crescente a demanda por polpa de graviola no mercado interno, além de perspectivas de altas demandas pelo mercado externo. Isso tem motivado os fruticultores do Nordeste a aumentarem suas áreas de plantio, as quais segundo estimativas ficam em torno de 2.500 hectares de área cultivada, fato que promove o plantio racional da graviola e a coloca no rol das fruteiras tropicais brasileiras (NUNES et al., 2012).

2.3. Biodiesel

Os combustíveis fósseis usados atualmente em larga escala como fonte de energia são recursos finitos e extremamente poluidores. Deste modo, a busca por combustíveis alternativos de energia limpa e renovável, denominados biocombustíveis, tem sido intensificada devido à expectativa de diminuição de reservas de petróleo, alto preço deste e, problemas de poluição ambiental ocasionados pela emissão de gases provenientes da queima dos combustíveis fósseis (BORSATO et al., 2010).

Para contornar tal situação, o estudo de biocombustíveis tem-se mostrado como uma alternativa viável para a solução desses problemas, sobretudo no que se refere à substituição de óleo diesel em motores de combustão interna no qual, conforme relatam Morais et al. (2013), destacam-se os ésteres de ácidos graxos, os quais possuem um grande potencial como fontes alternativas ao diesel devido à viscosidade melhorada relativa aos triglicerídeos.

Por definição, segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia que possa substituir, parcial ou totalmente, combustíveis de origem fóssil.

Ainda sobre esse ponto de vista Zagonel e Ramos (2001), apontam o biodiesel como sendo um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para a cocção de alimentos (fritura).

Quimicamente, o biodiesel é definido como um alquiléster de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural (triglicerídeos) e pode ser produzido juntamente com a glicerina através da reação de transesterificação (RAMOS et al., 2011). Este processo consiste basicamente em introduzir a carga de óleo vegetal em um reator acoplado com agitador e sistema de aquecimento, de tal forma que os triglicerídeos são submetidos ao ataque por um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), em excesso, na presença de catalisadores ácidos ou básicos

(OLIVEIRA et al., 2011) (Figura 3). Em referência a este raciocínio Meher et al. (2004) e Carvalho et al. (2007) relatam que das várias metodologias descritas na literatura para obtenção do biodiesel, a transesterificação de óleos vegetais é o principal método de escolha, haja vista em geral, este método oferecer maior viabilidade econômica e maior rendimento. Além disso, este processo relativamente simples reduz a massa molecular para um terço em relação aos triacilglicerídeos (Figura 3), como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade do combustível (PINTO et al., 2005).

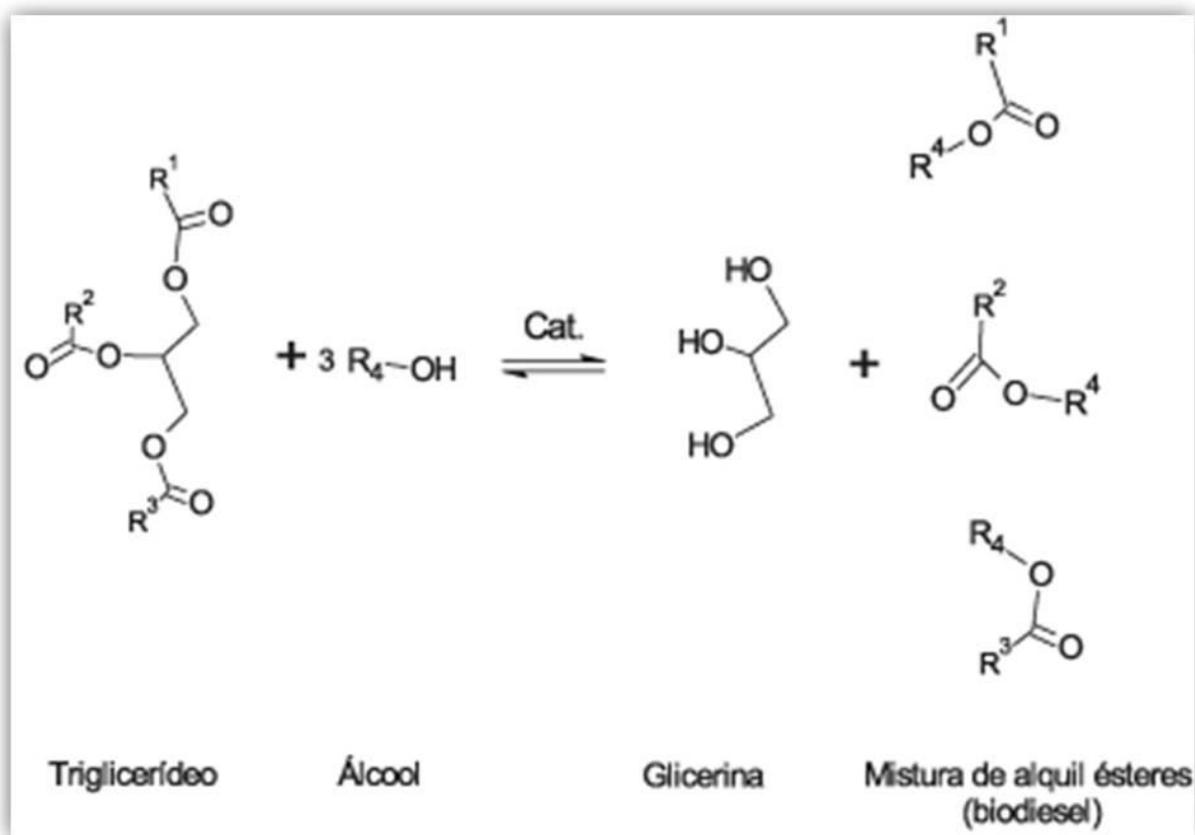


Figura 3. Equação geral para uma reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.

FONTE: LÔBO et al., 2009.

Enquanto produto Ramos (1999) afirma que o biodiesel é virtualmente livre de enxofre e aromáticos, tem alto número de cetano, possui teor médio de oxigênio (em torno de 11%), é um ótimo lubrificante que aumenta a vida útil do motor, possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas, caracteriza-se por um grande apelo ambiental, tem

preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial e, por fim, pode ser usado em motores com ignição por compressão sem que haja a necessidade de modificações mecânicas.

Países como França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia, Estados Unidos, Japão e Suécia vêm investindo significativamente na produção e viabilização comercial do biodiesel através de unidades de produção com diferentes capacidades e também, pode-se dizer que para o Brasil essa é uma tecnologia bastante adequada devido à disponibilidade de óleo vegetal principalmente de soja e de álcool etílico derivado da cana-de-açúcar (BORSATO et al., 2010).

Conforme relata Trzeciak (2008), a introdução de biocombustíveis na matriz energética brasileira ocorreu através da Lei nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005. Segundo o supracitado autor na referida lei foi opcional a utilização de B2 (2% de Biodiesel e 98% de diesel de petróleo) desde 2005 até o final de 2007 passando a ser obrigatória no início de 2008. A partir de 2010, o uso de B5 (5% de Biodiesel e 95% de diesel de petróleo) tornou-se obrigatório em todo o Brasil.

Na esteira da política de expansão de mercado do biodiesel a Medida Provisória nº 647, de 28 de maio de 2014, alterou o percentual obrigatório do biodiesel misturado ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, passando de 5% (B5) para 6% B6 (6% de Biodiesel e 94% de diesel de petróleo), a partir de 1º de julho de 2014 e transpondo a 7% B7 (7% de Biodiesel e 93% de diesel de petróleo) em 1º de novembro do citado ano.

Vale aqui destacar que a Medida Provisória nº 647 autorizou ainda ao Conselho Nacional de Política Energética a, qualquer tempo, por motivo justificado de interesse público reduzir esse percentual para até 5% (B5), restabelecendo-o quando da normalização das condições que motivaram a redução do percentual.

2.4. Principais espécies vegetais utilizadas na produção de biodiesel no Brasil

O Brasil pela sua grande extensão territorial e pelas vantajosas condições edafoclimáticas é o país que oferece alternativas, como poucos no mundo, para a exploração da biomassa com fins alimentícios, químicos e energéticos. No que condiz ao uso da biomassa para produção de energia, a política nacional de agricultura familiar e empreendimentos familiares rurais favorece a regionalização da produção e do uso dos biocombustíveis (COELHO, 2004). No caso da escolha da rota etílica para a transesterificação, a presença da produção de cana-de-açúcar nas diversas regiões do País, enriquece esta vantagem logística (FERRARI e SACABIO, 2005).

Atualmente, encontra-se disponível uma ampla gama de matérias primas para a produção de biodiesel tais como óleos vegetais, óleo de fritura usado, gorduras animais e algas, ressaltando-se apenas pequenas diferenças nas características do combustível de origens distintas (KARMARKAR et al., 2010).

A habilidade de se usar diversas fontes oleaginosas para a produção do biodiesel é atraente e possui diversas vantagens por se tratar fontes renováveis de energia. Diante desta perspectiva, entre as espécies mais utilizadas na extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel no Brasil destacam-se algodão (*Gossypium hirsutum* L.) (BELTRÃO, 2006; AMORIM e BELTRÃO, 2007; ALENCAR, 2008), amendoim (*Arachis hypogaea* L.) (MILANI et al., 2008; SANTOS et al., 2010; USDA, 2014), canola (*Brassica napus* L.) (SCHUCHARDT et al., 1998; TOMM, 1999; TOMM, 2006), girassol (*Helianthus annuus*) (SLUSZZ e MACHADO, 2006; CASTRO et al., 2006), soja (*Glycine max* L. Merr.) (PINTO et al., 2005; PELUZIO et al., 2012), mamona (*Ricinus communis* L.) (AMORIM, 2005; CÔRREA et al., 2006; EMBRAPA, 2014) e pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) (PURCINO e DRUMMOND, 1986; CARNIELLI, 2003). Porém, todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos podem ser transformados em biodiesel (REIS, 2011).

Vale ressaltar que as principais espécies utilizadas no Brasil para produção do biodiesel apresentam óleos ricos em ácidos graxos poli-insaturados, benéficos e valorizados para a alimentação humana. Exceção feita aos óleos obtidos a partir dos grãos de mamona e pinhão manso que possuem substâncias tóxicas em sua composição.

Dessa maneira, faz-se necessário mencionar a necessidade do estudo e a proposição de fontes alternativas de óleos vegetais a serem utilizados na produção de biodiesel que não sejam adequados ao consumo humano.

2.5. Fontes alternativas de óleo vegetal para síntese de biodiesel

A demanda por óleos de origem vegetal vem crescendo significativamente em virtude do crescimento do mercado oleoquímico, especialmente nos segmentos de bioenergia, alimentos e cosméticos (COSTA e ZAGONEL, 2009). Em relação ao biodiesel, no Brasil atualmente a soja tem sido mais usada para esse fim embora possua baixo teor de óleo nas sementes, em torno de 20 % (MINUZZI et al., 2009; LÉLIS e HAMAWAKI, 2010). Para que esse mercado continue em ascensão é necessário manter o fluxo da matéria prima para as indústrias, de modo a garantir o estabelecimento das cadeias produtivas do setor.

Diante deste ponto de vista, torna-se imprescindível o estudo de novas fontes energéticas alternativas aos derivados do petróleo, destacando-se a utilização do óleo extraído das sementes de macaúba, dendê e licuri.

A macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart.) é uma palmeira nativa das florestas tropicais pertencente à família Arecaceae que sob o ponto de vista ecológico, possui elevada importância, sendo utilizada como recurso alimentar para diferentes espécies da fauna local e na colonização de áreas degradadas devido à facilidade em se adaptarem a diferentes climas e solos (LORENZI, 2006). Seus frutos são bastante consumidos pela população das regiões onde é encontrada. A polpa de macaúba é muito consumida na forma *in natura*, podendo ser utilizada em diversas áreas relatando-se os usos medicinais e cosméticos (LORENZZI, 1996). Em função de suas várias aplicações, esta espécie é tida como de alta potencialidade para geração de renda (NEGRELLE et al., 2003), destacando-se a elevada produtividade de frutos onde, o valor econômico e a rentabilidade do óleo proveniente das amêndoas também são utilizados para produção de energia em biodiesel (FORTES e BAUGH, 1999).

O dendê (*Elaeis guineensis* Jacq.), pertencente à família Arecaceae, destaca-se entre as demais espécies oleaginosas por sua alta capacidade de produção de óleo por unidade de área. O rendimento médio para produção de óleo, anualmente, alcança níveis que variam de 3.500 a 5.000 kg.ha⁻¹ (TRINDADE et al., 2006). No Brasil, seu cultivo teve início na década de 1970, mas nos últimos anos tem ganhado especial atenção do governo federal e das instituições de pesquisa devido ao seu grande potencial como fonte de matéria prima para a produção de biodiesel (CAMILLO, 2013). Tal comportamento decorre da necessária substituição da atividade extrativa por cultivos racionais, possibilidade que ganha impulso com a busca de alternativas em face da demanda energética atual.

O licuri (*Syagrus coronata* (Mart.) Becc.), também pertencente à família Arecaceae, suporta bem as secas prolongadas sendo fundamental provedor de recursos para a subsistência do homem da região semiárida, além de servir como elemento importante na alimentação de animais (RAMALHO, 2006). A polpa e amêndoas são consumidas *in natura* sendo utilizadas para fabricação de cocadas (BONDAR, 1964). Suas folhas são utilizadas para a fabricação de sacolas, chapéis, vassouras, produção de artefatos artesanais, além do emprego do óleo extraído das amêndoas para a fabricação de sabão de alta qualidade, bem como para fins cosméticos e industriais, a exemplo de sua potencial utilização na produção de biodiesel (DRUMOND, 2007). Desta maneira, o investimento na produção de biomassa a partir do óleo de licuri em larga escala poderá fortalecer o mercado interno, estratégia recomendável em tempos de mercados globalizados.

2.6. Otimização

A otimização de um processo objetiva a definição de faixas de operação nas quais seja possível obter rendimentos ótimos como resposta. Isso é conseguido por meio de um planejamento experimental prévio que facilitará a condução dos experimentos de forma a se alcançar uma observação detalhada do fenômeno, mostrando tendências e levando ao caminho ótimo (PIGHINELLI, 2007). Mesmo sendo uma importante ferramenta e muito utilizada em uma ampla gama de processos industriais e laboratoriais, ainda são poucos os trabalhos que aliam a otimização à síntese do biodiesel via transesterificação (SILVA, 2010).

Embora a transesterificação seja uma reação química simples, conforme refere Putt (1997), são muitas as variáveis que afetam seu rendimento, entre elas a razão molar entre o triglicerídeo e o álcool, a concentração do catalisador, o tipo de catalisador, a temperatura da reação, o modo de lavagem dos ésteres e as condições iniciais do triglicerídeo. Assim, são muitas as condições que podem ser estudadas com vista a um maior rendimento.

Dessa maneira, em um planejamento experimental são realizadas mudanças propositalmente nas variáveis de entrada de um processo de modo a observar e identificar mudanças correspondentes na resposta de saída (otimização multivariada) (Figura 4) (MONTGOMERY, 2004).

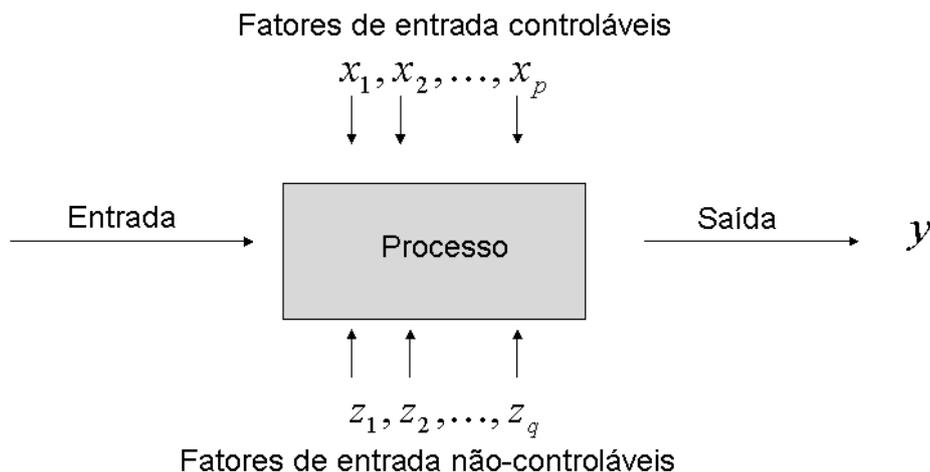


Figura 4. Modelo geral de um processo.

Fonte: MONTGOMERY, 2004.

Conforme aponta Montgomery et al. (2001), planejamentos experimentais são geralmente empregados sequencialmente, ou seja, o primeiro experimento é formado por um sistema complexo, o qual possui muitas variáveis controláveis, o que caracteriza um experimento exploratório projetado para determinar quais variáveis são mais importantes. Os experimentos subsequentes são utilizados para refinar essa informação e determinar quais ajustes são requeridos nessas variáveis de modo a melhorar o processo.

Em função das vantagens oferecidas, os planejamentos experimentais são uma ferramenta valiosa na projeção de um experimento de forma que de seus resultados seja possível compreender o tipo de informação procurada. Entretanto, vale ressaltar que o número de ensaios necessários para se executar um planejamento (fatorial) completo aumenta rapidamente com o número de fatores investigados (BARROS NETO et al., 2010).

Tal situação decorre do fato que o método do planejamento experimental é baseado na seleção de níveis para cada variável de entrada (variável independente) e na execução de experimentos para todas as possíveis combinações. Se n fatores (variáveis controladas pelo experimentalista) estão envolvidas no estudo de um sistema com k variáveis de entrada, o planejamento necessita de k^n ensaios diferentes, ou seja, o número mínimo para obtenção de um planejamento fatorial completo (PIGHINELLI, 2007).

Para resolver isto é possível utilizar apenas uma fração do número de ensaios do planejamento completo, haja vista a informação desejada muitas vezes poder ser obtida a partir de um número de ensaios bem menor que o correspondente. Isto por que o número de interações de ordem alta aumenta drasticamente com o número de fatores e, na maioria dos casos, essas interações têm valores pequenos e são destituídas de qualquer importância prática, ou seja, não são significativas estatisticamente. Além disso, quando o número de fatores aumenta crescem as chances de que um ou mais deles não afetem significativamente a resposta, seja por meio de efeitos principais, seja por meio de efeitos de interação (BARROS NETO et al., 2010).

Por outro lado, em muitas situações não é notória, *a priori*, a relação completa de todas as variáveis que afetam significativamente a resposta. Para não correr o risco de excluir os fatores que podem vir a ser importantes, deve ser analisado o maior número de variáveis. Isso pode ser realizado sem aumentar o número de ensaios usando planejamentos fracionários, em vez de fatoriais completos (BARROS NETO et al., 2010).

2.6.1. Planejamento saturado do tipo Plackett-Burman

Em ensaios com número elevado de fatores, onde se necessita identificar quais deles têm maior influência sobre as variáveis dependentes de interesse, torna-se inviável o desenvolvimento experimental devido ao elevado número de experimentos (BARROS NETO et al., 2010).

Dessa maneira, convém empregar um planejamento que permite testar o maior número de efeitos desses fatores com o menor número possível de experimentos, como o Plackett-Burman. Este tipo de experimento é chamado de “experimento de filtragem” ou *screening experiment* e permite a escolha das variáveis significativas na análise, utilizando dois níveis em todas as variáveis, e descarta as que não têm influência na resposta que se pretende estudar. Além disso, ajuda a definir a região que contém o ótimo experimental (MATEUS e BARBIN, 2000).

Nessa perspectiva, o planejamento saturado do tipo Plackett-Burman permite estimar os efeitos principais dos ensaios com variância mínima, uma vez que na matriz experimental as colunas são todas ortogonais. Ou seja, cada par de colunas possui todas as combinações possíveis entre os níveis e essa simetria permite que os efeitos principais de cada fator sejam determinados individualmente, admitindo-se que os efeitos de interação sejam desprezíveis (BARROS NETO et al., 2010).

A matriz saturada proposta por Plackett e Burman (1946) é um tipo de planejamento saturado empregado com eficiência em pesquisas exploratórias, no qual com n experimentos é possível investigar $n-1$ fatores. Além disso, utiliza fatores descritos como “fantasmas” (*dummy*), os quais fazem o papel de variáveis inertes que tem por finalidade estimar o erro relacionado aos contrastes (BARROS NETO et al., 2010).

Antunes et al. (2011) utilizaram o planejamento Plackett-Burman no processo de purificação de glicerina, com o intuito de realizar um estudo exploratório que permitisse uma avaliação prévia das condições de tratamento do glicerol resultante da reação de transesterificação junto ao biodiesel (Tabela 1), por meio das variáveis independentes: tempo de decantação (A), temperatura de aquecimento (B), tempo de aquecimento (C) e pH final da acidificação do processo (D). Foram conduzidos oito experimentos, com três variáveis ‘fantasmas’ (representadas pelas letras E, F e G) mostrando-se apenas a variável temperatura de aquecimento como significativa a 95% de confiança.

Tabela 1 – Exemplo da matriz experimental do planejamento Plackett-Burman.

<i>Ensaios</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
1	+	+	+	-	+	-	-
2	+	+	-	+	-	-	+
3	+	-	+	-	-	+	+
4	-	+	-	-	+	+	+
5	+	-	-	+	+	+	-
6	-	-	+	+	+	-	+
7	-	+	+	+	-	+	-
8	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Antunes et al., 2011.

2.6.2. Planejamento Composto Central

O planejamento composto central utiliza um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema (MATEUS e BARBIN, 2000). Este planejamento é constituído por três partes: uma fatorial ou cúbica contendo um total de n_{fat} pontos de coordenadas (-) ou (+); uma parte axial ou estrela formada por $n_{ax}=2k$ pontos com todas as coordenadas nulas, exceto uma, igual ao valor de $+\alpha$ ou $-\alpha$; e um total de n_{centr} ensaios realizados no ponto central, onde $x=0$. A parte cúbica é formada pelos quatro primeiros ensaios, a parte estrela pelos quatro últimos e existem, ainda, ensaios repetidos no ponto central (BARROS NETO et al., 2010).

No caso de três fatores no composto central completo, por exemplo, há uma parte fatorial ($2^3 = 8$ tratamentos nos níveis - e +, para cada fator) que permite estimar todos os efeitos de primeiro grau e o efeito das interações; seis pontos na parte axial (nos níveis $-\alpha$ e $+\alpha$ para um dos eixos e no nível zero para os outros dois fatores) e, ainda, pontos na parte central do planejamento (cinco, por exemplo), abrangendo $k^n + 2(n) + n_{centr}$, ou seja, 19 ensaios (MATEUS e BARBIN, 2000).

Conforme Barros Neto et al. (2010) existe a necessidade de estabelecer diretrizes para a execução de um planejamento composto central, sendo imprescindível decidir quantos e quais os pontos cúbicos, calcular o valor estabelecido por α e quantas repetições serão empregadas no ponto central. No que condiz aos pontos centrais, estes melhoram as estimativas dos efeitos quadráticos e possibilitam graus de liberdade adicionais para o erro. Além disso, os pontos

centrais permitem informação extra quanto ao centro da região experimental, onde os melhores valores de resposta estão frequentemente localizados (MATEUS e BARBIN, 2000).

Os resultados obtidos com a utilização do planejamento composto central são frequentemente analisados plotando-se em gráficos de superfície de resposta ou contorno, que permitem a visualização do ponto em que a combinação das variáveis fornece a melhor resposta (GONG e CHEN, 1997).

Mothé et al. (2005) otimizaram a produção de biodiesel de mamona empregando o planejamento composto central. Nos experimentos foi usada uma razão mássica de álcool e óleo de mamona de 5:1, ou seja, em todas as reações foram utilizadas 9 g de óleo e 45 g de etanol. Foram usados dois níveis de variação para cada variável: temperaturas de 25 e 50 °C, tempos de reação de 1 e 2 horas e quantidade de NaOH (catalisador) de 0,4 e 0,8 g. Também foram realizadas repetições em triplicata no ponto central, ou seja, temperatura de 37,5 °C, tempo de reação de 1,5 horas e quantidade de NaOH de 0,6 g. Neste experimento, a quantidade de catalisador foi a variável que mais interferiu de forma inversa (valor negativo do coeficiente) no rendimento. Em outras palavras, quanto maior a quantidade de NaOH, menor foi o rendimento. Depois da quantidade de catalisador a interação da temperatura com o tempo de reação foi a que mais exerceu influência sobre o rendimento, superando os efeitos da temperatura e tempo individualmente. Considerando as três variáveis, a temperatura de reação foi a que menos afetou o rendimento. Ao analisar a superfície de resposta percebeu-se que os valores de rendimento foram maiores quando se usou menor quantidade de catalisador, maior tempo e maior temperatura de reação.

2.6.3. Planejamento Box-Behnken

O planejamento Box-Behnken surgiu a partir das desvantagens associadas ao planejamento fatorial completo quando trabalhado com muitos fatores ($n > 2$), não o considerando como um estudo exploratório. Este planejamento é utilizado para a otimização de três ou mais variáveis, onde seu modelo consiste na repetição do ponto central, almejando medir a variabilidade experimental, mais um conjunto de pontos fatoriais ancorados no ponto central definindo a região de interesse (NETO et al., 2005).

O número de experimentos necessários para o desenvolvimento deste planejamento é obtido através da expressão $N = k^2 + k + n_{centr}$, onde k é o número de variáveis e n_{centr} o número de pontos centrais. Assim, considerando um sistema com três variáveis o número de experimentos necessários para o desenvolvimento do planejamento Box-Behnken, levando em consideração 5 pontos centrais, equivale a 17 experimentos. Contudo, vale ressaltar que este tipo de

planejamento não contém experimentos onde todos os fatores estejam em condições extremas, ou seja, simultaneamente em níveis mais baixos (-) ou em níveis mais altos (+). Logo, o mesmo não é indicado para situações que se deseja avaliar os fatores nas condições extremas, sendo úteis então para evitar experimentos realizados sob estas condições para o qual resultados não satisfatórios são esperados (FERREIRA et al., 2007).

Pode-se dizer que o planejamento Box-Behnken é mais eficiente que o composto central, haja vista que a eficiência de um planejamento experimental é definida pela razão entre os números de coeficientes estimados pelo modelo e o número de experimentos (SOUZA et al., 2005; FERREIRA et al., 2007).

Brito (2012) empregou o planejamento experimental Box-Behnken composto por 27 ensaios, sendo 3 repetições no ponto central, com o intuito de maximizar a produção de biodiesel catalisada por enzimas variando parâmetros que influenciam a reação de transesterificação. Entre estes a razão molar óleo:etanol variando entre 1:3, 1:6 e 1:9; proporção de micélio imobilizado nas proporções de 100, 150 e 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$; temperatura de 30, 37 e 44 °C; e o volume de n-hexano de 4, 12 e 21 mL.10g de mistura reacional⁻¹, com tempo de reação de 96 horas.

O estudo das condições de aplicação das enzimas na síntese do biodiesel mostrou que maior rendimento foi obtido na condição de reação com razão molar óleo:etanol de 1:3 (10 g de meio reacional), 2 g do micélio imobilizado e 12 mL do solvente hexano a 37 °C, sendo possível um rendimento de 88 % do óleo de soja em biodiesel.

2.6.4. Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês *Response Surface Methodology*) é um procedimento utilizado para a modelagem e análise de problemas nos quais a variável resposta é influenciada por vários fatores, cujo objetivo é a otimização dessa resposta (BARROS NETO et al., 2010).

Este método consiste em uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas úteis para desenvolvimento, melhora e otimização de processos. Sua aplicação é determinante em planejamentos, desenvolvimento e formulação de novos produtos, além da melhoria dos projetos e produtos existentes. A mais extensiva aplicação da metodologia de superfície de resposta ocorre em situações em que entram muitas variáveis que potencialmente influenciam em alguma medida de desempenho ou na qualidade característica de um produto ou processo. E essa medida de desempenho ou qualidade característica é chamada de resposta (MYERS et al., 2009).

A metodologia de superfície de resposta é constituída de duas etapas: a modelagem e o deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quanto forem necessárias com o objetivo

de atingir a região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem normalmente é realizada ajustando-se modelos simples que podem ser lineares ou quadráticos e as respostas são obtidas a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento, por sua vez, ocorre sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. Sendo assim, os gráficos de superfície de resposta são úteis para a modelagem e análise de problemas nos quais as respostas são influenciadas por muitas variáveis e o objetivo principal é a otimização das respostas (BARROS NETO et al., 2010).

Vicente et al. (2009) utilizaram a metodologia da superfície de resposta para otimizar as variáveis que afetam a síntese do óleo vegetal e do álcool. Como resposta, a conversão do triacilglicerídeo em éster metílico ocorreu após 4 minutos de reação utilizando uma razão molar óleo/álcool 1:6. As variáveis independentes analisadas foram temperatura da reação, variando de 25 a 65 °C, e a concentração do catalisador, contida entre 0,5 e 1,5 %.

Analisando-se a superfície de resposta pôde-se perceber que a temperatura e a concentração de catalisador tiveram um efeito positivo na resposta, sendo o efeito da concentração mais significativo que o da temperatura. A interação entre os fatores foi negativa, fato explicado pelas reações secundárias, como a formação de sabões. Temperaturas altas maiores que 60 °C e concentrações de catalisadores maiores que 1,5 % favorecem a formação de sabões devendo ser evitada. As maiores conversões em ésteres foram obtidas a temperaturas médias (entre 20 e 50 °C) e concentração de catalisador ao redor de 1,3 %.

Pighinelli et al. (2009) avaliaram a influência da temperatura (25, 42,5 e 60 °C) e do teor de umidade dos grãos de girassol (8, 10 e 12 %) no rendimento em óleo bruto obtido pela extração mecânica. Para a faixa de trabalho escolhida a umidade e a interação umidade-temperatura foram significativos afetando, de forma negativa, o rendimento para um nível de confiança de 95 %. O maior rendimento em óleo bruto (65 %) foi para umidade na faixa de 8 a 8,5 % e temperatura entre 47,8 a 60 °C, conforme a Figura 5.

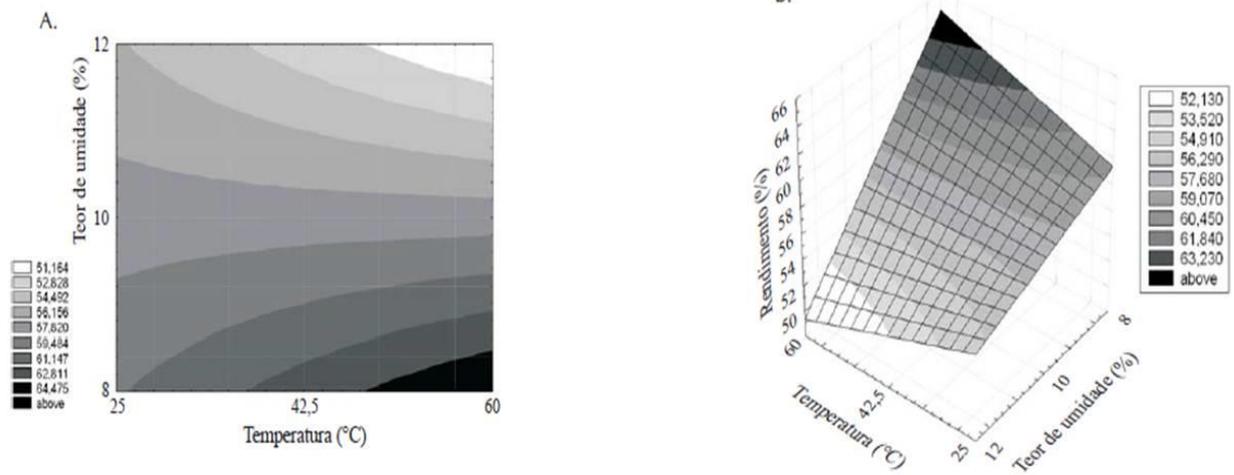


Figura 5. A: Curvas de nível e B: superfície de resposta para a prensagem mecânica contínua dos grãos de girassol.

Fonte: Pighinelli et al., 2009.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Otimizar as condições reacionais por transesterificação via rota etílica para produção de biodiesel de óleo de sementes de graviola.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar, por meio da reação de transesterificação, via catálise básica, ésteres etílicos a partir do óleo de sementes de graviola;
- Avaliar as variáveis independentes, tempo de reação, razão molar óleo/álcool, porcentagem de catalisador e temperatura, que exercem maior influência sobre o rendimento mássico do biodiesel de graviola via rota etílica por meio do planejamento saturado do tipo Plackett-Burman;
- Utilizar o planejamento composto central rotacional para otimizar o processo de produção do biodiesel etílico de graviola por meio das variáveis selecionadas;
- Determinar as condições ideais do processo de síntese do biodiesel etílico de graviola aplicando a metodologia de superfície de respostas;
- Caracterizar o biodiesel de graviola a partir de parâmetros físicos e químicos tais como índices de acidez, saponificação, refração e densidade.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Localização do experimento

Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LQAQ) pertencente à Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.2. Planejamentos experimentais

4.2.1. Seleção das variáveis independentes para otimização da síntese do biodiesel do óleo de sementes de graviola

Foi utilizado um planejamento saturado do tipo Plackett-Burman para seleção das variáveis independentes que influenciam, de forma mais significativa, o processo de síntese do biodiesel a partir do óleo de sementes de graviola. As variáveis selecionadas neste estudo exploratório encontram-se indicadas na Tabela 2.

O planejamento saturado do tipo Plackett-Burman foi composto por 11 variáveis distribuídas em 12 ensaios (Tabela 3), sendo quatro variáveis independentes do sistema: (A) tempo de reação, (B) razão molar óleo/álcool, (C) porcentagem de catalisador e (D) temperatura reacional. As demais sete variáveis, indicadas pelas letras E a K e destacadas em vermelho na Tabela 3, foram consideradas ‘fantasmas’, utilizadas para avaliar a precisão das medidas, já que não tem influência na resposta estudada, mas ajudam a definir a região que contém o ótimo experimental, pois se supõe que interações de altas ordens para $k \geq 3$ não são significativas e, portanto, são erros experimentais nos valores dos efeitos, enquanto que a variável dependente foi o rendimento mássico do biodiesel de graviola.

Tabela 2 - Matriz de planejamento preliminar do tipo Plackett-Burman

<i>VARIÁVEIS</i>	<i>NÍVEIS</i>	
	-1	+1
Tempo de reação (minutos)	30	120
Razão molar óleo/álcool	1:4	1:10
Porcentagem de catalisador (%)	1	3
Temperatura (°C)	30	80

Fonte: Próprio autor

Tabela 3 - Matriz experimental de planejamento saturado do tipo Plackett-Burman.

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis</i>										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
2	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-	+
3	+	-	+	-	+	+	+	+	-	-	-
4	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-
5	-	-	+	+	-	+	-	+	+	+	-
6	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+
7	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	+
8	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+
9	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-
10	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+
11	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Próprio autor.

4.2.2. Planejamento Composto Central Rotacional

Após a execução do planejamento saturado do tipo Plackett-Burman e a identificação das variáveis que influenciaram de forma mais significativa o processo de síntese do biodiesel de

graviola foi executado um planejamento composto central rotacional 2^3 , com vista ao estudo de maximização do processo reacional via análise de superfície de resposta.

No planejamento composto central rotacional 2^3 as variáveis foram selecionadas a partir dos resultados obtidos no planejamento Plackett Burman foram: (A) porcentagem de catalisador, (B) temperatura e (C) razão molar óleo/álcool (Tabela 4), distribuídas em 8 pontos fatoriais (-1 e +1), 6 pontos axiais ($-\alpha$ e $+\alpha$) e 5 pontos centrais (0), totalizando 19 experimentos. O tipo de catalisador empregue foi o hidróxido de potássio (KOH) e o tempo reacional teve duração de 60 minutos.

Tabela 4 - Matriz de Planejamento Composto Central Rotacional 2^3 .

<i>VARIÁVEIS</i>	<i>NÍVEIS</i>				
	$-\alpha$	-	0	+	$+\alpha$
Porcentagem de Catalisador (%)	0,58	0,75	1	1,25	1,42
Temperatura (°C)	33,2	40	50	60	66,8
Razão molar óleo:álcool	1:4,34	1:6	1:8	1:10	1:11,64

Fonte: Próprio autor.

O valor de $\alpha = 1,682$, que particulariza o planejamento composto central, foi escolhido com a finalidade de oferecer ao planejamento a propriedade de rotacionalidade, ou seja, todos os pontos se encontraram equidistantes do ponto central, característica esta que proporciona variâncias idênticas para pontos situados a mesma distância desta região em qualquer direção (BARROS NETO et al., 2010).

4.2.3. Planejamento Box-Behnken

Também foi executado outro planejamento para análise de superfície de resposta baseado em matriz Box-Behnken, com vista ao estudo de maximização do processo reacional. No planejamento do tipo Box-Behnken os níveis das variáveis independentes também foram selecionadas a partir dos resultados obtidos no planejamento Plackett-Burman: (A) porcentagem de catalisador, (B) temperatura e (C) razão molar óleo/álcool (Tabela 5), utilizando para isso 12 pontos fatoriais (-1 e +1) e 5 pontos centrais (0), o que totalizou 17 ensaios. No que condiz a

variável tempo de reação, esta foi estabelecida em 60 minutos e o tipo de catalisador utilizado foi o hidróxido de potássio (KOH).

Tabela 5 - Matriz de planejamento do tipo Box-Behnken - fatorial 2³

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	+1
Porcentagem de catalisador (%)	0,75	1	1,25
Temperatura (°C)	40	50	60
Razão molar óleo:álcool	1:6	1:8	1:10

Fonte: Próprio autor.

4.2.4. Metodologia de superfície de resposta

Os dados experimentais obtidos através da execução dos planejamentos Composto Central Rotacional e Box-Behnken foram analisados por meio da Metodologia de Superfície de Resposta, na tentativa de ajuste a modelos simples (lineares e quadráticos), bem como a otimização do processo, na busca pelo caminho de máxima inclinação do modelo.

4.3. Produção do biodiesel

4.3.1. Obtenção do óleo de sementes de graviola

O biodiesel foi obtido a partir do óleo de sementes de graviola, adquirido através da Borges e Reis Indústria e Comércio de Óleos Naturais LTDA, localizada no município de Bom Jesus do Itabapoana, no Estado do Rio de Janeiro.

A busca por um óleo vegetal obtido a partir das sementes de graviola e oriundo de outra região do País decorreu do fato de no Estado da Paraíba a safra 2013/2014 de graviola ter sido prejudicada em virtude do baixo índice pluviométrico decorrente deste período. O fato foi ainda mais agravado haja vista na Paraíba existir uma escassez de indústrias de processamento de frutos, sendo encontradas fábricas de armazenamento e distribuição de polpas, estas oriundas de Estados circunvizinhos, o que dificultou o acesso às sementes de graviola (resíduo agroindustrial), das quais poderia ser extraído o óleo vegetal para síntese do biodiesel.

4.3.2. Síntese de biodiesel por rota etílica

Durante a condução dos experimentos foram utilizados como catalisador o hidróxido de potássio (KOH), como também foi empregado o álcool etílico absoluto, em quantidades estabelecidas em cada planejamento experimental, assim como 50g do óleo de sementes de graviola em cada ensaio.

Para a preparação do biodiesel, o catalisador inicialmente foi pesado, em uma balança analítica e adicionado em um balão de duas vias ao álcool etílico absoluto, sendo realizada a dissolução do KOH com álcool etílico. A homogeneização da mistura do catalisador (KOH) com o álcool etílico ocorreu no sistema de refluxo, munido de agitação e aquecimento constante, sendo seguida pela formação do etóxido de potássio (ALBUQUERQUE, 2006) (Figura 6A e B).

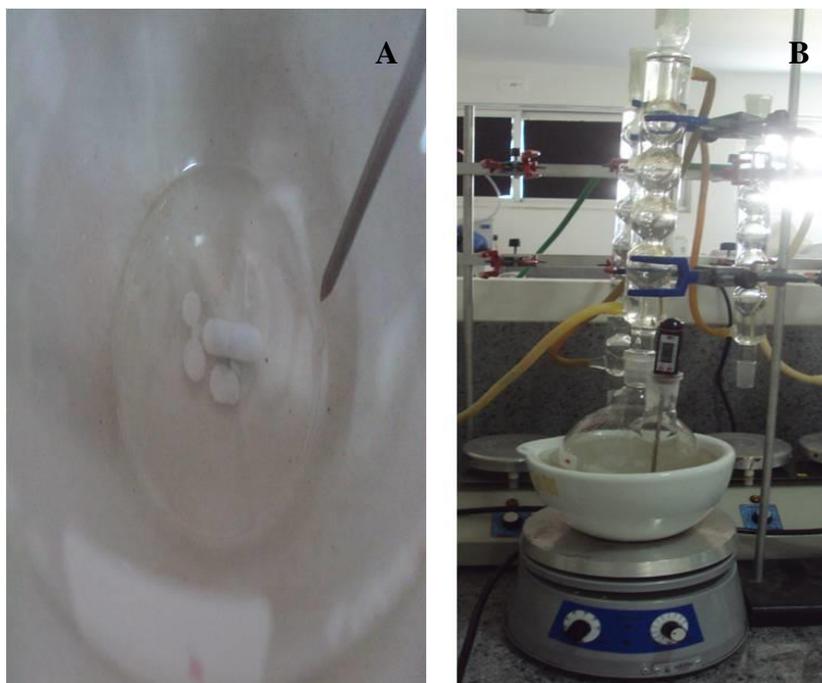


Figura 6. Homogeneização do catalisador hidróxido de potássio (KOH) com o álcool etílico. A: Dissolução do KOH em álcool etílico; B: Sistema de refluxo, munido de agitação e aquecimento.

Fonte: Próprio autor.

Com a formação do etóxido foi adicionado o óleo de sementes de graviola para que ocorresse a reação de transesterificação, ficando a mistura sobre uma placa de agitação magnética com tempo reacional estabelecido em planejamento experimental (ALBUQUERQUE,

2006). A temperatura, variável independente do sistema, estabelecida em planejamento experimental, teve de ser controlada com auxílio de um banho termostático, no qual se encontrou inserido o sistema durante todo o tempo reacional (Figura 7A e B).

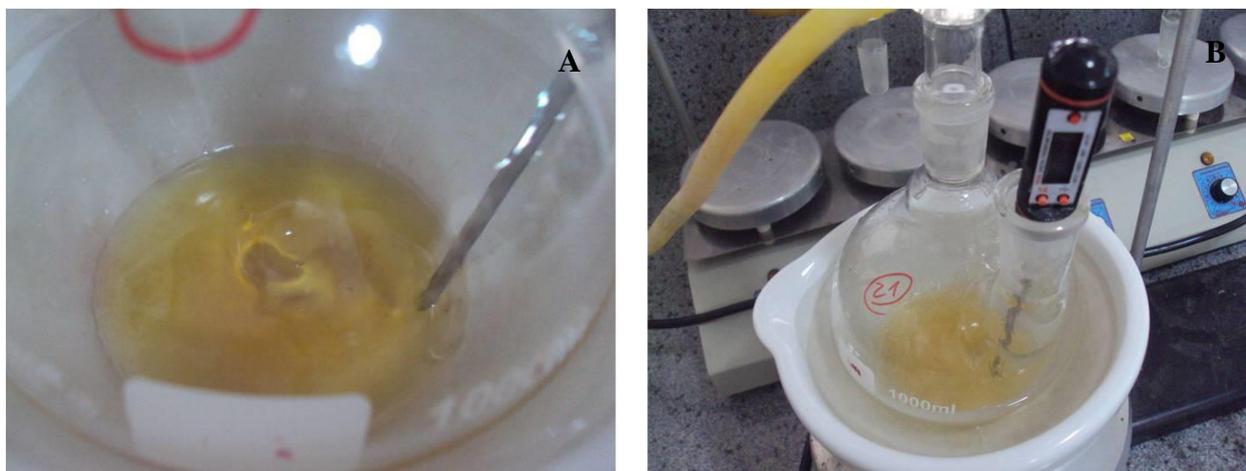


Figura 7. Transesterificação via catálise básica de ésteres etílicos a partir do óleo de sementes de graviola. A: Adição do óleo de sementes de graviola ao etóxido de potássio; B: Controle de temperatura com uso de um banho termostático.

Fonte: Próprio autor.

Após atingir o término do tempo reacional, a mistura foi transferida para um funil de decantação com a finalidade de separar o biodiesel da glicerina formada. Vale aqui destacar que a glicerina formada se encontrou dispersa no meio podendo-se visualizar a inversão de fases no sistema, ou seja, observou-se que a glicerina depositou-se na porção superior do sistema (escura e mais densa), restando na porção inferior (clara e menos densa) o biodiesel de graviola (Figura 8A e B).

Diante de tal resultado, não foi possível a eliminação inicial da glicerina encontrada no sistema por decantação, haja vista a possibilidade de perdas do biodiesel obtido, o que teria influência sobre a busca pela obtenção do ótimo operacional.

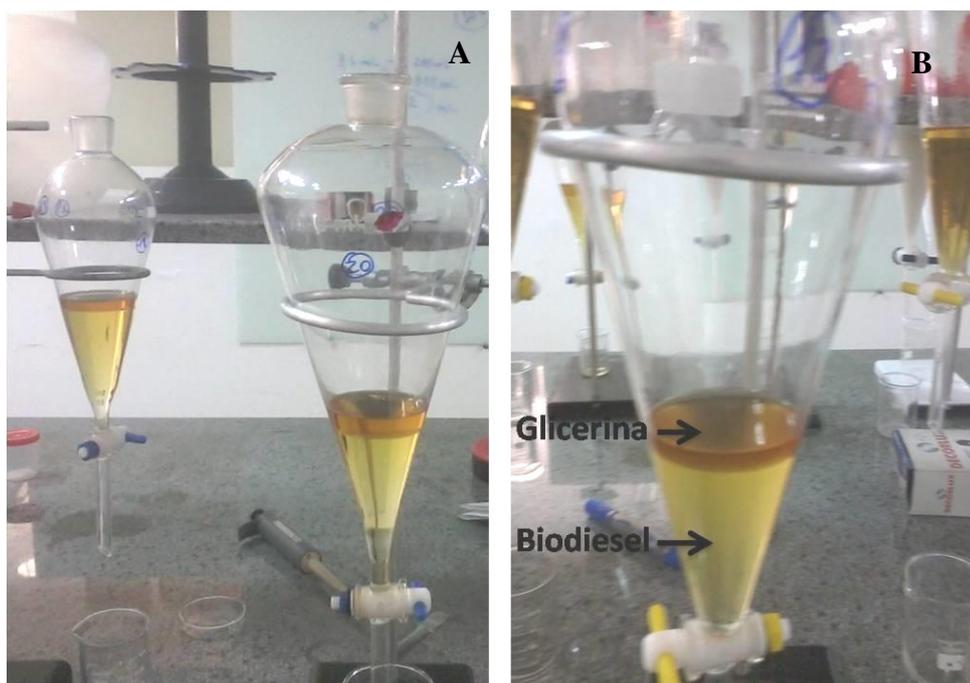


Figura 8. Inversão das fases do sistema (glicerina/biodiesel) em funil de decantação. A: Separação do biodiesel de graviola e da glicerina formada na etapa de transesterificação; B: Deposição da glicerina na porção superior do sistema.

Fonte: Próprio autor.

4.3.3. Purificação do biodiesel

Transcorridas 24 horas de decantação, foi realizada a lavagem de toda a mistura utilizando água deionizada a aproximadamente 100 °C almejando retirar apenas a glicerina dispersa no meio, bem como resquícios de álcool etílico e hidróxido de potássio presentes no sistema. A lavagem foi dita completa quando alcançou pH próximo de 7,0 e no sistema não foram mais encontrados resquícios de glicerina (ALBUQUERQUE, 2006) (Figura 9A e B).

Posteriormente, o biodiesel de graviola foi transferido para um béquer para que fosse secado através do aquecimento em estufa de circulação de ar a 115 °C durante 150 minutos (Figura 10A, B e C). Tal procedimento teve por finalidade eliminar de resquícios de água da lavagem contidos no meio.



Figura 9. Lavagem do biodiesel de graviola. A: Adição de água deionizada a mistura (glicerina/biodiesel); B: Observação da glicerina presente no sistema.

Fonte: Próprio autor.



Figura 10. Tratamento térmico do biodiesel de graviola. A: Transferência de biodiesel (funil de decantação – béquer). B: Secagem do biodiesel de graviola em estufa de circulação de ar. C: Visualização de água presente no biodiesel.

Fonte: Próprio autor.

Após a eliminação dos resquícios de água da lavagem contidos na amostra, o béquer contendo o biodiesel foi retirado da estufa e acondicionado em dessecador durante 30 minutos (ALBUQUERQUE, 2006) (Figura 11A e B). Por fim, determinou-se o rendimento mássico, obtido a partir da quantificação da massa de biodiesel formada no processo reacional, acompanhada do armazenamento da amostra para posterior caracterização física e química (Figura 11C).

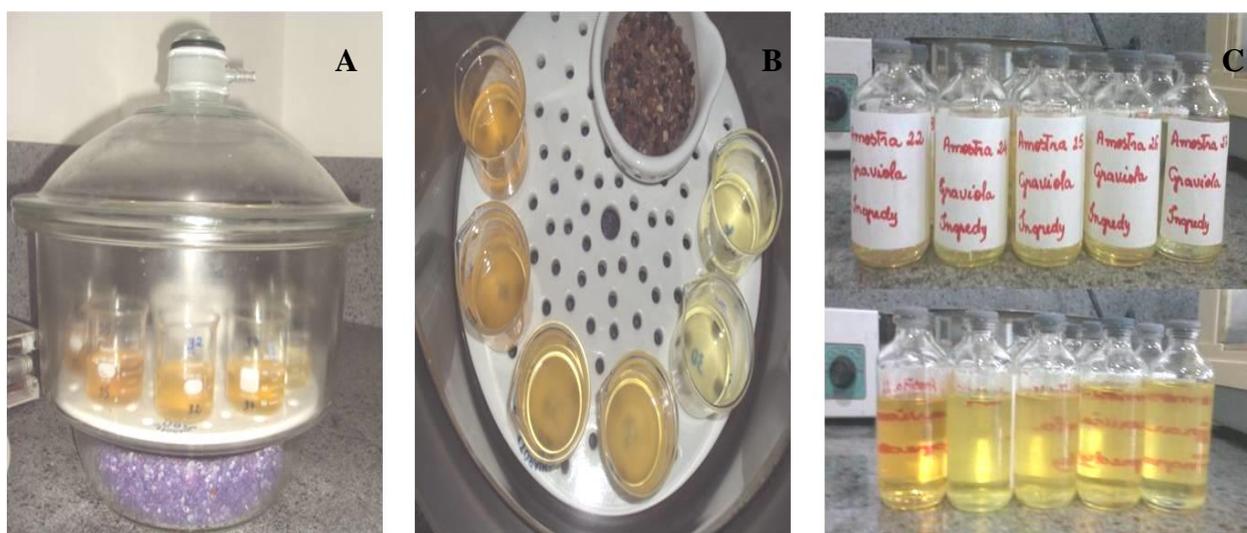


Figura 11. Quantificação da massa de biodiesel de graviola formada no processo reacional. A: Acondicionamento do biodiesel de graviola em dessecador; B: Detalhe interno para amostras de biodiesel de graviola em dessecador; C: Armazenamento do biodiesel de graviola.

Fonte: Próprio autor.

4.4. Caracterização das amostras de biodiesel de óleo de sementes graviola

As amostras de biodiesel de graviola sintetizadas nos planejamentos Plackett-Burman e Box Behnken foram submetidas a caracterizações realizadas de acordo com as Resoluções Nº 07/2008 e 14/2012, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), para os parâmetros índices de acidez, saponificação, refração e densidade, com a finalidade de verificação da qualidade das mesmas. Todo o procedimento de caracterização foi realizado de forma aleatória, a partir de sorteio, sendo as análises das amostras realizadas em duplicata.

4.4.1. Índice de acidez

Para determinação deste parâmetro, inicialmente pesou-se 1 g da amostra de biodiesel do óleo de sementes de graviola em um erlenmeyer de 125 mL e em seguida foi adicionada 12,5 mL da solução de éter/álcool (2:1), previamente neutralizada com hidróxido de sódio (NaOH) a $0,1025 \text{ mol.L}^{-1}$. Após o referido procedimento foram adicionadas à amostra duas gotas de fenolftaleína 1% titulando-se com hidróxido de sódio a $0,1025 \text{ mol.L}^{-1}$ até o ponto de equivalência (Figura 12A, B e C).

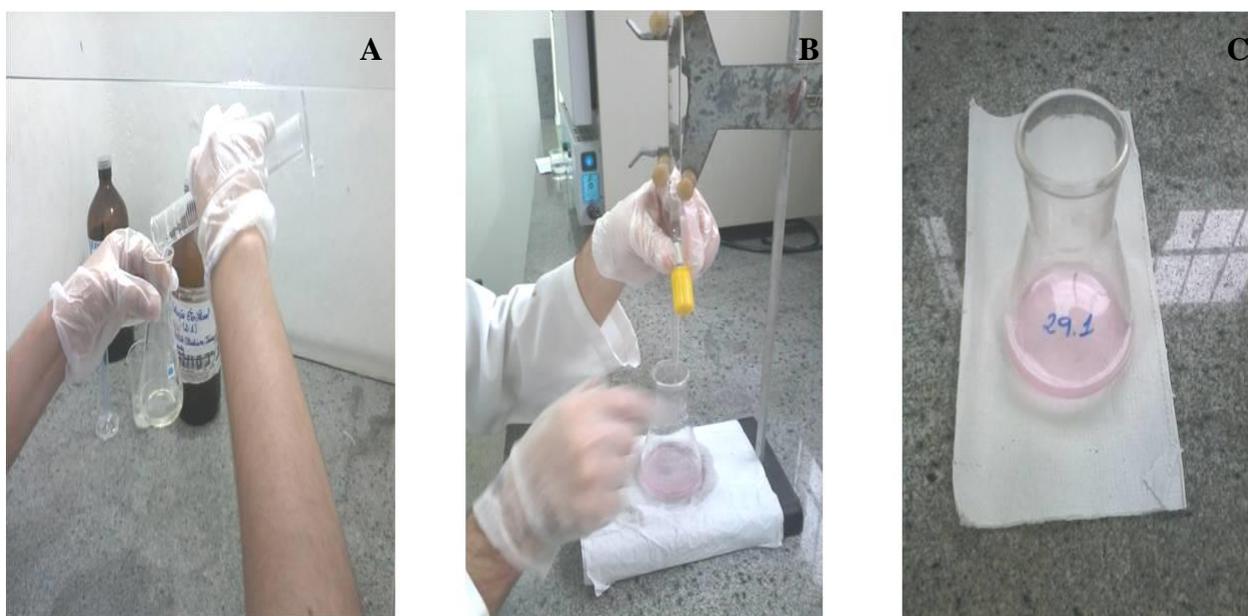


Figura 12. Determinação do índice de acidez do biodiesel de graviola. A: Adição da solução éter/álcool (2:1) ao biodiesel de graviola; B: Titulação da amostra com hidróxido de sódio; C: Ponto de equivalência da amostra.

Fonte: Próprio autor.

Tal metodologia é recomendada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2012), a qual estabelece um limite para o índice de acidez de $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ de biodiesel. Assim, o cálculo do índice de acidez foi realizado pela relação entre a massa em miligramas de hidróxido de potássio consumidos por grama da amostra analisada, conforme a Equação 1:

$$Ia = \frac{V_{NaOH} \times []_{NaOH} \times MM_{KOH}}{m} \quad (1)$$

Onde Ia é o índice de acidez; V é o volume (mL) da solução de NaOH a 0,1025 mol.L⁻¹ gasto na titulação da amostra; [] é a concentração da solução de NaOH a 0,1025 mol.L⁻¹; MM é a massa molar de KOH (56,1 g.mol⁻¹); e m é a massa (g) da amostra.

4.4.2. Índice de saponificação

Para determinação desse índice, primeiramente foi pesado 1 g da amostra de biodiesel de graviola em um balão de fundo chato de 500 mL e, em seguida, adicionou-se 12,5 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Realizado o procedimento, foi utilizado em sistema de refluxo, com aquecimento adaptando-se o balão de fundo chato, durante 30 minutos de aquecimento a 70 °C. Posteriormente foram adicionadas duas gotas de fenolftaleína a 1 % e titulou-se a quente com ácido clorídrico a 0,5003 mol.L⁻¹ até o ponto de equivalência (Figura 13A, B e C).

Tal procedimento foi adotado segundo metodologia recomendada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2008), a qual não estabelece um limite para o índice de saponificação, indicando apenas que o analista realize a sua anotação.

Desta maneira, o índice de saponificação foi calculado a partir da equação 2 como sendo a relação entre a massa em miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de um grama da amostra:

$$IS = \frac{V_{HCl} \times []_{HCl} \times MM_{KOH}}{m} \quad (2)$$

Onde: IS é o índice de saponificação; V é o volume (mL) do ácido clorídrico (HCl) 0,5003 mol.L⁻¹ gasto na titulação da amostra; [] é a concentração da solução de HCl a 0,5003 mol.L⁻¹; MM é a massa molar do hidróxido de potássio (56,1 g.mol⁻¹); e m é a massa (g) da amostra.

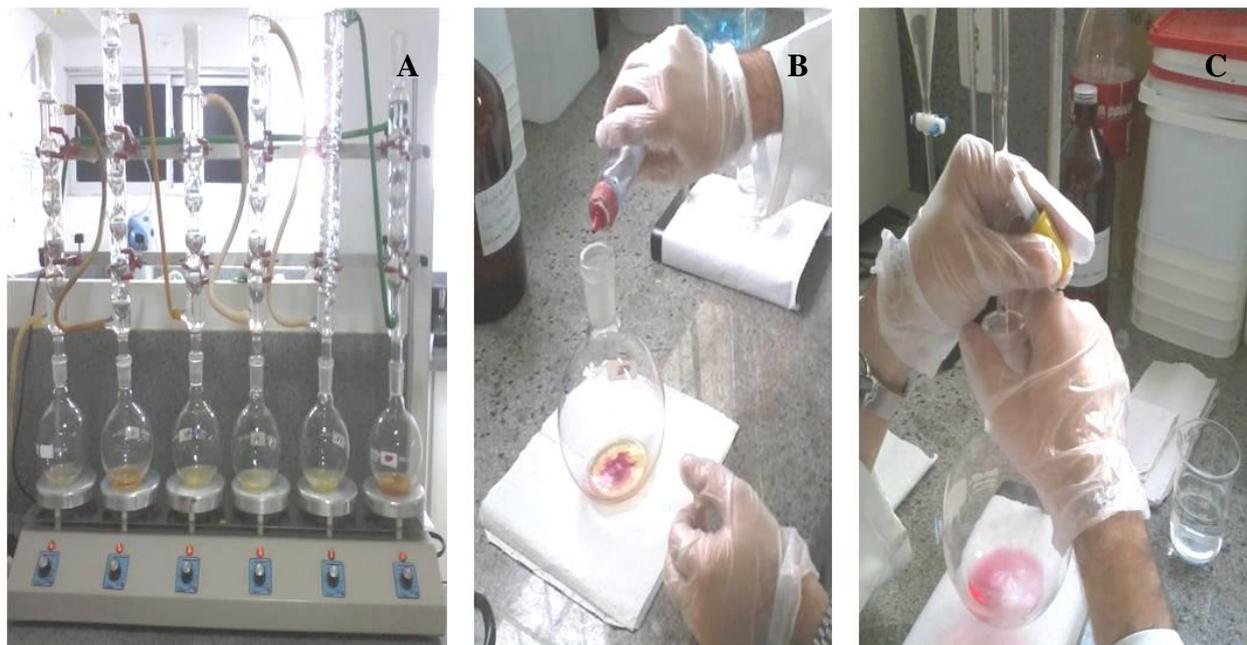


Figura 13. Determinação do índice de saponificação do biodiesel de graviola. A: Aquecimento de solução alcoólica de KOH a 4 % adicionada ao biodiesel de graviola sob sistema de refluxo e temperatura controlada; B: Adição de fenolftaleína a 1 % à amostra; C: Titulação a quente com ácido clorídrico e ponto de equivalência da amostra.

Fonte: Próprio autor.

4.4.3. Densidade

Este parâmetro foi determinado utilizando o densímetro digital Mettler Toledo, Densito 30PX a 25 °C (Figura 14A, B e C), segundo metodologia recomendada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2008), a qual estabelece um limite de 850-900 kg.m⁻³.

4.4.4. Índice de refração

A determinação desse índice, conforme Damodaram et al. (2008), foi realizada utilizando o refratômetro de ABBE, com a correção a 20 °C (Figura 15A e B).

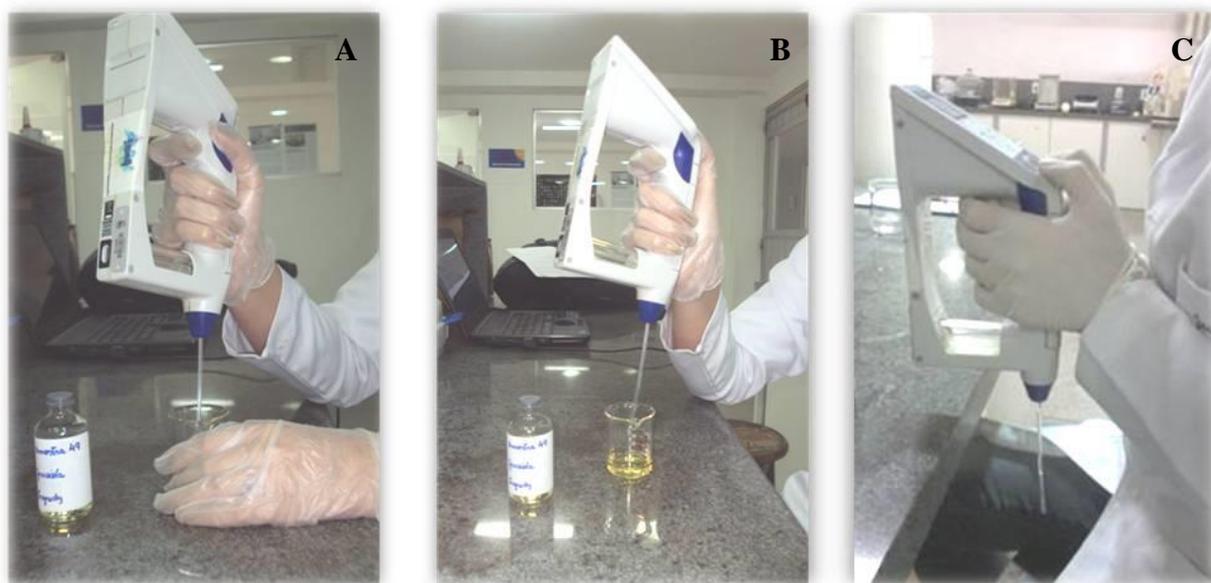


Figura 14. Determinação da densidade do biodiesel de graviola. A e B: Coleta da amostra utilizando densímetro digital; C: Observação da densidade no equipamento.

Fonte: Próprio autor

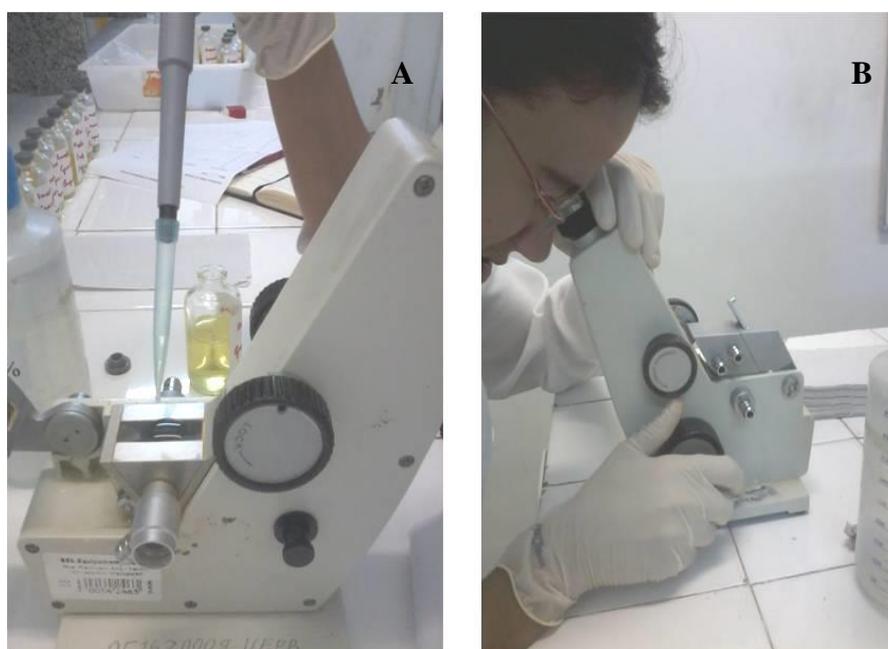


Figura 15. Determinação do índice de refração do biodiesel de graviola. A: Adição da amostra de biodiesel de graviola ao refratômetro; B: Visualização da refração no equipamento.

Fonte: Próprio autor.

4.5. Cálculo do rendimento mássico

O rendimento mássico (R) foi calculado por meio da equação 3:

$$R = \frac{M_b}{M_o} \times 100\% \quad (3)$$

Tal rendimento baseou-se na razão entre a massa do produto final (biodiesel transesterificado) (M_b) e a massa do óleo de sementes de graviola (M_o).

4.6. Análise estatística

Com base nos resultados obtidos, através da execução dos planejamentos Plackett-Burman, Composto Central Rotacional e Box-Behnken foi realizada a análise da influência das variáveis em função do rendimento mássico e da qualidade do biodiesel. Destarte, foram determinados os parâmetros que apresentaram influência estatística significativa a 95 % de confiança por meio do Diagrama de Pareto, ferramenta que permite uma visualização e identificação dos efeitos significativos, permitindo a concentração de esforços sobre os mesmos. Além disso, as matrizes de dados codificadas e os cálculos matemáticos para representação dos dados experimentais foram construídos utilizando o programa STATISTICA 9.0 (StatSoft, 2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 6 é possível observar a comparação entre as principais culturas oleaginosas empregues na síntese de biocombustíveis no Brasil e o óleo extraído de sementes de graviola. Estas últimas possuem baixo teor de óleo (10%) e rendimento em toneladas por hectare desconhecido, o que revela uma superficial desvantagem em relação a outras culturas oleaginosas já implantadas no processo de produção do biodiesel no Brasil. Contudo, esta aparente desvantagem é suprimida quando se considera que estas sementes se tratam de resíduos agroindustriais que atualmente desencadeiam inúmeros problemas ambientais decorrentes do descarte inadequado dos resíduos dos frutos e não servem de fonte de divisas para a indústria alimentícia. Desta maneira, como a quantidade de resíduos pode chegar a toneladas, o óleo que pode ser extraído das sementes de graviola, que atualmente é utilizado de maneira bastante sutil pela indústria farmacêutica, se mostra como fonte de matéria prima para síntese do biodiesel, garantindo um custo competitivo para sua produção.

Tabela 6 - Principais culturas oleaginosas empregadas na síntese de biocombustíveis no Brasil, incluindo a graviola.

<i>Espécie</i>	<i>Nome Científico</i>	<i>Origem do óleo</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Teor de óleo (%)</i>	<i>Rendimento (t óleo h⁻¹)</i>	<i>Referência</i>
Graviola	<i>Annona muricata</i> L.	Semente	Resíduo agroindustrial	10	Desconhecido	Cerón et al. (2012); Navaratne e Subasinghe (2014).
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i> L.	Grão	Indústria alimentícia e bioenergética	15	0,1 - 0,2	Beltrão (2006); Alencar (2008).
Amendoim	<i>Arachis hypogaea</i> L.	Grão	Indústria farmacêutica, alimentícia e cosmética	43 - 50	0,6 - 0,8	Milani et al. (2008); Santos et al. (2010).
Canola	<i>Brassica napus</i> L.	Grão	Ração animal, Indústria alimentícia e bioenergética	40 - 46	0,5 - 0,9	Tomm (1999); (2006).
Girassol	<i>Helianthus annuus</i> L.	Grão	Ração animal, Indústria alimentícia e bioenergética	38 - 48	0,5 - 1,9	Sluszz e Machado (2006); Porto et al. (2007).
Soja	<i>Glycine max</i> L. Merr.	Grão	Indústria alimentícia e bioenergética	18	0,2 - 0,4	Pinto et al. (2005); Peluzio et al. (2012).
Mamona	<i>Ricinus communis</i> L.	Grão	Indústria oleoquímica	40 - 50	0,5 - 0,9	Côrrea et al. (2006); EMBRAPA (2014).
Pinhão manso	<i>Jatropha curcas</i> L.	Grão	Indústria oleoquímica	33 - 38	0,1 - 0,2	Purcino e Drumond (1986); Carnielli (2003).

5.1. Planejamentos experimentais

O planejamento experimental baseado nos fundamentos estatísticos é, sem dúvida, uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento da formulação de produtos dentro das especificações desejadas ou simplesmente para avaliar os efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas (BARROS NETO et al., 2010).

Para atingir esses objetivos, várias estratégias podem ser utilizadas. Os planejamentos fatoriais fracionados ou os de Plackett-Burman são excelentes para uma triagem prévia das variáveis e seleção daquelas que devem ser consideradas até se chegar aos planejamentos que avaliem a superfície de resposta como, por exemplo, Composto Central Rotacional e Box Behnken.

Para processos reais onde muitas variáveis estão envolvidas e quando as condições ótimas estão distantes é praticamente impossível atingir o objetivo através de um único planejamento experimental, por isso a estratégia sequencial de planejamentos é a melhor escolha (MONTGOMERY, 2004).

Diante dos pressupostos supracitados, neste trabalho foi realizada uma sequência de planejamentos experimentais com vista a uma avaliação prévia das variáveis independentes que tiveram seus efeitos significativos sobre a resposta estudada, seguida do estudo de maximização do processo reacional de síntese de biodiesel de graviola.

5.2. Planejamento saturado do tipo Plackett-Burman

Foi elaborado um planejamento experimental do tipo Plackett-Burman, com a execução dos experimentos conduzida em ordem aleatória, por meio de sorteio. A planilha de planejamento nos níveis escolhidos, com os valores obtidos por meio da relação mássica entre o biodiesel e o óleo de sementes de graviola, encontra-se representada na Tabela 7.

Tabela 7 - Planilha de planejamento Plackett-Burman com resultados das medidas de relação mássica de biodiesel por óleo de sementes de graviola.

<i>Ensaio</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>Rendimento (%)</i>
1	120(+)	1:10(+)	1%(-)	80°C(+)	+	+	-	-	-	+	-	88,51
2	30 (-)	1:10(+)	3%(+)	80°C(+)	-	+	+	-	-	-	+	46,90
3	120(+)	1:4 (-)	3%(+)	30°C(-)	+	+	+	+	-	-	-	36,89
4	30 (-)	1:10(+)	1%(-)	80°C(+)	+	-	+	+	+	-	-	88,42
5	30 (-)	1:4 (-)	3%(+)	80°C(+)	-	+	-	+	+	+	-	58,35
6	30 (-)	1:4 (-)	1%(-)	30°C(-)	+	+	+	-	+	+	+	86,40
7	120(+)	1:4 (-)	1%(-)	80°C(+)	-	-	+	+	-	+	+	87,05
8	120(+)	1:10(+)	1%(-)	30°C(-)	-	+	-	+	+	-	+	93,40
9	120(+)	1:10(+)	3%(+)	30°C(-)	-	-	+	-	+	+	-	60,68
10	30 (-)	1:10(+)	3%(+)	30°C(-)	+	-	-	+	-	+	+	69,40
11	120(+)	1:4 (-)	3%(+)	80°C(+)	+	-	-	-	+	-	+	61,18
12	30 (-)	1:4 (-)	1%(-)	30°C(-)	-	-	-	-	-	-	-	86,65

Fonte: Próprio autor

Observa-se que o maior rendimento em massa foi obtido quando a reação teve duração de 120 minutos e se empregou uma razão molar óleo/álcool de 1:10, porcentagem de catalisador de 1% e temperatura de 30 °C, enquanto que o menor rendimento foi observado quando se utilizou uma razão óleo/álcool de 1:4, porcentagem de catalisador de 3%, temperatura de 30 °C e a reação teve duração de 120 minutos.

O fato de a conversão do óleo de sementes de graviola a ésteres etílicos, na maioria dos experimentos, não ultrapassar 90% (exceto no ensaio 8) pode ser atribuído às condições técnicas da análise que não permitiram que os ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis pudessem reagir com as moléculas de álcool etílico.

Para aumentar o rendimento de alquil ésteres, os óleos vegetais a serem transesterificados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres, pois esses durante o processo de transesterificação podem reagir com o catalisador alcalino formando produtos saponificados, o

que diminui a eficiência de conversão (KNOTHE, 2009). Situação esta encontrada no óleo de sementes de graviola, o qual conforme Cerón et al. (2012) e Navaratne e Subasinghe (2014), possui 11,53% de sua composição química formada por ácidos graxos livres.

Com os resultados explanados na Tabela 7 e utilizando o software Statistica 9.0 foi possível obter os valores dos efeitos de cada parâmetro sobre o rendimento. Dessa maneira, foi realizada a análise da influência dos parâmetros em função da variável dependente, o rendimento mássico do biodiesel de graviola partindo de 50 g de óleo. Para tal finalidade foi necessário determinar quais variáveis foram estatisticamente significativas, o pode ser visualizado por meio do Diagrama de Pareto (Figura 16).

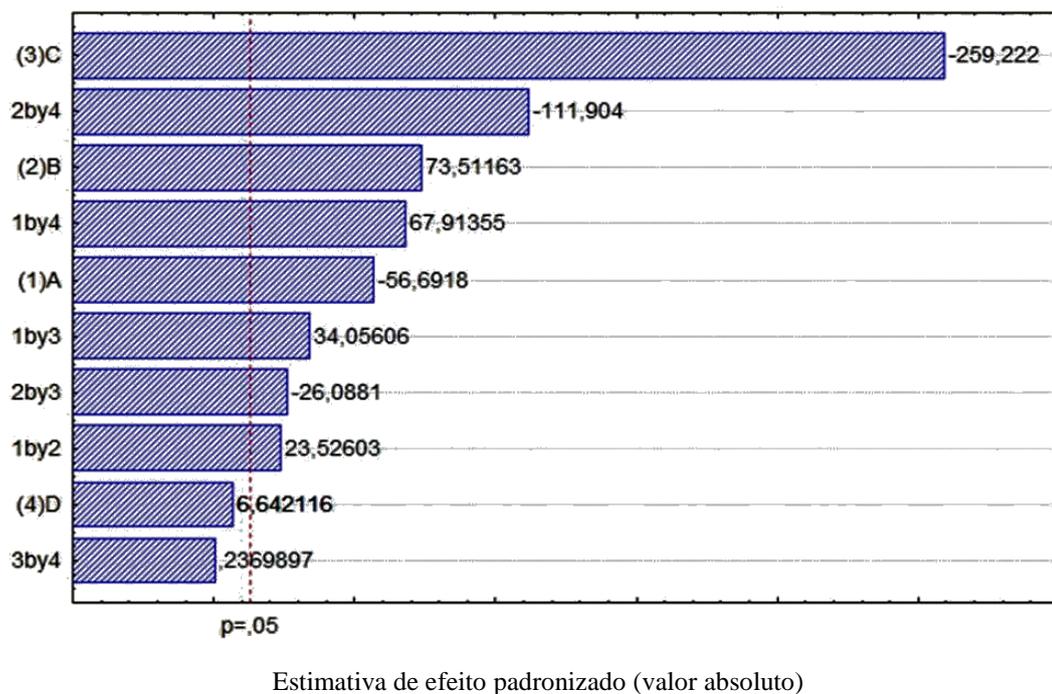


Figura 16. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de graviola (Planejamento Plackett-Burman).

Fonte: Próprio autor.

O diagrama de Pareto está associado aos efeitos de cada variável individualmente e suas interações, duas a duas, no qual o efeito é significativo no rendimento mássico se a barra alcançar uma posição à direita da linha vermelha, onde o nível de significância é de 95% (MOTHÉ et al., 2005). Esse gráfico foi usado para mostrar os efeitos das variáveis estudadas

(tempo de reação, razão molar óleo/álcool, porcentagem de catalisador e temperatura) e suas interações no rendimento em massa de biodiesel.

Dessa maneira, observa-se na Figura 16 que a porcentagem de catalisador (C) foi a variável que mais interferiu no rendimento. Como a variável possui resposta com sinal negativo, é possível obter um rendimento maior quando a mesma está no nível (-), isto é, quando a quantidade de KOH foi de 1,0%. Depois da porcentagem de catalisador, a interação da razão molar com a temperatura foi a que mais exerceu influência sobre o rendimento, superando os efeitos do tempo (A) e da razão molar (B) individualmente. Considerando as quatro variáveis, o tempo de reação (A) foi o que menos afetou o rendimento, enquanto que a temperatura (D) não foi estatisticamente significativa.

A razão molar estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1 (três mols de álcool para um mol de óleo), porém, um amplo excesso de álcool, usualmente 6:1 ou 10:1, é utilizado para deslocar o equilíbrio químico a fim de maximizar a produção de ésteres graxos (CORDEIRO et al., 2011).

A alcoólise em meio alcalino é muito sensível à presença de ácidos graxos livres, que como anteriormente mencionado reagem com a base utilizada como catalisador, levando a formação de sabões que inibem a alcoólise ou diminuem o rendimento do processo. Outro parâmetro relevante é a temperatura e a presença de água no meio de reação. Em tese, o aumento da temperatura deveria favorecer a cinética de reação, entretanto, o processo leva a maiores rendimentos em temperaturas brandas, como 30 ou 40 °C, conforme observado na Tabela 7. Uma possível explicação para isto é que o aumento da temperatura não só favorece a cinética da reação desejada como também a de reações concorrentes, como a hidrólise (ZAGONEL e RAMOS, 2001).

Em seguida a observação do diagrama de Pareto foi utilizada a análise de variância (ANOVA), Tabela 8, para a ratificação do mesmo, considerando-se apenas as variáveis significativas a 95% de confiança, destacadas em vermelho.

De acordo com os dados da ANOVA (Tabela 8) foi possível identificar que a interação entre a porcentagem de catalisador e a temperatura não foi estatisticamente significativa, isto porque a porcentagem de catalisador é tão significativa que a influência de uma variável não significativa (temperatura) não importou em variação significativa do efeito. Percebe-se ainda que as interações entre tempo reacional e temperatura e também entre razão molar óleo/álcool e temperatura são mais significativas em relação às próprias variáveis individualmente. Contudo, ressalta-se que a identificação da influência das interações só foi possível em decorrência das

sete variáveis ‘fantasmas’ utilizadas para avaliar a precisão das medidas. Observa-se ainda que o modelo é adequado para análise, haja vista o erro puro não ser estatisticamente significativo.

Tabela 8 - Análise de Variância – Planejamento Plackett Burman.

<i>Fatores</i>	<i>Soma</i> <i>quadrática</i>	<i>Grau de</i> <i>liberdade</i>	<i>Média</i> <i>quadrática</i>	<i>Fcal</i>	<i>P</i>
Tempo reacional (minutos)	100,44	1	100,44	3213,96	0,01
Razão molar óleo/álcool	168,87	1	168,87	5403,96	0,00
Catalisador (%)	2099,87	1	2099,87	67195,97	0,00
Temperatura (°C)	1,38	1	1,38	44,12	0,09
Interação Tempo Razão	17,30	1	17,30	553,47	0,02
Interação Tempo Catalisador	36,24	1	36,24	1159,81	0,01
Interação Tempo Temperatura	144,13	1	144,13	4612,25	0,00
Interação Razão Catalisador	21,27	1	21,27	680,59	0,02
Interação Razão Temperatura	391,33	1	391,33	12522,50	0,00
Interação Catalisador Temperatura	0,002	1	0,002	0,06	0,85
Erro puro	0,031	1	0,031		
Soma total	3949,66	11			

Fonte: Próprio autor.

Em termos práticos, pode-se dizer que o modelo possui boa qualidade haja vista a regressão ter sido significativa, ao passo que a falta de ajuste não foi significativa. Isto equivale a dizer que a maior parte da variação total das observações em torno da média foi descrita pela equação de regressão e o restante encontrou-se nos resíduos. Da variação que ficou com os resíduos a maior parte permaneceu com o erro puro, que é o erro experimental, e não com a falta de ajuste, que está diretamente relacionada com o modelo.

Assim, os resultados expostos na Tabela 8 corroboraram os observados na Figura 16. Desta maneira foram selecionadas as variáveis que apresentaram o maior efeito no meio reacional: (C) porcentagem de catalisador (-259,222) e (B) razão molar óleo:álcool (73,51163). Em adequação, durante o processo de transesterificação, foi definido o tempo reacional de 60 minutos, enquanto que a temperatura teve seus valores contidos na faixa entre 40 e 60 °C, isto

por que esta variável de maneira isolada não foi estatisticamente significativa no planejamento Plackett-Burman. Contudo, sua interação com o tempo reacional e com a razão molar óleo/álcool teve influência sobre o rendimento mássico do biodiesel de graviola.

5.3. Caracterização física e química do biodiesel de graviola (Planejamento do tipo Plackett-Burman)

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Além disso, devem ser monitoradas possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO et al., 2009).

Em vista da mencionada relevância no padrão de qualidade do biodiesel, algumas propriedades físicas e químicas foram determinadas, em duplicata, no biodiesel de graviola incluindo os índices de acidez, saponificação e refração, assim como a densidade, dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise física e química do biodiesel de graviola – Planejamento Plackett-Burman.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>Unidade</i>	<i>Referência</i>	<i>Biodiesel (graviola)</i>
Índice de acidez	(mg KOH.g ⁻¹)	0,5 *	1,2 ± 0,3
Índice de saponificação	(mg KOH.g ⁻¹)	Anotar **	89,02 ± 22,75
Densidade	(kg.m ⁻³)	850-900 **	902 ± 13,2
Índice de refração	-	1,43-1,47 ***	1,46 ± 0,006

Fonte: * Resolução ANP n° 14/2012; ** Resolução ANP n° 07/2008; *** DAMODARAM et al., 2008.

5.3.1. Índice de acidez

O índice de acidez é um valor qualitativo do biodiesel. O monitoramento da acidez deste biocombustível é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (LÔBO et al., 2009).

O índice de acidez foi determinado nas doze amostras de biodiesel de graviola sintetizadas na execução do planejamento Plackett-Burman, sendo quantificado em $1,2 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ de biodiesel (Tabela 9), valor acima do recomendado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2012), a qual estabelece um limite de $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$.

Conforme relatam Ferrari e Sacabio (2005), Albuquerque (2006), Lôbo et al. (2009) e Suarez et al. (2009), a reação de transesterificação é influenciada diretamente pela qualidade da matéria prima, sendo o ideal utilizar óleos com acidez inferior a 2 mg KOH.g^{-1} de óleo, pois para valores acima desse limite há a possibilidade de formação de produtos indesejáveis, influenciando diretamente sobre a qualidade final do biodiesel. A umidade presente na matéria prima também favorece a reação de hidrólise, a qual quebra as ligações do éster, ocorrendo à formação de ácidos graxos livres e aumento da acidez (DOURADO, 2000).

Apesar da problemática em torno do alto índice de acidez do biodiesel de graviola, este pode ser corrigido através do emprego de um pré-tratamento da matéria prima (óleo vegetal) a ser utilizado na síntese do biodiesel, bem como através das blendas em diesel de petróleo, a qual se encontra atualmente em 7% de biodiesel e 93% de diesel de petróleo (B7), através da Medida Provisória N° 647 de 28 de abril de 2014.

5.3.2. Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado nas doze amostras de biodiesel de graviola sintetizadas do planejamento Plackett-Burman obtendo-se o valor de $89,02 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ de biodiesel (Tabela 9), atendendo a normativa da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2008) que recomenda apenas a anotação do valor.

Altos índices de saponificação implicam em dois problemas químicos: esta reação consome a base utilizada na catálise da transesterificação do óleo vegetal com álcool de cadeia curta, fazendo com que a presença de sabão na mistura reacional estabilize a emulsão biodiesel/glicerol, bem como desencadeia danos no motor devido à formação de depósitos e corrosão (PINTO et al., 2005).

5.3.3. Densidade

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular de seus componentes. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior a

densidade deste biocombustível. No entanto, este valor decresce quanto maior é o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também pode influenciar na densidade do biodiesel, a exemplo, do álcool ou de substâncias adulterantes (LÔBO et al., 2009).

Para o biodiesel de graviola a densidade foi verificada nas doze amostras sintetizadas na execução do planejamento Plackett-Burman, sendo quantificado em 902 kg.m^{-3} (Tabela 9), valor muito próximo ao recomendado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, que é de 850 a 900 kg.m^{-3} (BRASIL - ANP, 2008).

A densidade do combustível afeta diretamente o motor e a emissão de gases, pois um combustível de alta densidade pode gerar fumaça e grande liberação de material particulado (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Tal fato provém dos sistemas de injeção de diesel/biodiesel que medem o combustível em volume. Então, se houver grande variação na densidade a potência do motor fica comprometida devido a diferenças na massa de combustível injetado (BAHADUR et al., 1995).

5.3.4 Índice de refração

O índice de refração refere-se à relação entre a velocidade da luz no ar e no meio constituído pela substância em exame, ou seja, é a relação entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração, o qual aumenta com o aumento do comprimento da cadeia e também com a insaturação e por ele se relaciona com o índice de iodo que permite conhecer o grau de insaturação das moléculas (BRASIL - IAL, 2008).

Tal parâmetro foi determinado nas amostras de biodiesel de graviola sintetizadas no planejamento Plackett-Burman, sendo mensurado o valor de 1,46 (Tabela 9), ou seja, de acordo com o preconizado por Damodaram et al. (2008), que estabelecem um limite de 1,43-1,47 de índice de refração para os óleos vegetais de forma geral. Vale salientar que o índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites.

5.4. Planejamento Composto Central Rotacional 2^3

Baseado nas variáveis independentes identificadas no planejamento Plackett-Burman e que influenciaram de forma mais significativa o processo de síntese do biodiesel de graviola foi executado um planejamento composto central rotacional 2^3 com vista ao estudo de maximização do processo reacional. A planilha de planejamento nos níveis escolhidos, com os valores obtidos

por meio da relação mássica entre o biodiesel e o óleo de sementes de graviola, encontra-se apresentada na Tabela 10.

Tabela 10. Planilha de planejamento Composto Central Rotacional 2^3 com resultados das medidas de relação mássica de biodiesel por óleo de sementes de graviola.

<i>COMBINAÇÕES</i>				
<i>Ensaio</i>	<i>Porcentagem de Catalisador (A) (%)</i>	<i>Temperatura (B) (°C)</i>	<i>Razão Molar óleo/álcool (C)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
1	0,75(-)	40,0(-)	1:6,00(-)	86,55
2	0,75(-)	40,0(-)	1:10,00(+)	87,73
3	0,75(-)	60,0(+)	1:6,00(-)	80,08
4	0,75(-)	60,0(+)	1:10,00(+)	83,12
5	1,25(+)	40,0(-)	1:6,00(-)	89,31
6	1,25 (+)	40,0(-)	1:10,00(+)	90,83
7	1,25 (+)	60,0(+)	1:6,00(-)	87,11
8	1,25 (+)	60,0(+)	1:10,00(+)	89,92
9	0,58(- α)	50,0(0)	1:8,00(0)	80,10
10	1,42(+ α)	50,0(0)	1:8,00(0)	85,28
11	1,00 (0)	33,2 (- α)	1:8,00 (0)	87,55
12	1,00 (0)	66,8 (+ α)	1:8,00 (0)	93,20
13	1,00 (0)	50,0 (0)	1:4,34 (- α)	89,41
14	1,00 (0)	50,0 (0)	1:11,64 (+ α)	93,75
15	1,00 (0)	50,0 (0)	1:8,00 (0)	91,19
16	1,00(0)	50,0 (0)	1:8,00 (0)	91,40
17	1,00 (0)	50,0 (0)	1:8,00 (0)	91,47
18	1,00 (0)	50,0 (0)	1:8,00 (0)	92,50
19	1,00 (0)	50,0 (0)	1:8,00 (0)	91,29

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o maior rendimento em massa foi obtido no experimento 14, seguido dos experimentos 12 e 18, que tiveram valores próximos ao máximo. Constata-se ainda que a média

do rendimento mássico do biodiesel de graviola obtido no planejamento composto central rotacional (91,62 %) foi superior à obtida no planejamento saturado Plackett-Burman (71,99 %).

Com base nos resultados de rendimento mássico, Tabela 10, foi possível avaliar o efeito das variáveis independentes (porcentagem de catalisador, temperatura e razão molar óleo/álcool), através da análise estatística do teste t-Student para um nível de confiança de 95%. Para os efeitos principais, interações e erro padrão os valores foram calculados em função do rendimento mássico para o biodiesel de graviola, Figura 17.

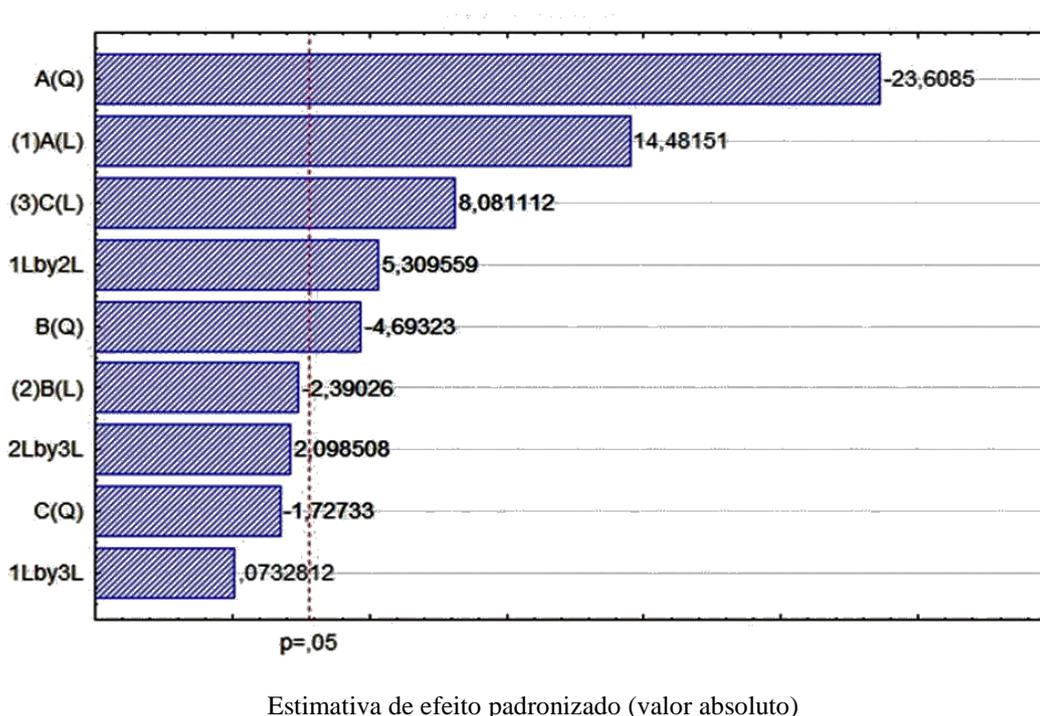


Figura 17. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de graviola (Planejamento Composto Central Rotacional 2³).

Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Figura 17 que a porcentagem de catalisador (linear e quadrática) foi significativa para um nível de confiança de 95 %. Entretanto, verifica-se que a sua influência foi negativa para o modelo quadrático (-23,60), indicando que com a redução da quantidade de catalisador desencadeará uma elevação no rendimento mássico, enquanto que, a referida variável em seu modelo linear, mostrou um efeito positivo (14,48), indicando que a sua elevação poderá influenciar de forma positiva no rendimento mássico do biodiesel de graviola.

A catálise alcalina, situação pertinente ao estudo, é muito rápida, gerando bons rendimentos, em geral superiores a 90 %, em relação à quantidade de óleo utilizada. No entanto, os catalisadores básicos são muito sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres, os quais, mesmo em teores reduzidos, afetam o rendimento da reação, pois consomem o catalisador formando géis e sabões (VIANA, 2006).

Sendo assim, a diminuição no rendimento pela adição de maior quantidade de catalisador é provocada por reações de saponificação que é favorecida por quantidades elevadas de catalisador alcalino. Moura (2010) afirma que concentrações maiores que 1,0 % favorecem a formação de emulsões e dificultam o processo de separação dos ésteres, o que provoca uma redução no rendimento do produto final.

No que condiz a variável razão molar óleo/álcool, observa-se seu efeito positivo (8,08), fato que indica que o aumento da quantidade de álcool em relação à de óleo a ser transesterificado promove o aumento do rendimento da conversão de ésteres durante a reação de transesterificação.

A quantidade de álcool é um fator que influencia diretamente no rendimento da reação. Apesar da relação estequiométrica de 1:3, um mol de triglicérido para três mols de álcool, se faz necessária a utilização de álcool em excesso, devido ao fato da reação de transesterificação ter um caráter reversível. Todavia, o excesso de álcool também favorece a solubilidade da glicerina, dificultando o processo de separação da mesma. Destarte, com a presença da glicerina no meio reacional há uma tendência de deslocamento da reação para o sentido dos reagentes, reduzindo a conversão de óleo em biodiesel (MEHER et al., 2004).

Observa-se ainda o efeito negativo da variável temperatura na síntese reacional (-4,69) o qual indica que sua diminuição desencadeará um aumento do rendimento mássico do biodiesel de graviola. De acordo com Levenspiel (2007), o aumento da temperatura apresenta-se como favorável ao aumento da conversão de uma reação, uma vez que a constante da reação e sua velocidade aumentam com o acréscimo da temperatura. Contudo, destaca-se que o aumento da temperatura favorece a conversão da reação até determinado ponto, a partir do qual a conversão decresce. Isto acontece por que o etanol próximo do ponto de ebulição aumenta o choque entre as moléculas, fato este que favorece a conversão dos reagentes. Entretanto, quando a temperatura do sistema está muito acima do ponto de ebulição o etanol em excesso passa ao estado gasoso, o que ocasiona perda de reagente na fase líquida e diminuição da conversão (perda de álcool por vaporização) (MORAIS et al., 2013).

Com base nos resultados de rendimento mássico do biodiesel de graviola (Tabela 10) foi utilizada a análise de variância (ANOVA), com vista à discriminação da variância dos dados,

sendo uma parte das causas desta variabilidade atribuída às variáveis independentes (controladas pelo experimentalista) e outra a uma porção residual desconhecida e aleatória, conforme a Tabela 11. Tal análise foi realizada com vista à confirmação do diagrama de Pareto, considerando-se apenas as variáveis significativas a 95 % de confiança, destacadas em vermelho.

Tabela 11. Análise de Variância – Planejamento Composto Central Rotacional 2³.

<i>Fatores</i>	<i>S.Q</i> [*]	<i>G.L</i> ^{**}	<i>M.Q</i> ^{***}	<i>Fcal</i>	<i>P</i>
Catalisador (%) (Linear)	59,07	1	59,07	209,71	0,00
Catalisador (%) (Quadrática)	156,98	1	156,98	557,36	0,00
Temperatura (°C) (Linear)	1,60	1	1,60	5,71	0,07
Temperatura (°C) (Quadrática)	6,20	1	6,20	22,03	0,00
Razão óleo/álcool (Linear)	18,39	1	18,39	65,30	0,00
Razão óleo/álcool (Quadrática)	0,84	1	0,84	2,98	0,16
Interação Catalisador (Linear) Temperatura (Linear)	7,94	1	7,94	28,19	0,00
Interação Catalisador (Linear) Razão (Linear)	0,00	1	0,00	0,00	0,95
Interação Temperatura (Linear) Razão (Linear)	1,24	1	1,24	4,40	0,10
Falta de ajuste	46,98	5	9,39	33,36	0,00
Erro puro	1,13	4	0,28		
Soma total	294,83	18			

*S.Q. Soma Quadrática; **G.L. Grau de liberdade; ***M.Q. Média Quadrática.

Fonte: Próprio autor.

Com base nos dados da ANOVA (Tabela 11) foi possível identificar que a interação entre a porcentagem de catalisador e a razão molar óleo/álcool não foi significativa, mesmo as variáveis individualmente em seu modelo linear serem significativas estatisticamente. Percebe-se ainda que a interação entre a porcentagem de catalisador e a temperatura é significativa estatisticamente, apesar da temperatura individualmente não ser significativa. Por outro lado, a razão molar óleo/álcool e a temperatura não foi significativa, mesmo a razão molar sendo significativa.

Ainda foi possível identificar o coeficiente de determinação obtido para o modelo (0,6736), o qual indica que apenas 67,36 % da variação do rendimento mássico do biodiesel pode ser explicada pelo modelo ajustado, bem como a significância da falta de ajuste do modelo, conforme a Tabela 11, que pode ser visualizado na Figura 18, onde os valores encontram-se dispersos em torno da reta.

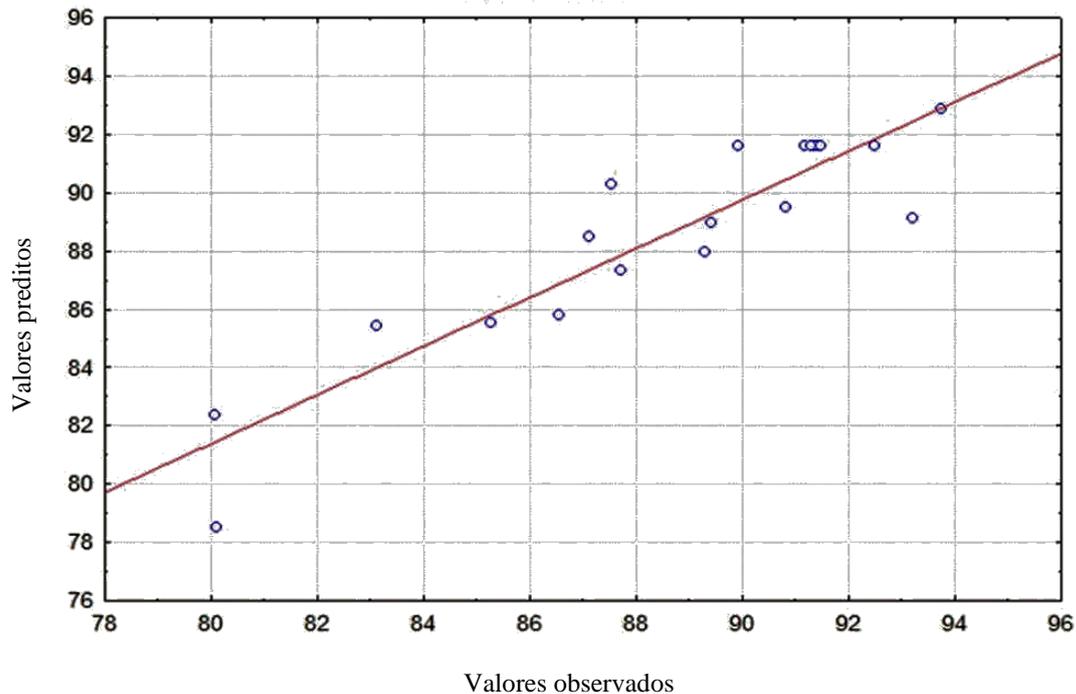


Figura 18. Valores observados versus preditos (Planejamento Composto Central Rotacional 2³).

Fonte: Próprio autor.

A quantidade de informação que é explicada pelo modelo, ou seja, a relação entre o rendimento mássico do biodiesel de graviola e as variáveis independentes que a influenciam, não se aproximam em torno da reta, visto que existe grande variância em torno do ajuste, sendo este equivocado.

5.5. Planejamento do tipo Box-Behnken 2³

Devido à falta de ajuste significativo do planejamento Composto Central Rotacional 2³, foi realizado um planejamento para análise de superfície de resposta, baseado em matriz Box-

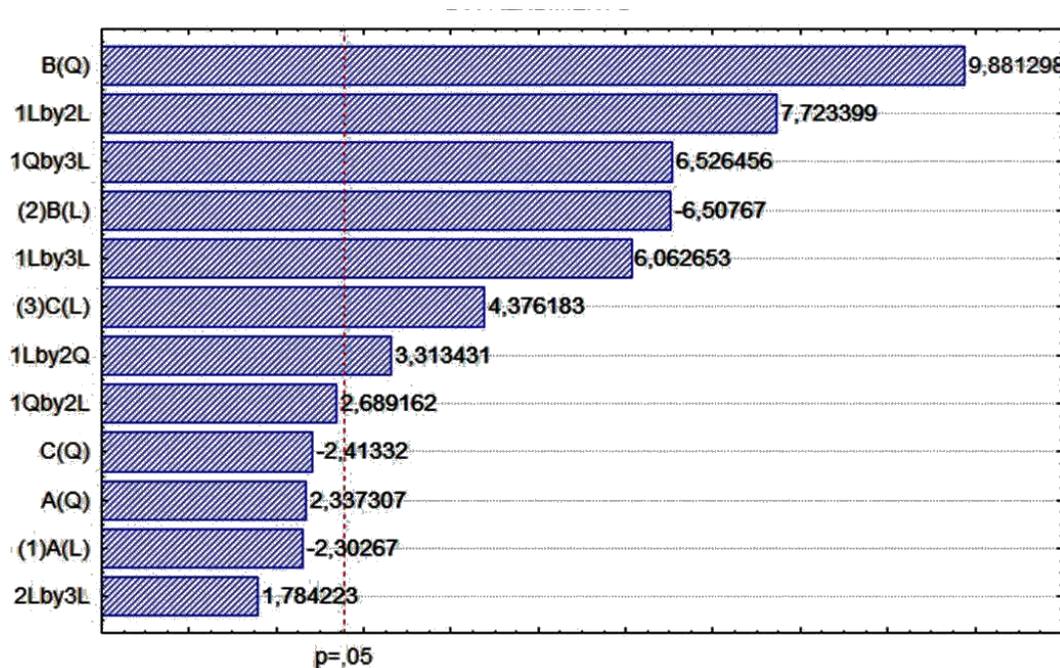
Behnken 2³, com vista ao estudo de maximização do processo reacional. No planejamento Box-Behnken 2³ as variáveis também foram selecionadas a partir dos resultados obtidos no planejamento tipo Plackett Burman, a citar porcentagem de catalisador (A), temperatura (B) e razão molar óleo/álcool (C), encontrando-se na Tabela 12 os valores obtidos por meio da relação mássica entre o biodiesel e o óleo de graviola.

Tabela 12 - Planilha de planejamento Box Behnken 2³ com o rendimento do biodiesel por óleo de sementes de graviola.

<i>Ensaio</i>	<i>COMBINAÇÕES</i>			
	<i>Porcentagem de catalisador (A)</i>	<i>Temperatura (B)</i>	<i>Razão Molar óleo/álcool (C)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
1	0,75% (-)	40 °C (-)	1:8,0 (0)	93,97
2	1,25% (+)	40 °C (-)	1:8,0 (0)	85,06
3	0,75% (-)	60 °C (+)	1:8,0 (0)	82,76
4	1,25% (+)	60 °C (+)	1:8,0 (0)	86,36
5	0,75% (-)	50 °C (0)	1:10,0 (+)	88,94
6	1,25% (+)	50 °C (0)	1:6,0 (-)	89,93
7	0,75% (-)	50 °C (0)	1:6,0 (-)	93,70
8	1,25% (+)	50 °C (0)	1:10,0 (+)	94,99
9	1,00% (0)	40 °C (-)	1:10,0 (+)	92,94
10	1,00% (0)	60 °C (+)	1:6,0 (-)	83,44
11	1,00% (0)	40 °C (-)	1:6,0 (-)	86,76
12	1,00% (0)	60 °C (+)	1:10,0 (+)	92,51
13	1,00% (0)	50 °C (0)	1:8,0 (0)	91,81
14	1,00% (0)	50 °C (0)	1:8,0 (0)	91,50
15	1,00% (0)	50 °C (0)	1:8,0 (0)	90,73
16	1,00% (0)	50 °C (0)	1:8,0 (0)	92,75
17	1,00% (0)	50 °C (0)	1:8,0 (0)	92,51

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o maior valor de rendimento mássico foi obtido no experimento 8, seguido dos experimentos 1 e 7 que tiveram valores próximos ao máximo. Com base nos resultados de rendimento mássico, Tabela 12, foi possível avaliar o efeito das variáveis independentes (porcentagem de catalisador, temperatura e razão molar óleo/álcool), através da análise estatística do teste t-Student para um nível de confiança de 95 % (Figura 19). Para os efeitos principais, interações e erro padrão os valores foram calculados em função do rendimento mássico para o biodiesel de graviola (Tabela 12).



Estimativa de efeito padronizado (valor absoluto)

Figura 19. Diagrama de Pareto para o rendimento mássico do biodiesel de graviola (Planejamento Box Behnken 2³).

Fonte: Próprio autor.

Pelos resultados obtidos é possível visualizar na Figura 19 que dentre as variáveis independentes a temperatura (B) foi a variável que mais interferiu no rendimento, resultado este oposto ao encontrado nos planejamentos experimentais anteriores. Como a variável possui resposta com sinal positivo (9,88), o aumento da temperatura resultou em um maior rendimento. Vale observar que as reações de transesterificação são facilitadas pelo aumento da temperatura do meio reacional (ZHANG e JIANG, 2008). Ronnback et al. (1997) estudaram o

desenvolvimento da taxa de reação de transesterificação de ácidos graxos, verificando que o uso de elevadas temperaturas proporcionou a obtenção de maiores conversões. Contudo, os autores constataram que a reação de transesterificação tratava-se de uma reação reversível do tipo exotérmica, uma vez que foram obtidos valores negativos de entalpia de reação.

Depois da temperatura, a interação da porcentagem de catalisador com a temperatura e a porcentagem de catalisador com a razão molar exerceram mais influência sobre o rendimento, superando os efeitos da porcentagem de catalisador (A) e da razão molar (C) individualmente. E o catalisador, variável independente que nos planejamentos anteriores se mostrou como mais significativa sobre o rendimento mássico do biodiesel de graviola, no planejamento Box Behnken 2³ não exerceu influência significativa sobre a resposta. O fato do catalisador não apresentar influencia na reação, pode ter sido causado pelo fato da agitação magnética ter fornecido energia suficiente à reação, minimizando a influência do catalisador utilizado.

A mencionada resposta contida na Figura 19 é confirmada ao observar o cálculo dos efeitos apresentados na Tabela 13, com as variáveis e interações significativas apresentadas em vermelho. Conforme Santos et al. (2009) o elevado valor do efeito significa que para uma pequena mudança na variável independente produz-se uma significativa mudança na variável dependente. Do ponto de vista de um processo, variáveis com valor elevado provocam mudanças significativas no processo, sendo assim consideradas as variáveis mais importantes.

A coluna p denota a probabilidade de que uma variável independente não produzir qualquer efeito sobre as variáveis dependentes. Em outras palavras, os baixos valores de p significam haver uma elevada probabilidade de que uma mudança na variável independente irá produzir uma mudança significativa na variável dependente (SANTOS et al., 2009).

A análise do valor de p comprova que, para significância de 95 %, as variáveis temperatura (linear e quadrática) e a razão molar óleo/álcool (linear), e o efeito de interação entre a porcentagem de catalisador e a temperatura, bem como porcentagem de catalisador e a razão molar óleo/álcool são as variáveis estatisticamente interferentes no processo de transesterificação dos ácidos graxos do óleo de graviola (Tabela 13).

A partir da análise dos dados verificou-se a necessidade de criar um modelo capaz de explicitar as estruturas da conversão de ésteres etílicos de óleo de sementes de graviola. Sendo assim, através dos coeficientes de regressão foi obtido um modelo matemático utilizado para elucidar o desempenho dos resultados experimentais, relacionando o comportamento do rendimento mássico do biodiesel de graviola com as variáveis independentes do sistema, com as variáveis e interações significativas indicadas de vermelho (Tabela 14).

Tabela 13 - Cálculo dos efeitos para o rendimento mássico do biodiesel de graviola (Planejamento Box Behnken 2³).

<i>Fatores</i>	<i>Coefficiente</i>	<i>Erro Padrão</i>	<i>t_{cal} (4)</i>	<i>Valor p</i>	<i>- 95 % de Conf.</i>	<i>+ 95% de Conf.</i>
Médias	89,28	0,2338	381,88	0,000	83,63	89,93
Efeitos Principais						
Catalisador (%) (Linear)	-1,39	0,60	-2,30	0,82	-3,06	0,28
Catalisador (%) (Quadrática)	0,92	0,39	2,34	0,08	-0,17	2,02
Temperatura (°C) (Linear)	-3,93	0,60	-6,51	0,00	-5,60	-2,25
Temperatura (°C) (Quadrática)	3,90	0,39	9,88	0,00	2,80	4,99
Razão óleo/álcool (Linear)	2,64	0,60	4,38	0,01	0,96	4,32
Razão óleo/álcool (Quadrática)	-0,95	0,39	-2,41	0,07	-2,05	0,14
Interação Catalisador (Linear) Temperatura (Linear)	6,26	0,81	6,06	0,00	4,00	8,50
Interação Catalisador (Linear) Temperatura (Quadrático)	1,90	0,57	3,31	0,02	0,31	3,49
Interação Catalisador (Quadrático) Temperatura (Linear)	1,54	0,57	2,69	0,05	-0,05	3,13
Interação Catalisador (Linear) Razão (Linear)	4,91	0,81	6,06	0,00	2,66	7,16
Interação Catalisador (Quadrático) Razão (Linear)	3,74	0,57	6,53	0,00	2,15	5,33
Temperatura (Linear) Razão (Linear)	1,45	0,81	1,78	0,15	-0,80	3,69

Fonte: Próprio autor.

Tabela 14 - Coeficientes de regressão dos fatores e suas interações (Planejamento Box Behnken 2³).

<i>Fatores</i>	<i>Coefficiente de Regressão</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>t (4)</i>	<i>p</i>	<i>- 95 % de Conf.</i>	<i>+ 95 % de Conf.</i>
Médias	91,86	0,362	253,63	0,00	94,85	92,87
Catalisador (%) (Linear)	0,57	0,40	1,40	0,23	-0,55	1,69
Catalisador (%) (Quadrática)	-0,92	0,39	-2,34	0,08	-2,02	0,17
Temperatura (°C) (Linear)	-0,94	0,39	-2,32	0,08	-2,06	0,19
Temperatura (°C) (Quadrática)	-3,90	0,39	-9,88	0,00	-4,99	-2,80
Razão óleo/álcool (Linear)	3,81	0,40	9,42	0,00	2,69	4,94
Razão óleo/álcool (Quadrática)	0,95	0,39	2,41	0,07	-0,14	2,04
Interação Catalisador (Linear) Temperatura (Linear)	3,13	0,40	7,72	0,00	2,00	4,25
Interação Catalisador (Linear) Temperatura (Quadrático)	-1,90	0,57	-3,31	0,02	-3,49	0,31
Interação Catalisador (Quadrático) Temperatura (Linear)	-1,54	0,57	-2,69	0,05	-3,13	0,04
Interação Catalisador (Linear) Razão (Linear)	2,46	0,40	6,06	0,00	1,33	3,58
Interação Catalisador (Quadrático) Razão (Linear)	-3,74	0,57	-6,53	0,00	-5,33	-2,15
Temperatura (Linear) Razão (Linear)	0,72	0,40	1,78	0,14	-0,40	1,85

Fonte: Próprio autor.

Para a construção do modelo foram consideradas apenas as variáveis significativas a 95% de confiança, conforme a Equação 4.

$$Y = -3,90T^2 + 3,81R + 3,13CT - 1,90CT^2 + 2,46CR - 3,74 C^2R + 91,86 \quad (4)$$

Onde: T = Temperatura; R = Razão molar óleo/álcool; C = Catalisador.

O emprego da equação matemática expressa o relacionamento entre as variáveis de interesse, identificando os fatores que agem sobre o resultado e possibilitando a indicação de meios para sua resolução. Os resultados experimentais de rendimento mássico do biodiesel de graviola obtidos durante a execução do planejamento Box Behnken 2³ foram submetidos à análise de variância (ANOVA), tendo em vista avaliar o modelo obtido (Tabela 15).

Tabela 15 - Análise de Variância – Planejamento Box Behnken 2³.

<i>Fatores</i>	<i>S.Q*</i>	<i>G.L**</i>	<i>M.Q***</i>	<i>Fcal</i>	<i>P</i>
Catalisador (%) (Linear)	3,48	1	3,48	5,30	0,08
Catalisador (%) (Quadrática)	3,58	1	3,58	5,46	0,07
Temperatura (°C) (Linear)	27,77	1	27,77	42,35	0,00
Temperatura (°C) (Quadrática)	64,04	1	64,04	97,64	0,00
Razão óleo/álcool (Linear)	12,56	1	12,56	19,15	0,01
Razão óleo/álcool (Quadrática)	3,82	1	3,82	5,82	0,07
Interação Catalisador (Linear) Temperatura (Linear)	39,13	1	39,13	59,65	0,00
Interação Catalisador (Linear) Temperatura (Quadrático)	7,20	1	7,20	10,98	0,02
Interação Catalisador (Quadrático) Temperatura (Linear)	4,74	1	4,74	7,23	0,05
Interação Catalisador (Linear) Razão (Linear)	24,11	1	24,11	36,76	0,00
Interação Catalisador (Quadrático) Razão (Linear)	27,94	1	27,94	42,59	0,00
Temperatura (Linear) Razão (Linear)	2,09	1	2,09	3,18	0,15
Erro puro	2,62	4	0,66		
Soma total	233,92	16			

*S.Q. Soma Quadrática; **G.L. Grau de liberdade; ***M.Q. Média Quadrática.

Fonte: Próprio autor.

De acordo com os dados da ANOVA (Tabela 15) foi possível identificar que a interação entre a porcentagem de catalisador e a temperatura foi estatisticamente significativa, isto por que a temperatura é tão significativa que a influência de uma variável não significativa (porcentagem de catalisador) não importou em variação significativa do efeito. Também é possível observar que a interação entre a porcentagem de catalisador e a razão molar óleo/álcool é mais significativa em relação às próprias variáveis individualmente.

Ressalta-se ainda que o modelo é adequado, haja vista o erro puro não ser estatisticamente significativo, conforme a Tabela 15. O coeficiente de determinação obtido foi de 0,9551, ou seja, 95,51 % da variação do rendimento mássico do biodiesel pode ser explicada pela variação das variáveis independentes porcentagem de catalisador, temperatura e razão molar óleo/álcool (modelo).

Dessa maneira, é possível observar o ajuste do modelo, conforme a Figura 20. Verifica-se que o modelo possui boa qualidade de ajuste, já que boa parte dos valores encontra-se normalmente distribuída em torno da reta, bem como uma aleatorização da distribuição, indicando que os desvios positivos e negativos encontram-se na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso no modelo.

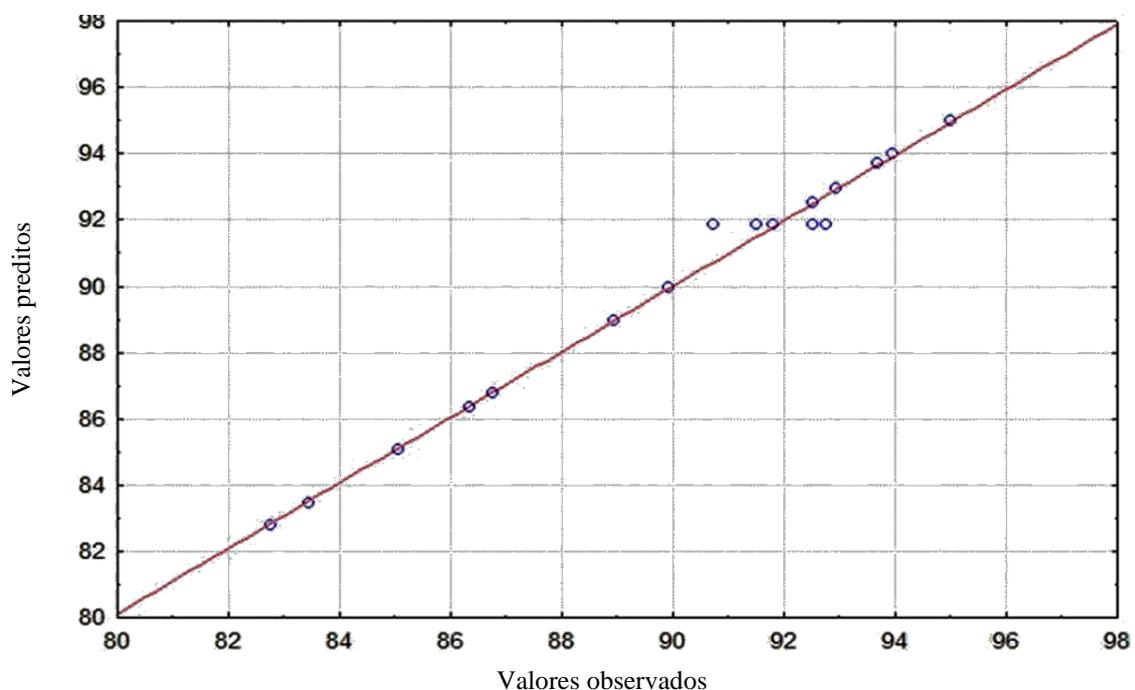


Figura 20. Valores observados versus preditos (Planejamento Box Behnken 2³).

Fonte: Próprio autor.

A metodologia de superfície de resposta permitiu a visualização tridimensional das variáveis, duas a duas, sobre o rendimento mássico do biodiesel de graviola. Os valores negativos na escala correspondem aos menores valores da variável, enquanto os valores positivos representam os valores mais elevados da mesma.

O que pode ser observado na Figura 21 é uma sela, que aponta um corredor de resultados ótimos, sendo o ótimo crítico o ponto central dos pontos ótimos. De acordo com os resultados, percebe-se um rendimento mássico de aproximadamente 90 % pode ser obtido a partir do emprego de uma porcentagem de catalisador de 1,18 % e uma temperatura reacional de 52,20 °C.

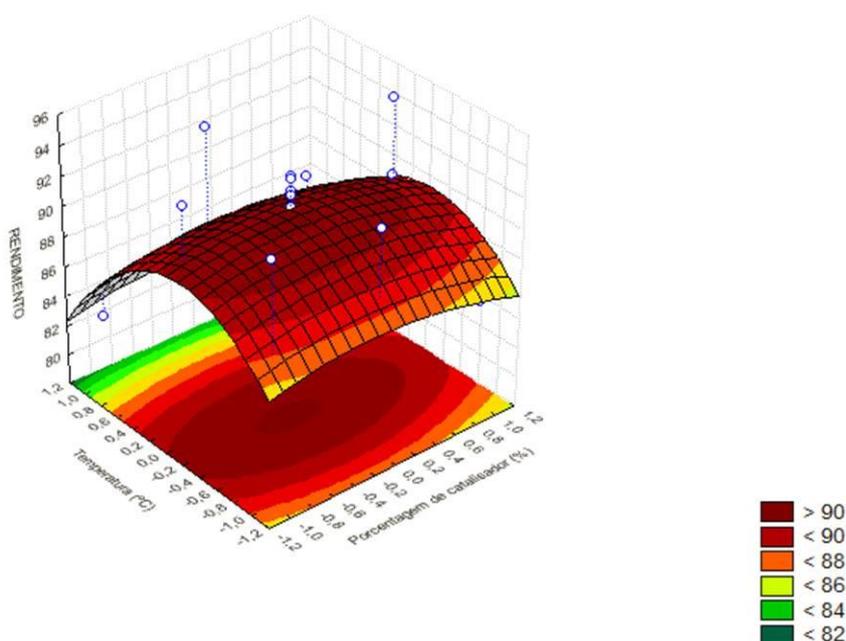


Figura 21. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de graviola em função da porcentagem de catalisador e da temperatura.

Fonte: Próprio autor.

Na interação porcentagem de catalisador por razão molar óleo/álcool, percebe-se que os valores de rendimento em torno de 95 % podem ser alcançados quando é utilizada uma porcentagem de catalisador de 1,18 % e uma razão molar de 1 mol de óleo para 8,39 mols de álcool (Figura 22). Através da Figura 23, é possível visualizar a interação entre as variáveis independentes, temperatura e razão molar óleo/álcool em função do rendimento mássico. Verifica-se que o rendimento de aproximadamente 94 % foi obtido em temperatura de 52,20 °C e razão molar óleo/álcool 1:8,39.

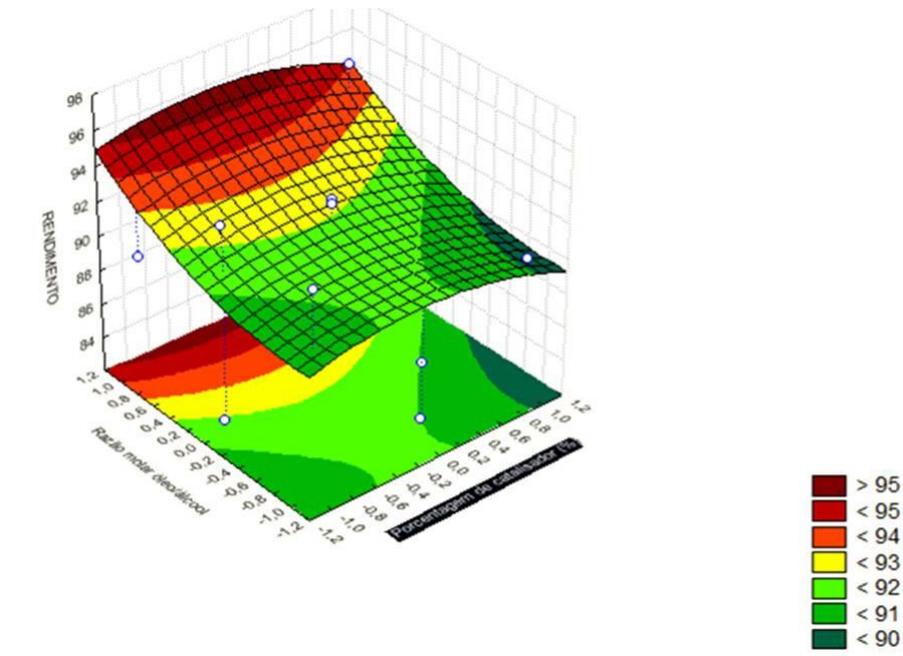


Figura 22. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de graviola em função da porcentagem de catalisador e da razão molar óleo/álcool.

Fonte: Próprio autor.

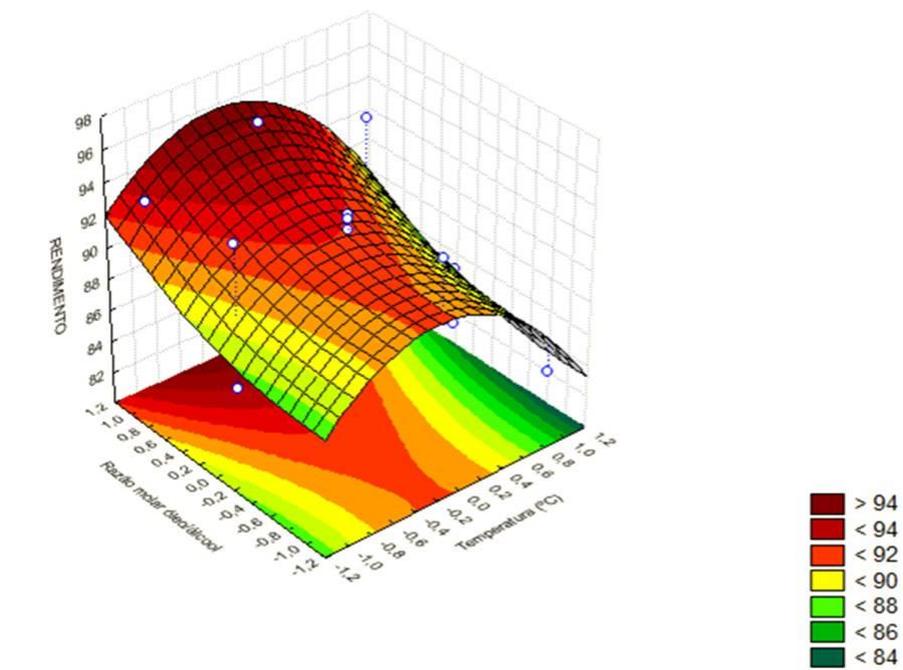


Figura 23. Superfície de resposta do rendimento mássico do biodiesel de graviola em função da temperatura e da razão molar óleo/álcool.

Fonte: Próprio autor.

5.6. Caracterização física e química do biodiesel de graviola (Planejamento Box-Behnken 2³)

Algumas propriedades físicas e químicas foram determinadas, em duplicata, nas amostras de biodiesel de graviola sintetizadas durante a execução do planejamento Box-Behnken 2³, incluindo os índices de acidez, saponificação e refração, assim como a densidade, explanados na Tabela 16.

Tabela 16 - Análise física e química do biodiesel de graviola – Planejamento Box Behnken 2³.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>Unidade</i>	<i>Referência</i>	<i>Biodiesel (graviola)</i>
Índice de acidez	(mg KOH.g ⁻¹)	0,5 *	1,5 ± 0,8
Índice de saponificação	(mg KOH.g ⁻¹)	Anotar **	88,23 ± 2,69
Densidade	(kg.m ⁻³)	850-900 **	916 ± 6,47
Índice de refração	-	1,43-1,47 ***	1,46 ± 0,002

Fonte: * Resolução ANP n°14/2012; ** Resolução ANP n°07/2008; *** DAMODARAM et al., 2008.

5.6.1. Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado nas dezessete amostras de biodiesel de graviola sintetizadas na execução do planejamento Box Behnken 2³, sendo quantificado em 1,5 mg KOH.g⁻¹ de biodiesel (Tabela 16), valor acima do recomendado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL-ANP, 2012), a qual estabelece um limite de 0,5 mg KOH.g⁻¹.

A elevada acidez do óleo pode neutralizar um catalisador básico durante a reação de transesterificação sendo, portanto, necessária uma maior quantidade de catalisador para a reação se processar com eficácia. Além disso, elevados índices de acidez do biodiesel podem catalisar reações intermoleculares comprometendo a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, sem mencionar o fato da sua ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (CANAKCI e VAN GERPEN, 2001).

Diante do alto índice de acidez do biodiesel de graviola existe a possibilidade de redução deste parâmetro através do pré-tratamento da matéria prima (óleo vegetal), bem como por meio de blendas em diesel de petróleo.

5.6.2. Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado nas amostras de biodiesel de graviola sintetizadas do planejamento Box-Behnken obtendo-se o valor de $88,23 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ de biodiesel (Tabela 16), atendendo à normativa da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (BRASIL - ANP, 2008) que recomenda apenas a anotação do valor.

A determinação do índice de saponificação é útil para verificação do peso molecular médio da gordura e da adulteração por outros óleos com índices de saponificação bem diferentes. No biodiesel esse parâmetro é um indício da presença de ácidos graxos que não foram transesterificados (LÔBO et al., 2009).

5.6.3. Densidade

A densidade do combustível influencia a partida e pressão da injeção, além da pulverização do combustível, de modo a interferir no desempenho do motor de combustão (BAHADUR et al., 1995). Este fato fica mais evidente no uso do biodiesel, pois possui maior densidade quando comparado ao diesel mineral (LÔBO et al., 2009).

Este parâmetro do biodiesel de graviola foi verificado nas dezessete amostras sintetizadas na execução do planejamento Box-Behnken 2^3 , sendo quantificada em 916 kg.m^{-3} (Tabela 16), valor acima do recomendado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (BRASIL - ANP, 2008), de 850 a 900 kg.m^{-3} .

5.6.4. Índice de refração

O índice de refração foi determinado nas amostras de biodiesel de graviola sintetizadas no planejamento Box Behnken 2^3 , sendo mensurado o valor de 1,46 (Tabela 16), ou seja, de acordo com o recomendado por Damodaram et al. (2008), que estabelecem um limite de 1,43-1,47 de índice de refração para os óleos vegetais de forma geral.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se ressaltar que nas condições de reações estudadas existe viabilidade na produção de ésteres etílicos de óleo de sementes de graviola via transesterificação por catálise básica, com altas porcentagens de conversão obtidas (máximo 94,99%), devido à otimização do processo, sendo uma alternativa rentável economicamente para a produção de combustíveis renováveis. Contudo, ressalta-se a dificuldade na aquisição de sementes de graviola para obtenção do óleo, não sendo possível neste trabalho a extração mecânica do mesmo, o que levou à sua aquisição em região distinta ao do local foco da pesquisa.

A partir da execução do planejamento saturado do tipo Plackett-Burman, foi possível selecionar variáveis independentes que influenciaram de maneira mais significativa o rendimento mássico do biodiesel de graviola, dentre estas a porcentagem de catalisador, razão molar óleo/álcool e a temperatura do meio reacional.

Em termos da otimização o planejamento Composto Central Rotacional 2^3 , realizado a partir da seleção das variáveis selecionadas no planejamento Plackett-Burman, apresentou falta de ajuste significativa na construção do modelo. Este inconveniente foi superado com a execução do planejamento Box Behnken 2^3 , sendo possível alcançar um modelo ajustado, com rendimento mássico máximo teórico de 92,81%, a partir do emprego de 1,18 % de catalisador, uma temperatura reacional de 52,20 °C e uma razão molar de 1:8,39. Por fim, as análises físicas e químicas apontam para condições de obtenção do biodiesel de graviola como uma alternativa para mistura em diesel de petróleo.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, G.A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2006. 100f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba.

ALENCAR, K.A. **Revisão bibliográfica sobre a diversidade de matérias primas para a produção do biodiesel**. 2008. 105f. Monografia - Universidade Católica de Goiás.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623–2630, 2008.

ALVES, J.M.A.; SOUSA, A.A.; SILVA, S.R.G.; LOPES, G.N.; SIMIDERLE, O.J.; OCHÔA, S.C.P. Pinhão-Manso: Uma alternativa para produção de biodiesel na agricultura familiar da Amazônia Brasileira. **Agro@mbiente On-line**, v. 2, n. 1, p. 57-68, 2008.

AMORIM, P.Q.R. **Perspectiva histórica da cadeia da mamona e a introdução da produção de biodiesel no semi-árido brasileiro sob o enfoque da teoria dos custos de transação**. Piracicaba: USP, 2005.

AMORIM, R.S.; BELTRÃO, N.E.M. O algodoeiro como fonte de energia: única espécie trina, fonte de fibra, óleo e quantidades econômicas. In: VI Congresso Brasileiro do Algodão, 6., 2007. **Resumos...** Uberlândia, 2007. p. 1-6.

ANDRADE, R.D.A.; POZZEBOM, E.; FARIA, E.A.; DANTAS FILHO, F.; SUAREZ, P.A.Z.; PRADO, A.G.S. Thermal behavior of diesel/biodiesel blends of biodiesel obtained from buriti oil. **Acta Scientiarum**, v. 34, n. 2, p. 243-248, 2012.

ANTUNES, F.A.F.; STEPHNIE, C.T.; MILESSI, T.S.S.; PINHEIRO, D.J.LL.; ESTEVES, T.D.; SILVA, M.B.; SILVA, S.S. Condições de Pré-Tratamento do Glicerol Proveniente da Produção de BioPlanejamento Experimental Plackett Bruman. **XV Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e XI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação** – Universidade do Vale do Paraíba. São Paulo, 2011.

ARAÚJO, J.F. **Instruções técnicas para o cultivo da pinha (*Annona squamosa L.*)**. Salvador: EBDA, 1999. 44p. (EBDA. Circular Técnica, 7).

ARAÚJO, J.F. **A cultura da pinha**. Salvador: EGBA, 2003. 79p.

BAHADUR, N.P.; BOOCOOCK, D.G.B.; KONAR, S.K. Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: evaluation of fuel properties. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 248-256, 1995.

BARON, D. **Desenvolvimento de plantas jovens de *Annona emarginata* (SCHLTDL.) H. Rainer (Araticum-de-terra-fria) cultivadas em solução nutritiva**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista.

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. p. 165-166.

BARROSO, G.M.; GUIMARÃES, E.F.; ICHASO, C.L.F.; COSTA, C.G.; PEIXOTO, A.L. Annonaceae. p. 29-33. In: _____. **Sistemática de Angiospermas do Brasil**. São Paulo: LTC/EDUSP. 1978. 309p.

BATISTA, M.M.F.; VIÉGAS, I.J.M.; FRAZÃO, D.A.C.; THOMAZ, M.A.A.; SILVA, R.C.L. Efeito da omissão de macronutrientes no crescimento, nos sintomas de deficiências nutricionais e na composição mineral em gravioleiras (*Annona muricata*). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, n. 2, 7 p. 2003.

BELTRÃO, N.E.M. **Fisiologia da produção do algodoeiro**. Embrapa Algodão. 2006. (Circular Técnica, 72).

- BONDAR, G. Palmeiras do Brasil. **Instituto de Botânica**, v. 1, n. 2, p. 50-54, 1964.
- BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, H.L.; GUEDES, L.C.; MAIA, E.C.; FREITAS, R.H.; MOREIRA, I.; SPACINO, R.K. Aplicação do delineamento simplex centróide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.
- BRANDÃO, J.A.C.B. **Simbiose micorrízica arbuscular de gravioleiras (*Annona muricata*) em solo infestado por *Pratylenchus coffeae***. 2003. 74f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco.
- BRASIL. Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Resolução N° 07, 19/03/2008. **Especificação do Biodiesel**. Diário Oficial da União, 20/03/2008.
- BRASIL. Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP). Resolução N° 14, 11/05/2012. **Especificação do Biodiesel**. Diário Oficial da União, 18/05/2012.
- BRASIL. Lei N° 11.097, 13/01/2005. **Introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Diário Oficial da União, 14/01/2005.
- BRASIL. Medida Provisória N° 647, 28/05/2014. **Adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final**. Diário Oficial da União, 29/05/2014.
- BRASIL. Ministério de Ciência e Tecnologia. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial, 364 p. 2012.
- BRASIL. Instituto Adolfo Lutz (IAL). Secretaria de Estado da Saúde. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 1020.
- BRITO, R.R. **Isolamento de fungos produtores de lípases catalisadoras de reações de transesterificação para produção de biodiesel**. 2012. 76f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) Universidade Estadual Paulista.

CAMILLO, J. **Diversidade genética, conservação in vitro de germoplasma e análise do conteúdo de DNA nuclear em palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jacq. e *Elaeis oleifera* (Kunth) Cortés).** 2013. 157f. Tese. (Doutorado em Agronomia). Universidade de Brasília.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Trans ASAE**, v. 44, n. 1, p. 1429–1436, 2001.

CARNIELLI, F. **O combustível do futuro.** 2003. Disponível em: <www.ufmg.br/boletim/bul1413>. Acesso em: 13 nov. 2014.

CARVALHO, S.C.O.; OLIVEIRA, M.E.C.; FRANÇA, L.F. Modelagem e simulação da cinética de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel. In: II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel, 7., 2007, Fortaleza, CE. **Anais...** Fortaleza, 2007. p. 86.

CASTRO, C.; CASTIGLIONI, V.B.R.; BALLA, A. **Cultura do girassol: tecnologia de produção.** 2 ed. rev. EMBRAPA CNPSo, 2006. 21p. (Documentos, 67).

CENBIO. Centro nacional de referência em biomassa. **Banco de dados de biomassa no Brasil.** 2003. Disponível em: <<http://www.infoener.iee.usp.br/cenbio/biomassa.htm>>. Acesso em: 13 nov. 2014.

CERÓN, C.A.F.; OSORIO, M.O.; HURTADO, B.A. Present fatty acid identification in oil extracted of seeds of soursop (*Annona muricata*). **Revista de Ciências Agrícolas**, v. 29, n. 1, p. 81-87, 2012.

COELHO, A.B. A cultura do algodão e a questão da integração entre preços internos e externos. **Revista de economia e sociologia rural**, v. 42, n. 1, p. 153-169, 2004.

CORDEIRO, M.C.R.; PINTO, A.C.Q.; RAMOS, V.H.V. **O cultivo da pinha, fruta-do-conde ou ata no Brasil.** Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2000. 52p. (Circular Técnica, 9).

CORDEIRO, C.S.; SILVA, F.R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CORRÊA, M.P. Dicionário de plantas medicinais do Brasil e das exóticas cultivadas. **Instituto Brasileiro de desenvolvimento Florestal**, v. 6, n. 3 p. 646, 1984.

CORRÊA, M.L.P.; TÁVORA, F.J.A.F.; PITOMPEIRA, J.B. Comportamento de cultivares de mamona em plantio consorciadas com caupi e sorgo granífero. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, n. 2, p. 200-207, 2006.

COSTA, B.J.; ZAGONEL, G.F. Potencial do óleo do amendoim como fonte de biodiesel. 2009. In: SANTOS, R.C.; FREIRE, R.M.M.; SUASSUNA, T.M.F. **Amendoim: o produtor pergunta, a EMBRAPA responde**. Brasília: EMBRAPA, 2009. Cap. 13, p. 211-220.

DAMODARAM, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química dos alimentos de Fennema**. 4 ed. São Paulo: Artmed, 2008. p. 142.

DOURADO, T.M. Implicações da reutilização de gorduras de frituras quanto a alguns aspectos físicos e químicos. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. **Anais da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2, 2000. Fortaleza, cap. 5, p. 5.

DRUMOND, M.A. **Licuri *Syagrus coronata* (Mart.) Becc.** EMBRAPA Semiárido, 2007, 16 p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Mamona**. Campina Grande-PB, 2014. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/>>. Acesso em: 13 nov 2014.

FERRARI, A.R.; SACABIO, V.S.O.A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FERRARI, A.R.; SOUZA, W.L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.

FERREIRA, G.D.B.G.; DETONI, M.A.; TESSERM, S.; SIRTOLI, L. Controle de fungos em sementes de fruta-do-conde (*Annona squamosa* L.) em teste de germinação. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Fruticultura**, Belém, 2002. CD-ROM.

FERREIRA, S.L.C.; BRUNS, R.E.; FERREIRA, H.S.; MATOS, G.D.; DAVID, J.M.; BRANDÃO, G.C.; SILVA, E.G.P.; PORTUGAL, L.A.; REIS, P. S.; SOUZA, A.S.; SANTOS, W.N.L. Box-Behnken design: alternative for the optimization of analytical methods-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n. 1, p. 179-186, 2007.

FREITAS, S.M.; FREDO, C.E. Biodiesel à base de óleo de mamona: algumas considerações. **Informações Econômicas**, v. 35, n. 1, p. 37-42, 2005.

FORTES, I.C.P.; BAUGH, P.J. Study of analytical online pyrolyses of oils from macaúba fruit (*Acrocomia sclerocarpa*) via GC/MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 6, p. 469-477, 1999.

GAMA, P.E.; GIL, R.A.S.S.; LACHTER, E.R. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GHASSAN, T.A.; MOHAMAD, I.; AL-WIDYAN, B.; ALI, O.A. Combustion performance and emissions of ethyl ester a waste vegetable oil an water-cooled furnace. **Applied Thermal Engineering**, v. 23, n. 3, p. 285-293, 2009.

GONG, X.; CHEN, F. Optimization of culture medium for growth of *Haematococcus pluvialis*. **Journal of Applied Phycology**, v. 1, n. 9, p. 437 – 444, 1997.

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**, v. 8 n. 2, p. 27-133, 2006.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstock's for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 7201-7210, 2010.

KNOTHE, G. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty esters composition. **Journal Energy & Environmental Science**, v. 10, p. 1039-1054, 2009.

LÉLIS, M.M.; HAMAWAKI, O.T. Oil contents in soybean genotypes in three sowing dates. **Bioscience Journal**, v. 26, n. 4, p. 602-609, 2010.

LEON, J. **Botanica de los cultivos tropicales**. San José: IICA. 1987. 444p.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2007. 563p.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOPES, B.C.; LIMA, J.C.; SOUZA, A.T. Síntese contínua de biodiesel por transesterificação não catalítica de óleo de pinhão manso em etanol. **Colloquium exactarum**, v. 4, n. 1, p. 17-26, 2012.

LORENZI, H. **Palmeiras do Brasil: exóticas e nativas**. Nova Odessa: Plantarum, 1996. p. 1-20.

LORENZI, G.M.A.C. *Acrocomia aculeata* (Lodd.) ex Mart. **Areaceae**: bases para o extrativismo sustentável. 2006. 172f. Tese. (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal do Paraná.

MAAS, P.J.M. Project Systematics of Annonaceae. **Taxon**, v. 32, n. 3, p. 528-9, 1983.

MABBERLEY, D.J. **The Plant-Book**. New York: Cambridge University Press. 1997. 858p.

MANICA, I. Taxonomia, morfologia e anatomia. In: _____. **Frutas anonáceas: ata ou pinha, atemóia, cherimóia e graviola**. Tecnologia de produção, pós-colheita e mercado. Porto Alegre: Cinco Continentes. p. 23-64, 2003.

MARINHO, J.R.N. **Diagnóstico do agronegócio graviola no sul da Bahia**. 2009. 53f. Monografia. Universidade Federal do Ceará.

MARTINS, C.R.; FARIAS, R.M. Produção de alimentos x desperdício: tipos, causas e como reduzir perdas na produção agrícola. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**, v. 9, n. 1, p. 83-93, 2012.

MASRURI, P.; SHARMA, M.; WARSI, A.D.I. Renewable Oil Extracted from Indonesian Srikaya's (*Annona squamosa* sp.) Seed: Another Potent Source for Biodiesel. **Journal of Pure and Applied Chemistry Research**, v. 1, n. 1, p. 51-57, 2012.

MATEUS, N.B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 6, p. 1537–1546, 2000.

MATIAS, M.F.O.; OLIVEIRA, E.L.; GERTRUDES, E.; Use of fibres obtained from the cashew (*Anacardium occidentale* L.) and guava (*Psidium guajava*) fruits for enrichment of food products. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. especial, p.143-150, 2005.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 20, n. 1, p. 1-21, 2004.

MILANI, J.L.S.; BISOL, M.V.; ZIMMER, F.C.; VASCONCELOS, J.R.; BARIN, J.S.; FLORES, E.M.M.; GIACOMELLI, S.R. Qualificação de oleaginosas para produção de biodiesel na região do Médio Alto Uruguai / RS. In: **Anais do XVI Encontro de Química da Região Sul**, Blumenau-SC. 2008.

MINUZZI, A.; RANGEL, M.A.S.; BRACCINI, A.L.; SCAPIM, C.A.; MORA, F.; ROBAINA, A.D. Rendimento, teores de óleo e proteínas de quatro cultivares de soja, produzidas em dois locais no estado do Mato Grosso do Sul. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. 4, p. 1047-1054, 2009.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. HUBELE, N.F.; **Estatística aplicada à engenharia**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 213-214.

MONTGOMERY, D.C. **Introdução ao controle estatístico de qualidade**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. p. 365-366.

MORAIS, F.R.; LOPES, C.S.; LIMA NETO, E.G.; RAMOS, A.L.D; SILVA, G. Influência da temperatura e da razão molar na produção contínua de biodiesel. **Scientia Plena**, v. 9, n. 10, p. 104-202, 2013.

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

MOURA, B.S. **Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: avaliação técnica e econômica**. 2010. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C.; ANDERSON-COOK, C.M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 3 ed. New York: Wiley, 2009.

NAVARATNE, S.B.; SUBASINGHE, D.J.S. Determination of fatty acid profile and physicochemical properties of watermelon and soursop seed oils. **European International Journal of Applied Science and Technology**, v. 1, n. 4, p. 26-32, 2014.

NEGRELLE, R.R.B. et al. Composição e estrutura do componente arbóreo de remanescente de floresta semidecidual da RPPN SESC Pantanal (Barão de Melgaço/MT) In: Congresso Nacional de Botânica, 54., Reunião Amazônica de Botânica, 3., 2003, Belém. **Resumos...** Belém, 2003.

NETO, D.C; BUZATO, J.B.; CELLIGOI, M.A.P.C.; OLIVEIRA, M.R. Otimização da produção de etanol por *Zymomonas mobilis* na fermentação do melaço da cana-de-açúcar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológica**, v. 26, n. 1, p. 17-22, 2005.

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.

OLIVEIRA, R.L.O.; RIBEIRO, O.L.; BAGALDO, A.R.; LIMA, L.S.; BORJA, M.S.; CORREIA, B.R.; COSTA, J.B.; LEÃO, A.G. Torta de dendê oriunda da produção do biodiesel na ensilagem de capim-massai. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 12, n. 4, p. 881-892, 2011.

PELUZIO, J.C.; PIRES, L.P.M.; CANCELLIER, L.L.; AFFÉRI, F.S.; COLOMBO, G.A.; TEIXEIRA JUNIOR, T.; RIBEIRO, G.R.S. Genetic divergence among soybean cultivars in irrigated lowland in the State of Tocantins. **Ciência Rural**, v. 42, n. 3, p. 395-400, 2012.

PIGHINELLI, A.L.M.T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica**. 2007. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas.

PIGHINELLI, A.L.M.T.; PARK, K.J. RAUEN, A.M.; OLIVEIRA, R. Otimização da prensagem de grãos de girassol e sua caracterização. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.1, p.63–67, 2009.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; DE ANDRADE, J. B.; Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 16. n. 6. p. 1313-1330, 2005.

PLACKETT, R.L.; BURMAN, J.P. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. **Biometrika**, v. 33, n. 4, p. 305-325, 1946.

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

PORTO, W.S.; CARVALHO, C.G.P.; PINTO, R.J.B. Adaptabilidade e estabilidade como critérios para seleção de genótipos de girassol. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 4, p. 491-499, 2007.

PURCINO, A.A.C.; DRUMMOND, O.A. **Pinhão manso**. Belo Horizonte: EPAMIG, 1986. 7p.

PUTT, E.D. Early history of sunflower. In: SCHNEITER, A.A. (Ed). **Sunflower technology and production**. Madison: American Society of Agronomy, 1997. p. 1 – 19.

RAMALHO, C.I. **Licuri** (*Syagrus coronata*). 2006. Disponível em: <<http://www.cca.ufpb.br/lavouraxerofila/culturas.html>>. Acesso em: 13 nov. 2014.

RAMOS, L.P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Soja** - Centro Nacional de Pesquisa de Soja. Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária, 17.,1999. Londrina-PR. p. 233.

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.

REIS, C.N. *Annona muricata*: análise química e biológica dos frutos de gravioleira. 2011. 150f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

RONNBACK, R.; SALMI, T.; VUORI A.; HAARIO, H.; LEHTONEN J.; SUNDQVIST, A. TIRRONEN, E. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 19, p. 3369-3381, 1997.

SANTOS, F.F.P.; FARIAS, F.E.M.; ALMEIDA, F.D.L.; FERNANDES, F.A.N. **Esterificação de ácidos graxos para síntese de biodiesel via irradiação ultrassônica**. IV SEPRONe, 2009. Disponível em: <http://simapot.com.br/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=115&Itemid=76>. Acesso em: 13 nov. 2014.

SANTOS, R.C.; REGO, G.M.; SILVA, A.P.G.; VASCONCELOS, J.O.L.; COUTINHO, J. B.; MELO FILHO, P.A. Produtividade de linhagens avançadas de amendoim em condições de sequeiro no Nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 589-593, 2010.

SCHIEBER, A.; STINTZING, F.C.; CARLE, R. By products of plant food processing as a source of functional compounds: recent developments. **Trends Food Science Technology**, v. 12, n. 11, p. 401- 413, 2001.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SENA, R.F.; NUNES, M.L. Utilização de resíduos agroindustriais no processamento de rações para carcinicultura. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 7, n. 2, p. 94-102, 2006.

SILVA, C.L.M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J.A.D. Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar. In: **Anais do 6º Encontro de Energia no Meio Rural**, 6., 2006. Campinas-SP. 10p.

SOBRINHO, R.B.; CARDOSO, J.E.; FREIRE, F.C.O. **Pragas de fruteiras tropicais de importância agroindustrial**. Brasília: EMBRAPA, 1998. 209p.

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

SOUSA, M.S.B.; VIEIRA, L.M.; SILVA, M.J.M.; LIMA, A. Caracterização nutricional e compostos antioxidantes em resíduos de polpas de frutas tropicais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 3, p. 554-559, 2011.

SOUZA, A.D.V.; FÁVARO, S.P.; ÍTAVO, L.C.V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 10, p. 1328-1335, 2009.

SOUZA, A.S.; SANTOS, W.N.L.; FERREIRA, S.L.C. Application of Box-Behnken design in the optimization of an on-line pré-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, v. 60, Part B, p. 737-742, 2005.

SOUZA, E.B.R. **Análise exploratória do efeito do solvente na análise de metabólitos secundários das folhas de *Annona muricata* L. por métodos quimiométricos**. 2009. 104f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F; RODRIGUES, J.P; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

STATISTICA 9.0 Data Miner. StatSoft, Inc. (2013).

TOMM, G.O. **Canola**: aspectos fundamentais para o sucesso da cultura. Embrapa Trigo. (Circular Técnica, 17). 1999. 4 p.

TOMM, G.O. Canola alternativa de renda e benefícios para cultivos seguintes. **Revista Plantio Direto**, v. 15, n. 94, p. 4-8, 2006.

TORRES, W.E.; SANCHES, L.L.A. **Guanabano**. Instituto Colombiano Agropecuario, 1995. 100p. (Manual de Assistência Técnica, 57).

TRINDADE, D.R.; POLTRONIERI, L.S.; FURLAN, J. Abordagem sobre o estado atual das pesquisas para a identificação do agente causal do amarelecimento fatal do dendezeiro. In: POLTRONIERI, L.S.; TRINDADE, D.R.; SANTOS, I.P. **Pragas e Doenças de cultivos amazônicos**. (Ed.)- Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2006., p. 439-450.

TRZECIAK, M.B. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **Informativo Abrates**, v. 18, n. 1, p. 30-38, 2008.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **Foreign Agricultural Service**. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/psdonline/psdreport.aspx0?hidReportRetrievalName=BVS&hidReportRetrievalID=918&hidReportRetrievalTemplateID=1#anchor>>. Acesso em: 13 nov. 2014.

VIANA, F.C. **Análise de Ecoeficiência**: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e Petrodiesel. 2006. 205 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Optimization of integrated biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1754-1761, 2009.

ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. **Ciência e Tecnologia**, v. 73, n. 4, p. 17-26, 2001.

ZHANG, J.; JIANG L. Acid-catalyzed esterification of Zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8995–8998, 2008.