



**INSTITUTO
FEDERAL**
Ceará

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

CAIO VICTOR PEREIRA PASCOAL

**OBTENÇÃO DE BODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU* DAS
AMENDOAS DO COCO CATOLÉ (*Syagrus cearensis*) VIA ULTRASSOM**

MARACANAÚ

2019

CAIO VICTOR PEREIRA PASCOAL

OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU* DAS
AMENDOAS DO COCO CATOLÉ (*Syagrus cearensis*) VIA ULTRASSOM

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Acadêmico em Energias Renováveis do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - Campus Maracanaú, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em energias renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. João Carlos
da Costa Assunção.

MARACANAÚ

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário
Gláucio Barreto de Lima - CRB-3/995

P281 Pascoal, Caio Victor Pereira.
Obtenção de biodiesel por transesterificação *in situ* das amendoas do coco catolé (*Syagrus cearensis*) via ultrassom / Caio Victor Pereira Pascoal -- 2019.
77 f.

Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) -
- Instituto Federal de Educação,
Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Maracanaú,
2019.

Orientador: Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção.

1. BIODIESEL. 2. COCO CATOLÉ - BIODIESEL.
3. TRANSESTERIFICAÇÃO. I. Título.

CDD 333.9539

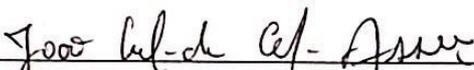
CAIO VICTOR PEREIRA PASCOAL

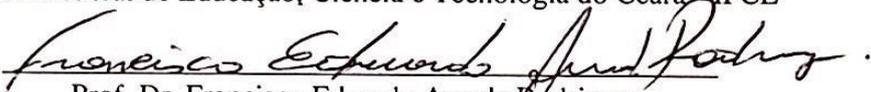
OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO IN SITU DAS AMENDOAS
DO COCO CATOLÉ (*Syagrus cearensis*) VIA ULTRASSOM

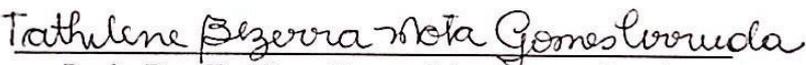
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 22 / 07 / 2019.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE


Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE


Profa. Dra. Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda
Petrobras

Primeiramente, a Deus.

Aos meus pais, José Wilson Pascoal de Oliveira e Rita de Cássia Pereira Pascoal, que tornaram esse sonho possível.

Com carinho, a toda minha família e amigos, pelo apoio emocional e força durante esse momento de tão importante.

Em especial, a minha namorada Renata de Araújo e Silva, por estar ao meu lado sempre e ser de fundamental importância nessa minha conquista.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, a FUNCAP pelo aporte financeiro a pesquisa.

Em segundo lugar, ao meu orientador professor João Carlos, por ter acreditado no meu trabalho como pesquisador e além disso, que sempre foi um exemplo de profissional e pessoa que tive na minha carreira, atuando não só como orientador, mas também como um amigo.

Aos professores e servidores do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis pelo crescimento intelectual.

Ao time de amigos que atuaram nesse trabalho como meu braço direito pelo apoio e diversão, André Luís, Demócrito Duarte, Antônio Caian, Ítalo Moura e Caio César.

Aos professores e alunos do LAQAMB, pelo suporte fornecido no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao IFCE-Campus Maracanaú, pelo suporte fornecido por todos professores, funcionários e terceirizados responsáveis desde 2011 durante meu ingresso no curso de Licenciatura em Química.

“A Cruz Sagrada seja a minha luz, não seja o dragão o meu guia. Retira-te, satanás! Nunca me aconselhes coisas vãs. É mau o que tu me ofereces, bebe tu mesmo os teus venenos!”

(Oração da Medalha de São Bento)

RESUMO

O estudo teve como temática central a produção de biocombustíveis, em especial o biodiesel, a partir da transesterificação *in situ* das amêndoas do coco catolé (*Syagrus cearensis*), uma oleaginosa abundante no nordeste brasileiro, com auxílio de ultrassom. A metodologia consistiu em misturar as amêndoas diretamente com os reagentes para a transesterificação metílica, hidróxido de potássio e metanol, seguida da indução por ondas ultrassônicas. Um planejamento experimental de 4 fatores, sendo eles: tipo de catalisador, proporção de catalisador, proporção de metanol e tempo de reação, foi elaborado para otimização reacional. A partir dos dados experimentais obtidos foi possível identificar as melhores condições para obtenção do rendimento máximo. A composição química do biodiesel do coco catolé foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM), sendo os ésteres metílicos majoritários identificados como: Caprilato (C8:0 -7,09 %), Laurato (C12:0- 45,66%), Mirastato (C14:0- 17,73%). A avaliação do planejamento experimental foi realizada com o auxílio do programa estatístico Statistica V.10 e assim foi definido, baseando-se pelos gráficos de Pareto e probabilidade, quais fatores foram determinantes para o rendimento da reação. Pode-se apontar a influência da proporção de catalisador e o tipo de catalisador. Sendo assim, as condições para a otimização do processo seriam: catalisador alcalino (KOH), proporção do catalisador de 5%, proporção de metanol de 1:6 e tempo de reação no ultrassom de 30 minutos. Diante das condições otimizadas, realizou-se um estudo cinético no qual a reação de transesterificação foi processada em um pequeno reator em contato com a ponteira do equipamento de ultrassom, com temperaturas 15, 20 e 40° C. Nota-se conversões em ésteres metílicos relativamente aceitáveis tendo em vista que o aumento progressivo da temperatura acabou acarretando ao máximo valor de conversão de 82% a 40°C. Sendo assim, no final dos experimentos avaliou-se o consumo energético dos processos (otimização e cinético) e água utilizada na lavagem do biodiesel. É possível afirmar que o método *in situ* associado ao ultrassom é eficaz para a produção de biodiesel.

Palavras chave: Amêndoas do Coco-Catolé; Transesterificação *in situ*; Biodiesel; Ultrassom.

ABSTRACT

The central theme of the study was the production of biofuels, especially biodiesel, from the in-situ transesterification of coconut catolé almonds (*Syagrus cearensis*), an abundant oilseed in northeastern Brazil, with the aid of ultrasound. The methodology consisted of mixing almonds directly with reagents for methyl transesterification, potassium hydroxide and methanol, followed by induction by ultrasonic waves. An experimental design of 4 factors, namely: catalyst type, catalyst ratio, methanol ratio and reaction time, was designed for reaction optimization. From the experimental data obtained it was possible to identify the best conditions to obtain the maximum yield. The chemical composition of coconut catolé biodiesel was determined by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), and the major methyl esters identified as: Caprylate (C8:0 - 7.09%), Laurate (C12:0 - 45.66%), Mirastate (C14:0 - 17.73%). The evaluation of the experimental design was performed with the aid of Statistica V.10 statistical program and was thus defined, based on the Pareto and probability graphs, which factors were determinant for the reaction yield. One can point out the influence of catalyst ratio and catalyst type. Thus, the conditions for process optimization would be: alkaline catalyst (KOH), 5% catalyst ratio, 1: 6 methanol ratio and 30 min ultrasound reaction time. Given the optimized conditions, a kinetic study was performed in which the transesterification reaction was processed in a small reactor in contact with the tip of the ultrasound equipment, at temperatures 15, 20 and 40° C. acceptable since the progressive increase in temperature eventually resulted in the maximum conversion value of 82% at 40 °C . Thus, at the end of the experiments the energy consumption of the processes (optimization and kinetic) and water used in the biodiesel washing were evaluated. It can be said that the in-situ method associated with ultrasound is effective for biodiesel production.

Keywords: Almonds of Catolé Coconut; Transesterification; *in situ*; Biodiesel; Ultrasound.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 — <i>Syagrus cerensis</i> (Noblick) | 19 |
| Figura 2 — Mapa da distribuição da espécie pelo Brasil..... | 21 |
| Figura 3 — Fruto do coco catolé com a exposição da amêndoa..... | 22 |
| Figura 4 — Mecanismo de propagação de ondas ultrassônicas | 32 |
| Figura 5 — Ilustração do início de uma reação química potencializada pelo efeito sonoquímico | 33 |
| Figura 6 — Continuação da reação química potencializada pelo efeito sonoquímico | 34 |
| Figura 7 — Fruto do Coco catolé (<i>Syagrus cearensis</i>)..... | 36 |
| Figura 8 — Ilustração do sistema reacional utilizado | 37 |
| Figura 9 — Aparelho de ultrassom utilizado nos experimentos..... | 38 |
| Figura 10 — Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massa (Shimadzu, Modelo CG-MS QP2010 PLUS) utilizado nas análises | 39 |
| Figura 11 — Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama (ThermoScientific, Modelo Focus Series) utilizado nas análises..... | 40 |
| Figura 12 — Curva de calibração 1 | 41 |
| Figura 13 — Curva de calibração 2..... | 41 |
| Figura 14 — Curva de calibração 3..... | 42 |
| Figura 15 — Curva de calibração 4..... | 42 |
| Figura 16 — Reator utilizado para o estudo cinético | 44 |
| Figura 17 — Ilustração do sistema reacional para o estudo cinético | 45 |
| Figura 18 — Cromatograma dos Ésteres Metílicos do óleo das amêndoas do coco Catolé (<i>Syagrus cearensis</i>)..... | 50 |
| Figura 19 — Espectro de massa do Caprilato de Metila (A) C8:0 Similaridade:96% 50 | |
| Figura 20 — Espectro de massa do Caprato de Metila (B) C10:0 Similaridade:96% 50 | |
| Figura 21 — Espectro de massa do Laurato de Metila (C) C12:0 Similaridade:97% 51 | |
| Figura 22 — Espectro de massa do Miristato de Metila (D) C14:0 Similaridade:97% | 51 |
| Figura 23 — Espectro de massa do Palmitato de Metila (E) C16:0 Similaridade:97% | 51 |
| Figura 24 — Espectro de massa do Estearato de metila (F) C18:0 Similaridade:96% | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 25 — Espectro de massa do Oleato de metila (G) C18:1 Similaridade:95%.. | 52 |
| Figura 26 — Espectro de massa do Linoleato de metila (H) C18:2 Similaridade:95% | 52 |
| Figura 27 — Gráfico de Pareto..... | 56 |
| Figura 28 — Gráficos de A - contorno e B - superfície de resposta para a relação proporção de catalisador (%) e tipo de catalisador | 59 |
| Figura 29 — Gráficos de A - contorno e B - superfície de resposta para a relação proporção de Metanol e tipo de catalisador | 60 |
| Figura 30 — Gráficos de A - Contorno e B - Superfície de resposta para tempo e tipo de catalisador | 61 |
| Figura 31 — Gráfico de contorno e superfície de resposta para proporção de Metanol (1:X) e proporção de catalisador | 62 |
| Figura 32 — Parâmetros de otimização numérica para produção de biodiesel | 62 |
| Figura 33 — Gráfico do estudo cinético a 15 °C | 64 |
| Figura 34 — Gráfico do estudo cinético a 20 °C | 65 |
| Figura 35 — Gráfico do estudo cinético a 40 °C | 66 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 — Ácidos graxos presentes em espécies de <i>Syagrus</i> ocorrentes em Pernambuco, nordeste do Brasil | 20 |
| Tabela 2 — Espécies vegetais com potencial de matéria-prima | 26 |
| Tabela 3 — Média do consume elétrico do processo de transesterificação (realizado com 4 experimentos) | 35 |
| Tabela 4 — Condições para o estudo de otimização | 43 |
| Tabela 5 - Matriz experimental | 43 |
| Tabela 6 — A média do consumo elétrico de todo o processo de transesterificação <i>in situ</i> com auxílio de ultrassom (3 repetições) | 47 |
| Tabela 7 — Utilização de água no procedimento experimental (Experimentos em triplicata)..... | 48 |
| Tabela 8 — Composição química do óleo das amêndoas do coco catolé (<i>Syagrus cearensis</i>)..... | 53 |
| Tabela 9 — Cálculo da massa molar média do óleo das amêndoas de <i>Syagrus cearensis</i> | 54 |
| Tabela 10 — Matriz experimental e os resultados em Ésteres Metílicos para cada condição experimental planejamento fatorial 18 corridas para 24 design | 55 |
| Tabela 11 — Tabela de rendimentos observado vs. previsto..... | 57 |
| Tabela 12 — Análise de Variância (ANOVA) para o modelo quadrático para a produção de biodiesel assistida por ultrassom..... | 57 |
| Tabela 13 — Coeficientes de Regressão | 58 |
| Tabela 14 — Equação linear de primeira ordem e constantes de velocidade para transesterificação <i>in situ</i> de <i>Syagrus cearensis</i> | 67 |
| Tabela 15 — Equação linear de segunda ordem e constantes de velocidade para transesterificação <i>in situ</i> de <i>Syagrus cearensis</i> | 68 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 — Vantagens e desvantagens dos catalisadores utilizados na síntese de biodiesel..... | 29 |
|---|----|

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 Objetivo geral | 17 |
| 2.2 Objetivos específicos: | 17 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 18 |
| 3.1 Matéria-prima | 18 |
| 3.2 Produção e consumo de catolé na região nordeste | 21 |
| 3.3 Problemáticas financeiras na produção de biocombustíveis | 22 |
| 3.4 Biodiesel | 24 |
| 3.4.1 Comparativo entre Biodiesel e Diesel | 25 |
| 3.4.2 Aspecto químico do biodiesel | 27 |
| 3.5 Catalisadores | 28 |
| 3.6 Reação de transesterificação <i>in situ</i> | 30 |
| 3.7 Ultrassom | 31 |
| 3.7.1 Aspectos teóricos da técnica de ultrassom | 32 |
| 3.7.2 Vantagens do ultrassom | 34 |
| 4 METODOLOGIA | 35 |
| 4.1 Beneficiamento da matéria-prima | 35 |
| 4.2 Extração do óleo e avaliação de porcentagem | 36 |
| 4.3 Transesterificação <i>in situ</i> com auxílio de ultrassom | 37 |
| 4.4 Composição do óleo e biodiesel por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM) | 38 |
| 4.5 Análise do biodiesel por cromatografia gasosa | 40 |
| 4.6 Curva de Calibração | 41 |
| 4.7 Estudo de otimização | 42 |
| 4.8.3 Estudo cinético do sistema | 44 |

| | |
|---|-----------|
| 4.8.1 Determinação da cinética de primeira ordem..... | 45 |
| 4.8.2 Determinação da cinética de segunda ordem..... | 46 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 5.1 Consumo de energia elétrica | 47 |
| 5.2 Consumo de água | 48 |
| 5.3 Caracterização do óleo de catolé..... | 49 |
| 5.4 Otimização | 54 |
| 5.5 Avaliação do estudo cinético | 63 |
| 5.5.1 Determinação da energia de ativação..... | 67 |
| 6 CONCLUSÃO | 68 |
| REFERÊNCIAS..... | 70 |

1 INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia mundial provém de fontes não renováveis, como os combustíveis fósseis. Essas são consideravelmente as maiores responsáveis pelas emissões de gases causadores do efeito estufa. Além disso, essas fontes são limitadas com previsão de esgotamento. Portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância para o desenvolvimento da humanidade (AVHAD e MARCHETTI, 2015).

Há uma gama de combustíveis não renováveis dentre os quais os mais conhecidos são a gasolina, o óleo diesel, o gás natural e o carvão mineral. Esses combustíveis são utilizados em uma série de atividades, mas têm como principal ramo o uso em veículos automotores e em usinas termoelétricas. Entretanto, seu uso vem ocasionando sérios problemas ambientais.

Para Lima (2008), este fato acontece pelo fato que o diesel surge como o combustível fóssil mais utilizado no país, com um consumo anual de pouco mais de 40 mil toneladas. Neste sentido, o biodiesel vem sendo bastante estudado, e é avaliado como uma das fontes renováveis em alta expansão para substituição do diesel fóssil no Brasil e no mundo, tendo em vista que no cenário brasileiro, além do benefício ambiental, a produção de biodiesel diminui a necessidade de importação de óleo diesel, favorecendo o resultado de nossa balança comercial (WELDEMICHAEL e ASSEFA, 2016).

Lima Neto e colaboradores (2006) definem biodiesel como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gordura animal, de ocorrência natural e que pode ser produzido, juntamente com a glicerina, a partir de uma reação de transesterificação e esterificação.

É um combustível obtido de fontes limpas e renováveis (ciclo curto do carbono) que não contém compostos sulfurados (não contribui para formação de chuvas ácidas) e aromáticos; apresenta alto número de cetanos (correspondente a octanos na gasolina); e é biodegradável segundo Costa Neto (2000). De fato, diante das características do biodiesel é conveniente investigar quais matérias primas podem ser utilizadas para a obtenção do mesmo, pois estas irão determinar a qualidade do

combustível. Vale ressaltar que a fonte para a produção de biodiesel pode ser selecionada de acordo com a disponibilidade em cada região ou país.

Portanto, é sabido que a demanda por combustíveis fósseis está ascendendo a cada década de desenvolvimento industrial, sendo as pesquisas na área de fontes alternativas uma maneira perspicaz de sanar essa problemática, associando a conservação do meio ambiente e o desenvolvimento econômico.

Sendo assim, o biodiesel seria uma solução plausível perante a possibilidade de obtê-lo a partir de matérias primas naturais de origem nacional, como o coco-catolé (*Syagrus cearensis*), mostrando que o avanço científico pode trazer não apenas benefícios econômicos, mas também mudança social com o incentivo à produção de oleaginosas em todo país.

É na busca em conciliar uma prática sustentável e desenvolvimento tecnológico que esse projeto se insere, com o intuito de desenvolver e caracterizar um combustível ecologicamente limpo com a utilização de uma matéria prima natural do Nordeste brasileiro e abundante na região, como o coco catolé.

Nesse contexto, o objetivo geral deste estudo foi investigar a potencialidade das amêndoas do coco Catolé (*Syagrus cearensis*) como recurso para produção de biocombustíveis, a *priori* biodiesel. Dessa forma, as amêndoas do coco catolé, rica em ácidos graxos de cadeia curta, foram levadas ao sistema reacional para conversão dos ésteres metílicos através da reação de transesterificação alcalina *in situ*. A reação de transesterificação *in situ* foi auxiliada com o equipamento de ultrassom a fim de fornecer energia ao sistema e potencializar os índices de conversão. Ao final da otimização, foi realizado o estudo cinético da reação com a utilização de condições delimitadas em temperaturas iniciando em 15, 20, 40°C.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Otimizar através de planejamento experimental a reação de transesterificação metílica *in situ* das amêndoas do coco Catolé (*Syagrus cearensis*) com auxílio de ultrassom seguido por estudo cinético.

2.2 Objetivos específicos:

- a) Arrecadação e separação das amêndoas do coco catolé (*Syagrus cearensis*);
- b) Extração do óleo a partir das amêndoas do coco catolé (*Syagrus cearensis*);
- c) Produção *in situ* do biodiesel a partir do óleo das amêndoas do coco Catolé;
- d) Determinação da composição em ácidos graxos do biodiesel feito a partir do óleo das amêndoas do coco Catolé (*Syagrus cearensis*);
- e) Otimização da reação de transesterificação metílica *in situ* assistida pela técnica de ultrassom;
- f) Produção e avaliação de um reator para realização do estudo cinético com o auxílio do banho termostático;
- g) Realização do estudo cinético da reação de transesterificação para a obtenção da energia de ativação e ordem reacional;
- h) Avaliação do consumo de energia do processo e água utilizada na lavagem do biodiesel.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Matéria-prima

Silva e colaboradores (2015) afirmam que o Brasil possui uma flora exuberante com rica diversidade de espécies que podem ser utilizadas em várias vertentes para estudos científicos, como por exemplo, a produção de biocombustíveis. Entretanto, esse potencial ainda é pouco explorado, o que pode ser explicado pelos poucos registros observados na literatura sobre a caracterização mais efetiva das espécies presentes no território nacional e a suas possibilidades de utilização e aplicação visando o âmbito industrial.

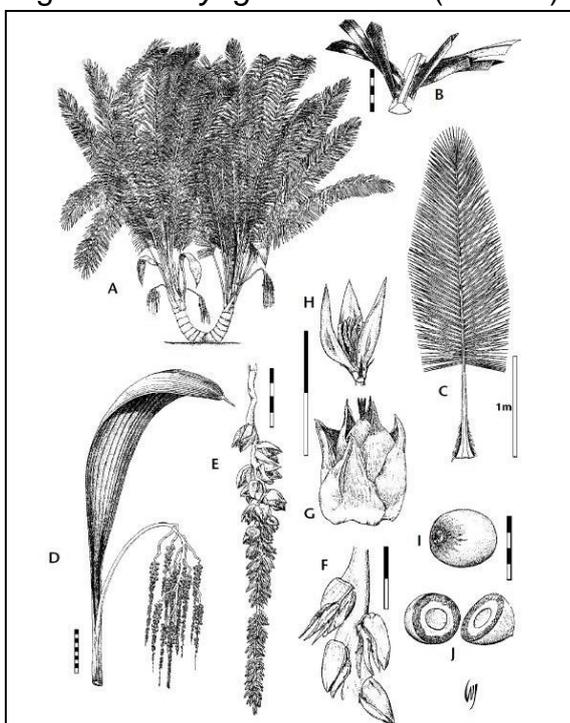
A Caatinga caracteriza-se como uma floresta sazonal, localizada em região semiárida, predominantemente seca e de clima extremamente seco e altas temperaturas, na qual a propagação da vida ocorre de maneira diferenciada. As espécies desse bioma apresentam adaptações diante da necessidade de sobrevivência em condições extremas de existência como a redução de folhas para evitar a perda de água, fotossíntese realizada no caule e etc. (NASCIMENTO *et al.*, 2012).

É importante ressaltar a importância que os produtos da Caatinga têm para a população local, pois na falta de recursos os moradores locais veem-se obrigados a adaptar-se a natureza ao seu redor e utilizará como fonte para sua economia e alimentação (NASCIMENTO *et al.*, 2012).

Entre as diversas espécies desse bioma, destacam-se as palmeiras (Arecaceae), que apresentam grande potencial para a produção de biocombustíveis. Algumas espécies já tiveram seu potencial avaliado para essa finalidade, como por exemplo o Buriti (*Mauritia flexuosa*), Guariroba (*Syagrus oleraceae*) e Babaçu (*Orbignya phalerata Martins*) (ANDRADE e FONSECA, 2016). É válido destacar que embora exista uma preocupação com a competição entre produção de combustíveis de origem vegetal e de alimentos, o intuito do presente trabalho é investigar o potencial da espécie *Syagrus cearenses* para a produção de biodiesel e agregar valor à essa matéria-prima tão abundante.

Deste modo, coco Catolé (*Syagrus cearenses*) é uma espécie encontrada no Nordeste brasileiro carregando consigo uma vantagem sobre algumas espécies, a excelente adaptação ao clima tropical e semiárido. Quanto a morfologia (Figura 1) a espécie é caracterizada pela presença de flores pequenas, geralmente pouco vistosas, reunidas em grandes inflorescências axilares que nascem protegidas por brácteas lenhosas em forma de canoa. Os frutos podem ser secos ou carnosos, sempre indeiscentes (não se abrem espontaneamente quando maduros). As sementes possuem bastante endosperma (JOLY.,2002).

Figura 1 — *Syagrus cearensis* (Noblick)



Fonte: Noblick e Botanical (2004).

(A) hábito, (B) secção da raque mostrando inserção dos folíolos, (C) folha, (D) inflorescência, (E) ramo primário, (F) porção basal dos ramos primários mostrando detalhe das flores, (G) flor com pistilo receptivo, (H) flor estaminada mostrando sépalas lanceoladas, (I) fruto, (J) secção transversal de fruto maduro mostrando cavidade central de semente.

O coco catolé apresenta um alto teor de lipídios, fator essencial para a produção de biocombustíveis e que justifica a escolha da espécie como matéria-prima do presente estudo (NASCIMENTO *et al.*, (2011).

A composição lipídica em ácidos graxos é de suma importância para escolha da matéria-prima, pois é sabido que ácidos graxos saturados encontrados em óleos e gorduras são mais estáveis diante do processo de degradação ocasionada pelo tempo de exposição ao meio externo. O perfil de ácidos graxos presentes nos frutos de espécies de *Syagrus* ocorrentes em Pernambuco, Nordeste do Brasil, é representado na Tabela 1, para a polpa e amêndoas do fruto (SILVA-JUNIOR *et al.*, 2016).

Tabela 1 — Ácidos graxos presentes em espécies de *Syagrus* ocorrentes em Pernambuco, nordeste do Brasil

| Espécies | Parte do fruto | 10:0 | 12:0 | 14:0 | 16:0 | 16:1 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 18:3 |
|---|----------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| Licuri (<i>Syagrus coronata</i>) | polpa | - | - | - | 42,31 | - | 32,3 | 25,3 | - | - |
| | amêndoa | 9,2 | 44,5 | 19,0 | 10,0 | - | 3,8 | 13,4 | - | - |
| Jerivá (<i>Syagrus romanzoffian</i>) | polpa | - | 0,4 | 0,21 | 27,6 | 2,9 | 0,8 | 29,7 | 20,1 | 9,2 |
| | amêndoa | 2,6 | 37,5 | 2,94 | 9,7 | - | - | - | - | - |
| Catolé (<i>Syagrus cearensis</i>) | polpa | - | - | - | 34,4 | - | - | 28,3 | - | - |
| | amêndoa | 3,4 | 38,1 | 3,3 | - | - | - | - | - | - |

Fonte: Silva-júnior e colaboradores (2016)

(- = não detectado), (10:0 = ácido cáprico), (12:0 = ácido láurico), (14:0 = ácido mirístico), (16:0 = ácido palmítico), (16:1 = ácido palmitoleico), (18:0 = ácido esteárico), (18:1 = ácido oleico), (18:2 = ácido linoleico), (18:3 = ácido linolênico).

Ao avaliar a presença dos ácidos graxos majoritários na polpa e nas amêndoas dos exemplares da espécie *Syagrus* constata-se a predominância de ácidos graxos saturados, com destaque para os ácidos Cáprico, Láurico, Mirístico, Palmítico e Esteárico. Com exceção do insaturado ácido Oleico, aqueles encontrados nas amêndoas condizem com a composição básica de frutos da família Arecaceae, de acordo com Clement, Lieras Pérez e Van Leeuwen (2005).

Quando uma determinada matéria-prima apresenta elevado teor de ácidos graxos leves (cadeia carbônica C8 a C14) esta pode ser utilizada para produção de bioquerosene, porque os ésteres de baixo peso molecular são suscetíveis de separação por destilação fracionada e o material obtido apresenta características que se assemelham ao querosene de aviação. Já no caso do biodiesel, normalmente as matérias-primas utilizadas apresentam maior proporção de ácidos graxos C16 a C20.

Portanto, a escolha da matéria-prima está relacionada diretamente com o tipo de biocombustível que se deseja produzir.

Harand *et al.* (2016) mostraram que o teor de óleo nas amêndoas de espécimes de *Syagrus cearensis*, da localidade de Cachoeirinha-Pernambuco, estava entre 50 e 60%, sendo considerado bem elevado. Já o conteúdo na semente se aproximava de 42% de óleo.

3.2 Produção e consumo de catolé na região nordeste

O estudo de Noblick e Botanical (2004) sobre espécies da família Arecaceae mostra a ocorrência de *Syagrus cearenses* no território brasileiro, principalmente em dois estados da região nordeste, Ceará e Pernambuco. Acredita-se que a ocorrência dessa espécie nos referidos estados seja devido aos tipos de solos (Luvissole, Argissolo e Neossolo) (MARQUES *et al.*,2014).

Figura 2 — Mapa da distribuição da espécie pelo Brasil



Fonte: Noblick e Botanical (2004).

Dessa forma, ao avaliar a possibilidade de utilização de uma determinada matéria-prima é necessária a verificação da disponibilidade da mesma na região. De acordo com a logística de produção em escala industrial a oferta de matéria-prima é de suma relevância, sendo este fator determinante para o êxito de pesquisas nesta área.

Segundo Lorenzi e colaboradores (2004), as palmeiras da Família Arecaceae, incluindo a espécie *Syagrus cearenses*, não correm risco de extinção atualmente devido a sua abundância na região Nordeste. Entretanto, os autores fazem um alerta com relação ao aumento da sua utilização em diversas atividades e consequentemente do extrativismo que podem ocasionar a escassez no futuro.

Figura 3 — Fruto do coco catolé com a exposição da amêndoa



Fonte: Autor (2019).

Lorenzi e colaboradores (2004) relatam que nas últimas décadas a palmeira *Syagrus cearensis* foi utilizada em grande parte no comércio regional, cujos produtos são vendidos em feiras, lojas de artigos artesanais, produção de objetos tradicionais como vassouras, chapéus e abanadores feitos a partir de folhas secas, entre outros.

3.3 Problemáticas financeiras na produção de biocombustíveis

Para Rajé e colaboradores (2018) é inegável que a poluição atmosférica tem sido agravada pela utilização intensa dos combustíveis fósseis nas últimas décadas. Portanto, a fim de combater essa realidade o incentivo a pesquisas sobre novas formas de reduzir os danos ambientais e rotas de obtenção de combustíveis renováveis é de suma importância para a sociedade.

Como já foi destacado por Berenblyum e colaboradores (2012) é significativo comentar sobre o amplo destaque que esse tipo de pesquisa vem apresentando nos últimos 30 anos, com destaque para os biocombustíveis, devido à necessidade de sanar a problemática trazida pela crise financeira e as elevadas taxas de crescimento industrial desde o início do século XX.

A utilização de recursos renováveis como fonte energética pode ser uma solução inicialmente cara, mas com a otimização de alguns processos o custo poderá reduzir bastante. Ainda, o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis, a partir de matérias-primas renováveis, possibilita o aproveitamento de materiais que não tem uma utilização tão efetiva na economia nacional.

O desenvolvimento de novos catalisadores e metodologias alternativas, como a transesterificação assistida por ultrassom, carrega consigo um fator crucial sobre como o futuro da pesquisa em combustíveis renováveis pode ser mais acessível ao setor industrial, que requer processos em grande escala.

Lôbo e colaboradores (2009) apresentam as vantagens da utilização do biodiesel como combustível: não tóxico, renovável, melhora a qualidade das emissões durante a combustão, maior lubrificidade em relação ao diesel mineral ocasionando uma redução no desgaste do motor e maior eficiência na queima reduzindo a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Porém, algumas limitações do processo elevam o custo do produto final, como algumas etapas de caracterização e a extração lipídica, que recebem destaque da crítica científica e merecem atenção em busca de melhoria.

Pesquisas em combustíveis renováveis, especialmente biodiesel, pouco discutem sobre o quão elevado são os custos operacionais associados a sua produção, e ainda sobre a quantidade de água que é utilizada no processo de neutralização. Sendo assim, ao considerar o aspecto ambiental os custos do processo podem se tornam inviáveis em escala industrial.

Blazy e colaboradores (2015) apontam que o preço do diesel mineral no mercado mundial pode ser afetado por três aspectos: a variedade de matéria-prima, a oferta e a demanda pelo produto e as políticas públicas associadas ao setor. Portanto, faz-se necessário reduzir ao máximo a quantidade de etapas de produção afim de diminuir os custos do produto final e torná-lo competitivo ao mercado.

A obtenção de combustíveis renováveis passa por vários tipos de processos de conversão. Para o biodiesel, por exemplo, a transesterificação é mais popular podendo ocorrer com auxílio de catalisadores enzimáticos, básicos ou ácidos, que podem influenciar diretamente nas taxas de conversão, e conseqüentemente, no preço final.

Nesse contexto, a produção de biodiesel a partir de óleo vegetal ou gordura animal é normalmente de 10 a 50% mais caras do que a de diesel originado de petróleo (SANTORI *et al.*, 2012). Portanto, uma alternativa seria procurar novas fontes mais acessíveis em termos econômicos e de logística para a região produtora.

3.4 Biodiesel

Para Mostafaei e colaboradores (2015) o biodiesel é definido como o produto final da reação de transesterificação entre a fonte lipídica, um álcool de cadeia curta podendo ser o metanol ou etanol na presença de um catalisador ácido, básico, enzimático ou sem o mesmo, gerando glicerol como subproduto. A pesquisa sobre biodiesel ganhou atenção nas últimas décadas devido as problemáticas ambientais atuais, como o esgotamento de recursos naturais não-renováveis e as mudanças climáticas.

A utilização de combustível alternativo está associada ao fato que esse deve conter algumas similaridades entre o diesel de petróleo. Além da qualidade de injeção expressa pelo número de cetanos, muitas outras propriedades são igualmente importantes para demonstrar a adequação do biodiesel como combustível alternativo. O calor específico, o ponto de fluidez, a viscosidade cinemática, a estabilidade a oxidação e lubricidade figuram entre as mais importantes dentre as propriedades (KNOTHE *et al.*, 2006).

Uma das principais vantagens da utilização do biodiesel seria a redução de emissão de poluentes em motores. De acordo com Knothe e colaboradores (2006) a utilização de 60% de biodiesel adicionado ao diesel mineral levaria ao final de sua combustão a redução de emissão em -30% Matéria Particulada, -40% de Monóxido de carbono e -50% de Hidrocarbonetos. A necessidade de redução desses valores é eminente, as partículas dos motores a diesel apresentam tendência a induzir câncer

de pulmão em humanos, o potencial mutagênico dos materiais particulados foi determinado para estimar os seus possíveis efeitos carcinogênicos sobre a saúde (USEPA., 2002; KNOTHE *et al.*, 2006).

3.4.1 Comparativo entre Biodiesel e Diesel

A avaliação das vantagens e desvantagens da utilização de determinado combustível deve levar em consideração as características químicas de ambos, considerando as mesmas condições de operação, já que um determinado combustível pode ter um desempenho diferente de acordo com as condições de temperatura da região onde este é utilizado.

Partindo do conhecimento que os sistemas de ignição utilizados nos motores atuais foram desenvolvidos para utilizar o diesel mineral como fonte calorífica, Chen Hao e colaboradores (2018) e Hosseinzadeh-bandbafha e colaboradores (2018) voltaram suas investigações para a análise comparativa do desempenho do biodiesel e do diesel mineral.

O diesel mineral é definido por Mohd Noor e colaboradores (2018) como um combustível formado principalmente por átomos de carbono e hidrogênio. Esses hidrocarbonetos apresentam baixas concentrações de enxofre, nitrogênio e oxigênio. O diesel é obtido como produto da destilação fracionada do petróleo, contendo de 12 a 22 átomos de carbono, constituindo o diesel leve e pesado, estando sua temperatura de destilação no intervalo de 260°C e 340°C. Ademais esse é o combustível produzido em maior escala e um dos combustíveis mais utilizados no Brasil.

Entretanto, como qualquer combustível de origem fóssil, o diesel emite quantidades consideráveis de substâncias tóxicas como benzeno, hidrocarbonatos aromáticos policíclicos e óxidos de nitrogênio (NO_x) que podem causar efeitos maléficis aos seres vivos quanto ao meio ambiente (AGARWAL *et al.*,2011).

O primeiro relato do desenvolvimento de um combustível de origem renovável veio da experiência realizada em 1910 por Rudolf Diesel, que utilizou o óleo de amendoim como fonte energética em um motor exposto em uma feira automobilística. A partir dessa experiência ficou demonstrado a possibilidade da produção de combustível a partir de matéria-prima renovável (Mohd Noor, Noor e Mamat, 2018).

Essa descoberta impulsionou a investigação de novas matérias-primas. De acordo com Sadeghinezhad e colaboradores (2013), mais de 350 espécies já foram identificadas como possíveis recursos aplicáveis como matéria-prima para a obtenção de biocombustíveis.

Agarwal e colaboradores (2011) fizeram um levantamento das matérias-primas mais utilizadas em alguns países, incluindo o Brasil (Tabela 2).

Tabela 2 — Espécies vegetais com potencial de matéria-prima para produção de biodiesel em diversos países

| País | Matéria-prima |
|-------------|-------------------------|
| Itália | Colza e girassol |
| Indonésia | Óleo de palma |
| Índia | Jatropha e pongamia |
| Grécia | Semente de algodão |
| França | Colza e girassol |
| China | Colza e óleo de rejeito |
| Brasil | Soja e óleo de palma |

Fonte: Dados compilados e traduzidos de Agarwal e colaboradores (2011).

No Brasil destaca-se o óleo de soja, uma vez que o país é o segundo maior produtor mundial do grão (CONAB, 2018). Esse fator possibilita a utilização da soja como uma das principais matrizes de produção de biodiesel no Brasil.

Além disso, segundo dados apresentados por Mohd e colaboradores (2018), em 2016 o Brasil ocupava a segunda posição entre os maiores produtores mundiais de biodiesel. A produção naquele ano foi estimada em 3,8 bilhões de litros, mostrando que apesar das problemáticas relacionadas à produção de biocombustíveis no país essa possibilidade pode gerar inúmeros benefícios ao mercado nacional brasileiro.

Nesse contexto, para Chisti (2008) o biodiesel apresenta duas vantagens: a mitigação dos índices de emissão de dióxido de carbono e ser um substituinte viável para o petróleo mineral no futuro do transporte em geral.

Assim, diante dessa possibilidade de redução das emissões de poluentes nas últimas décadas, a utilização de um combustível de origem renovável seria uma alternativa a princípio de custo elevado, mas que traria muitos benefícios a longo prazo.

Como alternativa visando a redução do custo de produção de biocombustíveis está o reaproveitamento de resíduos de outros processos, que além de ser uma opção favorável ao meio ambiente, também agrega valor a esse resíduo. Nesse sentido, Adewale e colaboradores (2015) relatam o uso do sebo bovino, um resíduo do processo de extração da carne, para produzir biodiesel ou até mesmo outros combustíveis.

Cavalett e Ortega (2010) realizaram um estudo para estimar o custo final para a produção de biodiesel. Observaram que nas últimas décadas o preço do biodiesel foi de aproximadamente 2.20 Dólares /Kg para produzir 1 litro. Embora cada tonelada de biodiesel origine aproximadamente 104.4 Kg de glicerol, esse pode ser reutilizado em diversos setores da indústria agregando valor ao produto final.

Assim, ao avaliar a viabilidade de um determinado combustível deve-se considerar todos os custos, desde a extração do óleo até a distribuição do produto final ao consumidor. Cavalett e Ortega (2010) ressaltam que a produção de biodiesel pode afetar o preço de comercialização da matéria-prima para outros setores, e assim, impactar na economia da região produtora dessa matéria-prima.

Outro aspecto que deve ser levado em consideração é a necessidade do aumento das áreas de cultivo para a produção de biodiesel a partir de matéria-prima vegetal. Se não realizado de maneira controlada, pode desencadear uma série de problemas ambientais, tais como processos de desflorestamento, perda de espécies nativas, perda de habitat, extinção de espécies endêmicas, entre outros.

3.4.2 Aspecto químico do biodiesel

Com o intuito de mostrar o quão lenta é a reação de transesterificação sem a utilização de catalisadores Canakci e Gerpen (1999) realizaram experimentos obtendo rendimento de 98%, porém após 48 horas de reação. Diante desses resultados, constata-se que a reação de transesterificação sem a utilização de catalisadores apresenta um tempo de reação extenso e, por isso economicamente inviável, tornando o processo inaplicável a nível industrial, justificando a necessidade do uso de catalisadores.

A adição de co-solvente na reação de metanólise de óleos vegetais, como tetrahidrofurano (THF) ou metil *terc*-butil éter (MTBE), acelera significativamente a

velocidade da reação por aumentar a solubilidade do metanol no óleo vegetal, chegando a permitir a obtenção de velocidades comparáveis a processos mais rápidos, como a reação de butanolise. Essa medida foi proposta como alternativa para superar a miscibilidade limitada entre o álcool e o óleo nos primeiros estágios da reação, criando um sistema monofásico (BOOCOCK *et al.* 1996; KNOTHE *et al.*, 2006).

Segundo Dias e colaboradores (2012), a explicação para a utilização do álcool na reação de transesterificação é justificada pelo fato que ele é um dos principais grupos químicos envolvidos no meio reacional em contato com a fonte lipídica. O álcool é responsável por solubilizar o catalisador originando o Metóxido ou Etóxido, dependendo do álcool utilizado, assim é realizado o ataque a molécula de triacilgliceróis para produção dos os alquil ésteres (biodiesel) correspondente.

O metanol é muito empregado para produção de biodiesel porque é geralmente o álcool de menor custo, no entanto, outros álcoois como etanol e isopropanol podem ser empregados para produzir biodiesel de qualidade superior (KNOTHE *et al.*, 2006).

3.5 Catalisadores

Um catalisador é uma substância que acelera a velocidade da reação sem ser consumido. Esse atua fornecendo uma rota alternativa para a reação com uma energia de ativação menor, acelerando todo o processo. O catalisador não altera a energia dos reagentes ou produtos e, portanto, a posição do equilíbrio não é afetada pela presença do mesmo no sistema justificando a sua utilização sem acarretar prejuízos com o decorrer do equilíbrio químico (KLEIN, 2016).

Para James e Brady (1986), os catalisadores são divididos em duas categorias: heterogêneos e homogêneos. Os catalisadores homogêneos estão presentes na mesma fase que os reagentes e, deste modo, aceleraram o processo através da formação de um intermediário reativo com um dos reagentes. Analogamente, o catalisador heterogêneo ao se apresentar em estado físico diferente, proporciona uma interação inferior com o meio reacional. Dentro dos estudos relacionados a produção de biocombustíveis, os catalisadores homogêneos como (hidróxido de potássio e de sódio) são mais utilizados devido sua facilidade de interação, maior rendimento e preço acessível.

A aplicabilidade de catalisadores no âmbito científico é bem ampla. Dias *et al.* (2012) e Wen *et al.* (2010) descreveram que a produção de biodiesel nos Estados Unidos utiliza em sua grande maioria catalisadores homogêneos. Bennett, Wilson e Lee (2016) destacam o papel dos catalisadores heterogêneos para a sustentabilidade dos processos catalíticos, onde em muitos casos, o elevado custo de produção e o desperdício de material o tornam inviável.

Como desvantagens dos catalisadores heterogêneos se pode destacar: baixa atividade catalítica resultando em rendimentos desfavoráveis, elevados tempos de reações, baixa estabilidade térmica, necessidade de alta temperatura e elevadas quantidades de metanol dependendo do catalisador (WEN *et al.*,2010). Dessa forma, a avaliação das desvantagens e vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos para a produção biocombustíveis é simplificada no quadro 1.

Quadro 1 — Vantagens e desvantagens dos catalisadores utilizados na síntese de biodiesel

| Método | Vantagens | Desvantagens |
|----------------------|---|---|
| Alcalina homogênea | Alto rendimento, baixo custo e rápida taxa de reação | Neutralização de ácidos graxos livres, geração de águas residuais, recuperação difícil de catalisadores e purificação de produtos necessários |
| Ácida homogênea | Alto rendimento (sob certas condições), conversão de ácidos graxos livres em biodiesel, baixo custo e taxa de reação média | Geração de águas residuais, corrosão de equipamentos, recuperação difícil de catalisadores e purificação de produtos necessários |
| Alcalina heterogênea | Alto rendimento, custo médio, taxa de reação rápida, reutilização e pode ser usado em um processo contínuo | Alta exigência de energia, preparação tediosa de catalisador, lixiviação de catalisador e baixa área de superfície |
| Ácida heterogênea | Alto rendimento, custo médio, taxa de reação rápida, reutilização, conversão de ácidos graxos livres em biodiesel e pode ser usado em processo contínuo | Baixa concentração de sítios ativos, alto custo do estoque de catalisador, preparação tediosa de catalisadores e lixiviação de catalisadores |

Fonte: Fonseca e colaboradores (2019).

3.6 Reação de transesterificação *in situ*

O método convencional de transesterificação carrega consigo problemas ambientais e econômicos, como por exemplo: quantidade demasiada de solvente na extração do óleo e elevado volume de água na neutralizar do biodiesel, necessário para retirar o excesso de catalisador (ácido ou básico) e emulsões (LEUNG *et al.*, 2010).

Sobre a metodologia tradicional para obtenção de biodiesel, Ma e Hanna (1999) relatam que esta gera um grande excedente de águas residuais (acidificadas ou alcalinas). Com isso, o descarte incorreto desse resíduo pode comprometer pias e tubulações, gerando gastos adicionais com reparos ao passar do tempo. Já Thakkar e colaboradores (2018) destacam o número excessivo de etapas até chegar-se ao combustível final. Com isso, o processo de extração do óleo é responsável por 70% do custo final do biodiesel. Portanto, a busca por técnicas que reduzam a quantidade de etapas de produção seria importante para o futuro desenvolvimento de pesquisas sobre biocombustíveis.

Uma alternativa para amenizar os problemas associados ao método tradicional seria a utilização da transesterificação *in situ*, onde a matéria-prima é colocada em contato direto com os reagentes eliminando a etapa de extração do óleo e purificação (SHUIT *et al.*, 2010).

Diante dessa realidade, a utilização da metodologia *in situ* poderia reduzir a extensa sequência de produção associada ao óleo pré-extraído e maximizar o rendimento do biodiesel. O uso de reagentes e solventes é reduzido uma vez que não é necessário utilizar hexano por exemplo para se extrair o óleo bruto antes da reação, e as preocupações sobre a eliminação de resíduos são evitadas. A diminuição nos custos de produção e o aumento do rendimento do biodiesel podem ser alcançados pela transesterificação *in situ* ou pela extração reativa, na qual o biodiesel é produzido diretamente a partir das matérias-primas que contêm óleo (TAHERKHANI; SADRAMELI, 2018).

Ainda, a transesterificação *in situ* tem sido empregada em diferentes fontes de triglicerídeos, como óleos comestíveis e não comestíveis, como grãos de café úmidos, colza, sementes de *Cynara cardunculus* L., sementes de soja, pinhão manso,

sementes de mamona, sementes de girassol, sementes de uva, moagem de arroz, caroço de algodão e assim por diante (KONTOMINAS *et al.*, 2015; TAHERKHANI; SADRAMELI, 2018) devido a sua praticidade onde é montado o sistema reacional em conjunto com o co-solvente e a matéria prima é adicionada diretamente na reação.

A utilização da técnica *in situ* para produção de biocombustíveis pode ser considerada um caminho promissor e ambientalmente mais viável devido à economia energética, de reagentes e produzir menos excedente químico. Uma das principais vantagens do processo, a obtenção do biocombustível sem a etapa de extração do óleo, leva a redução do número de etapas envolvidas baixando por consequência o preço do combustível final (SARA *et al.*, 2016). Vale a pena ressaltar, o ineditismo do projeto em utilizar o coco catolé como matéria prima para a produção de combustível alternativo. Tendo em vista a escassez de trabalhos abordando a utilização do coco catolé como matéria prima em aplicação química.

3.7 Ultrassom

Antonio e colaboradores (2000) afirmam que Curie descobriu o ultrassom no ano de 1880 durante seus estudos sobre o efeito piezométrico, capacidade de cristais em gerar tensão elétrica como resposta a pressão mecânica.

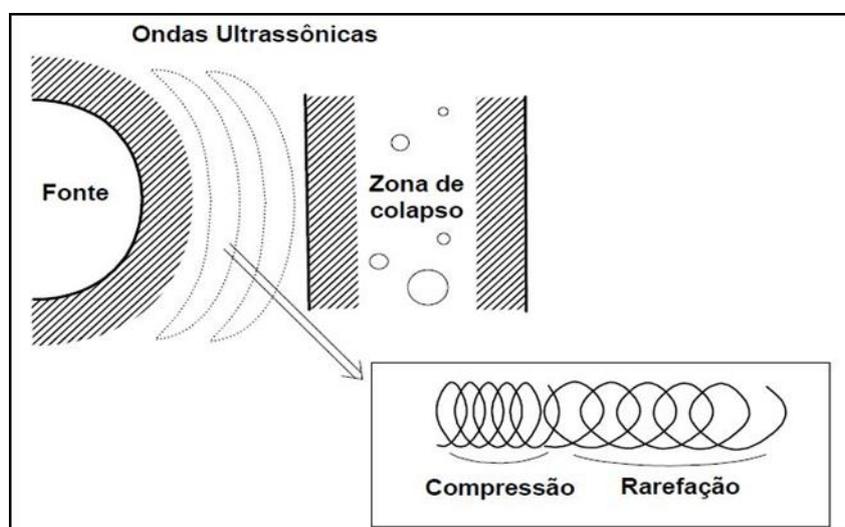
Segundo Suslick (1989), o início da pesquisa sobre ultrassom veio da curiosidade de Sr. John I. Thornycroft e Sydney W. Barnaby durante as observações do processo de decolagem do caça britânico Destroyer e lançamento de mísseis. Foi observado que durante a passagem do caça sobre a superfície aquática e durante a projeção do míssil, a vibração gerada causava a implosão de bolhas e/ou cavidades na água. Esse fenômeno ficou conhecido como cavitação.

Suslick (1989) afirmou que Rayleigh em 1917 demonstrou que durante o lançamento de mísseis do jato Destroyer a vibração gerava uma alta turbulência, elevando a temperatura e a pressão nas cavidades da lâmina de água. Alfredo Loomis foi o primeiro químico a reconhecer o efeito anômalo das ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido. Com esses fatos marcou-se o início do desenvolvimento do estudo sobre ultrassom e a explicação do efeito que seria denominado como sonoquímico.

3.7.1 Aspectos teóricos da técnica de ultrassom

De acordo com Ranjan e colaboradores (2016) a técnica de ultrassom baseia-se na aplicação de ondas sônicas (20 kHz a 10 MHz) sobre um sistema reacional. Assim, existe a transmissão de ondas longitudinais em ciclos ultrassônicos divididos em compressão e rarefação. Na compressão existe o acomodamento das partículas em vibração, em seguida vem o momento de rarefação com a expansão das ondas ultrassônicas. Estes são ilustrados na figura 4 a seguir.

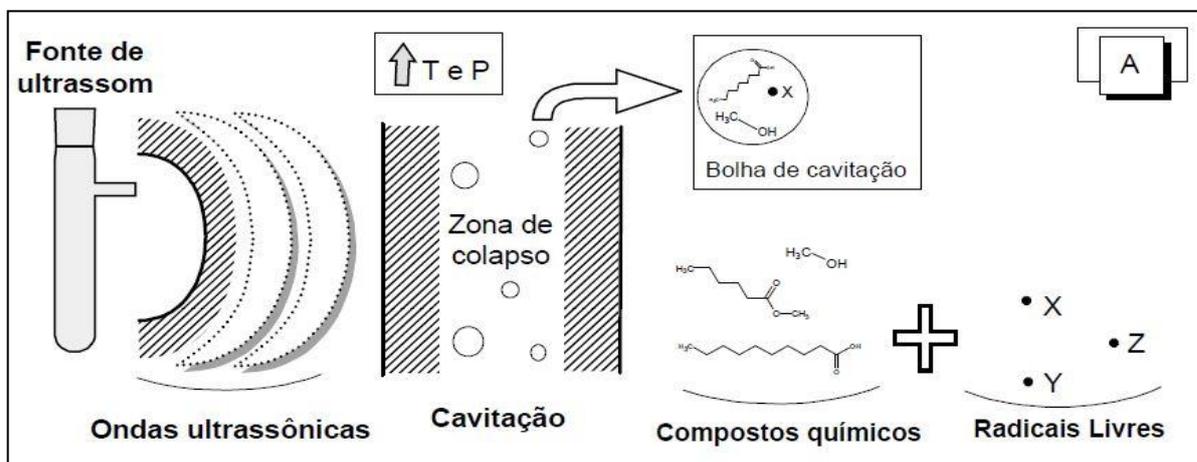
Figura 4 — Mecanismo de propagação de ondas ultrassônicas



Fonte: Autor (2019).

Sobre o processo ressalta-se a importância da fonte ultrassônica, responsável por propagar as ondas ultrassônicas no meio reacional. Segundo, Gallego, Juárez e Graff (2014), as zonas de colapso podem levar o meio reacional a condições energéticas tão extremas que a temperatura pode alcançar 5000K e pressões de até 50 Mpa.

Figura 5 — Ilustração do início de uma reação química potencializada pelo efeito sonoquímico

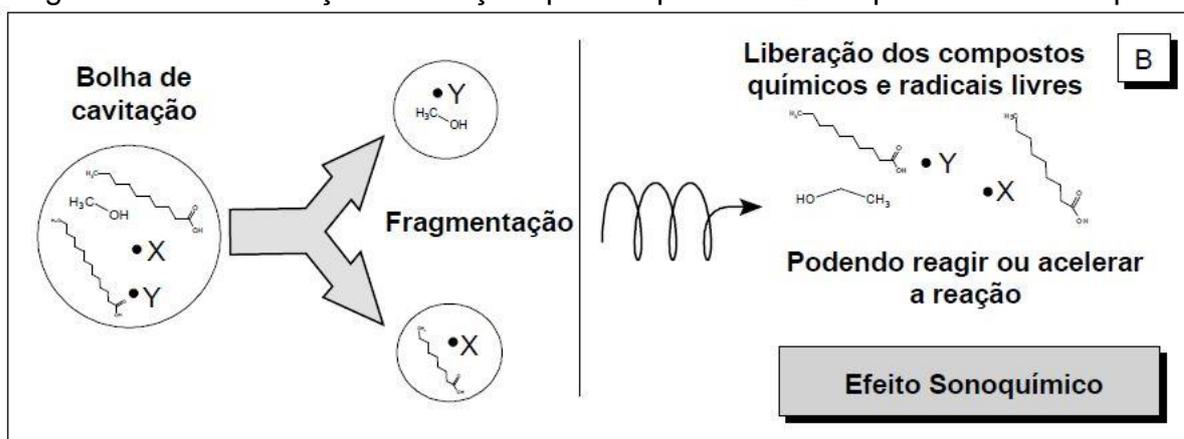


Fonte: Autor (2019).

Ranjan e colaboradores (2016) descrevem que reação química é potencializada pelas ondas de ultrassom exibindo conversões mais eficientes devido a intensa energia aplicada no sistema. Baseado nas informações destes autores sobre o fenômeno sonoquímico elaborou-se um modelo, representado na figura 5, destacando a indução da reação de transesterificação.

Com a aplicação das ondas ultrassônicas e formação da zona de colapso bolhas são geradas no processo de compressão e rarefação. Sendo expostos a uma elevada quantidade de bolhas os compostos químicos acabam sendo inseridos nas mesmas e levados ao meio reacional onde ocorre a fragmentação. Os compostos iniciais, após a separação das bolhas, geram compostos menores, que devido a essa maior interação potencializa a reação (figura 6).

Figura 6 — Continuação da reação química potencializada pelo efeito sonoquímico



Fonte: Autor (2019).

3.7.2 Vantagens do ultrassom

A utilização do ultrassom beneficia a interação interfacial líquido-líquido entre os reagentes através do melhoramento da emulsificação dos compostos. Essa característica é vantajosa e importante para reações em materiais mais viscosos devido a formação de bolhas originadas pelo processo de cavitação (KUMAR *et al.*, 2014).

Ehimen e colaboradores (2012) mostraram que essa técnica apresenta determinadas vantagens para reações de transesterificação, como: ampliação na conversão dos ésteres metílicos, melhor transferência de massa entre as fases durante a extração e redução de tempo de reação.

Segundo Maneechakr e colaboradores (2015) a utilização de ultrassom possibilitou a redução do tempo de reação, temperatura e quantidade de catalisador para o experimento. Isso se deve a potencialização da reação, onde antes seriam necessárias horas agora minutos levam a resultados similares. Além disso, com a otimização do processo a utilização de reagentes seria mínima.

Baseando no trabalho de Thanh e colaboradores (2010) realizou-se um levantamento do gasto energético do processo de obtenção do biodiesel por transesterificação metílica *in situ* das amêndoas *Syagrus cearenses* mediada por ultrassom. A Tabela 3 ilustra o detalhamento do gasto de energia do processo.

Tabela 3 — Média do consumo elétrico do processo de transesterificação (realizado com 4 experimentos)

| Etapas | Equipamentos | Potência (Wxh⁻¹) | Tempo (H) | Consumo(W) |
|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|
| Transesterificação | Ultrassom e bomba líquida | 1000 | 0,85 | 850 W |
| Lavagem | Agitador mecânico | 200 | 0,5 | 100 W |
| Secagem | Aquecedor e Bomba a vácuo | 1200 | 3,0 | 3600 W |
| Total | - | - | - | 4550 W |

Fonte: Thanh e colaboradores (2010).

Thanh e colaboradores (2010) encontraram um consumo médio de 1.137 W com a realização dos experimentos em quadruplicata, muito superior ao calculado neste trabalho. Portanto, ressalta-se a importância desta informação para se avaliar a possibilidade de ampliar o processo para escala industrial.

4 METODOLOGIA

4.1 Beneficiamento da matéria-prima

Foram utilizadas as amêndoas do fruto conhecido como Coko Catolé (*Syagrus cearensis*) adquiridas no mercado regional da cidade de Juazeiro do Norte-CE, no primeiro trimestre de 2018. Os frutos foram lavados com água destilada para uma limpeza prévia antes da manipulação (seção A da figura 7).

Seguindo a metodologia de Vieira e colaboradores (2012) foi retirada a polpa do fruto (seção B da figura 7), separação das amêndoas (seção C da figura 7) e posteriormente trituração (seção D da figura 7) em liquidificador (Arno, 400 W) a fim de aumentar a superfície de contato e melhorar a interação com o meio reacional. Finalmente, foram colocadas para secar em estufa (Nova Ética, 700 W) a 60 ° C por um período de 1h evitando a proliferação de fungos nas amostras.

Figura 7 — Fruto do Coco catolé (*Syagrus cearensis*)

Fonte: Autor (2019).

A - Fruto do Coco catolé (*Syagrus cearensis*) inteiro / B - Corte transversal do fruto com ênfase na amêndoa / C - Amêndoa extraída do fruto / D - Amêndoas trituradas.

4.2 Extração do óleo e avaliação de porcentagem

Inicialmente, a extração do óleo foi realizada por meio de sistema de extrator Soxhlet, antes, as amêndoas já trituradas foram secas em estufa a 100 ° C pelo período de 1 hora. Ao final, do processo de secagem estas permaneceram no dessecador até temperatura ambiente para favorecimento do processo de extração e completa retirada de umidade. Em seguida, o material seco foi disposto em cartuchos feitos a partir de papel filtro, com aproximadamente 150 g de amêndoas e inseridos na corneta do extrator. O balão de extração foi preenchido com aproximadamente 600 mL de solvente Hexano P.A.

Assim, o sistema foi aquecido com auxílio de manta elétrica de 1,0 L, o processo se repete até o tempo final das 6 horas de extração. Em seguida o solvente foi recuperado em sistema de roto evaporação a vácuo submetido à pressão reduzida de 450 mmHg a uma temperatura de 60 °C. O conteúdo foi então seco durante 1 hora a 100 ° C para posteriormente refina-lo. Ao final do processo de extração calculou-se o teor de óleo nas amêndoas pós extração, valor de 57,3%.

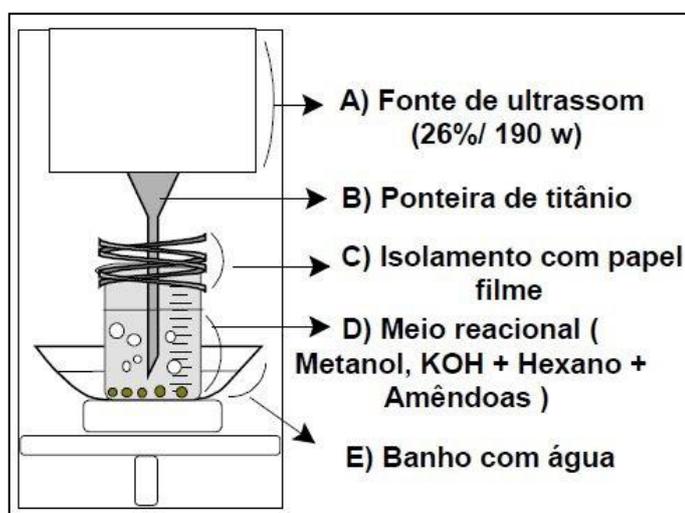
4.3 Transesterificação *in situ* com auxílio de ultrassom

O experimento inicial para transesterificação *in situ* auxiliada por ultrassom deu-se pela pesagem de 2,0 g de amêndoas trituradas e secas em balança analítica seguida pela adição de Metóxido de Sódio, preparado pela mistura de Metanol 30% (Dinâmica, 99,8%) e KOH 5% (Dinâmica, 85%), previamente solubilizado durante 15 minutos antes de ser adicionado ao sistema. Essa metodologia foi adaptada de Suganya e colaboradores (2014).

Seguindo a metodologia de Yellapu e colaboradores (2017) e Suganya e colaboradores (2014) adicionou-se 15 mL de Hexano (Dinâmica, 99,5%) como co-solvente na mistura reacional. Na literatura é relatado que o hexano é preferido para a extração de óleo por conter inúmeras vantagens, entre elas apresentar baixo ponto de ebulição, que diminui a decomposição do óleo, e facilitar a interação entre a amostra e os reagentes (CHENG; ROSENTRATER, 2017).

Um fator relevante foi a utilização de papel filme para o fechamento da abertura do recipiente reacional, béquer, para reduzir a evaporação. O reator foi colocado em banho de água natural para também diminuir a evaporação dos reagentes, pois há aumento da temperatura devido a ponteira do equipamento transmitir uma alta carga energética para o sistema. Na figura 8 observa-se um modelo sistemático de como foi montado o sistema reacional utilizado.

Figura 8 — Ilustração do sistema reacional utilizado nos experimentos com ultrassom



Fonte: Autor (2019).

O sistema foi levado ao equipamento de ultrassom (ULTRASONICS, 750 Hz) com potência ajustada para 26% da máxima (190 Hz) com pulsos de 1 minuto, durante 10 minutos. Essa frequência foi definida com base na frequência utilizada em trabalhos da literatura (HO *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2016; YELLAPU *et al.*, 2017).

Ao final da reação o produto foi filtrado em papel de filtro qualitativo 80 g (UNIFIL), utilizando sistema de vácuo com funil de Buchner 90 mm (Laborglass), Kitassato de 250 mL e bomba a vácuo (New Pump, 200W). Após a filtragem a amostra foi colocada em funil de separação de 125 mL para lavagem por partição com três porções de 15 mL de água destilada, para a eliminação do excesso de base testada com a verificação pelo indicador (fenolftaleína). Finalmente, a limpeza da ponteira do equipamento foi feita com etanol.

Figura 9 — Aparelho de ultrassom utilizado nos experimentos



Fonte: Autor (2019)

4.4 Composição do óleo e biodiesel por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM)

As amostras foram analisadas em equipamento de CG-EM de marca Shimadzu, modelo QP2010 SE, utilizando as seguintes condições de operação:

temperatura inicial do injetor 250 °C, interface a 280 °C e fonte de íons a 280°C, coluna RTA-5MS (30 m x 0,25 mm DI x 0,25mm), fluxo na coluna de 1,0 mL/min, He como gás de arraste com pressão 500 psi ; modo razão tipo Taxa de aquecimento de 80 a 180 °C (10 ° C /min); 180 a 280 °C (10 ° C /min); 280°C por 5 minutos com tempo de corrida de início com 3 mim e finalização de 38 mim.

Ainda com relação às condições de operação do equipamento, estabeleceu-se o controle do fluxo em velocidade linear de 36,8 cm/s, fluxo de purga 3,0 mL/min, pressão de 65 Kpa e fluxo total de 53,9 mL/min. Para o funcionamento do espectrômetro de massa, estabeleceu-se as seguintes condições: temperatura da interface de 280 ° C, tempo de corte do solvente de 3 minutos e micro avaliação iônica de 0,1 micrometros.

Dessa forma, com os dados obtidos foi possível determinar a identidade dos ácidos graxos, na forma de ésteres metílicos, presentes no óleo, assim como calcular a massa molar média do óleo de catolé, sendo esse dado crucial no estudo químico para se estimar as proporções de catalisador e álcool na reação de transesterificação. A composição do biodiesel também foi avaliada através dos mesmos resultados (ZHANG *et al*, 2016).

Figura 10 — Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massa (Shimadzu, Modelo CG-MS QP2010 PLUS) utilizado nas análises



Fonte: Autor (2019).

4.5 Análise do biodiesel por cromatografia gasosa

O acompanhamento das reações de transesterificação metílica *in situ* via ultrassom foi realizada a partir do doseamento dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC), a partir de curvas de calibração de padrão externo. Portanto, o estudo de otimização por planejamento experimental e a cinética de reação utilizaram os dados das análises CG-DIC.

O equipamento utilizado foi um CG-DIC Modelo Focus da ThermoScientific equipado com coluna capilar NTS 05 (30 m; 0,32mm; 0,25 μm). As condições experimentais do equipamento do forno: rampa de aquecimento de 80-100 °C (5 °C/min), 180-220 °C (10 °C/min), 220-280 °C (3 °C/min), 280 °C (20 min). Essas condições foram levadas a tempo de espera de 2 minutos ao final da rampa. Injetor operou em modo Split com temperatura inicial de 250 °C, fluxo Split: 50 mL/min, razão do Split: 10. O fluxo na coluna foi 1 mL/min e o total 25mL/min como makeup. O detector utilizou temperatura de 250 °C, com limiar de ignição 1,0 pA.

Figura 11 — Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama (ThermoScientific, Modelo Focus Series) utilizado nas análises



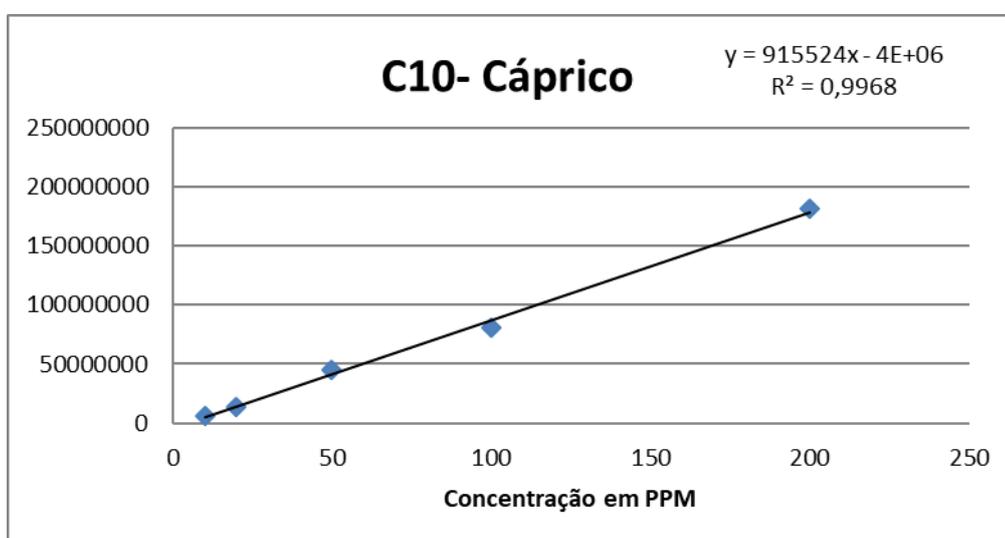
Fonte: Autor (2019).

4.6 Curva de Calibração

Construiu-se uma curva de calibração, utilizando os padrões dos ésteres metílicos presentes na amostra, a fim de se quantificar as concentrações de ésteres metílicos presentes no produto final.

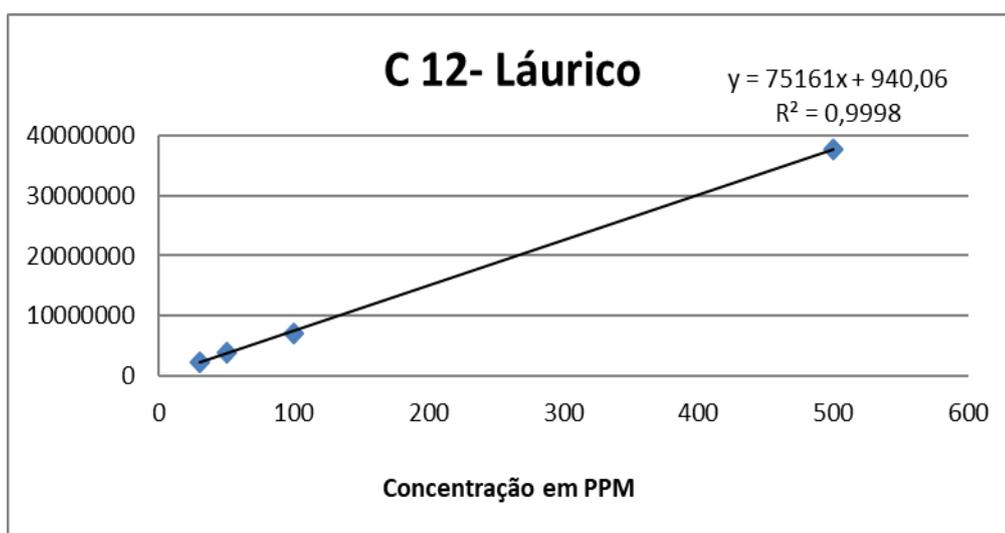
Utilizou-se as curvas expostas da figura 12-15, para a identificação dos valores de concentração.

Figura 12 — Curva de calibração 1



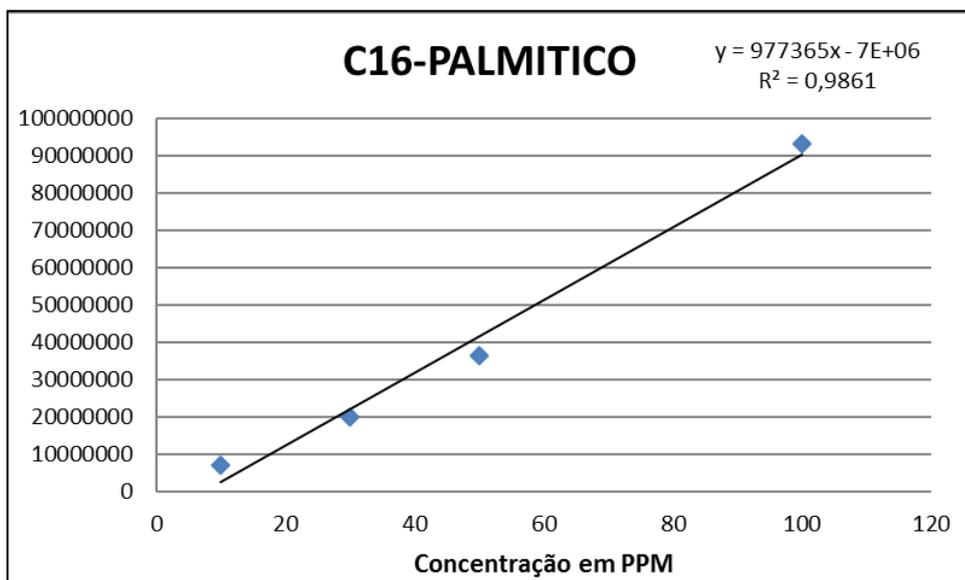
Fonte: Autor (2019).

Figura 13 — Curva de calibração 2



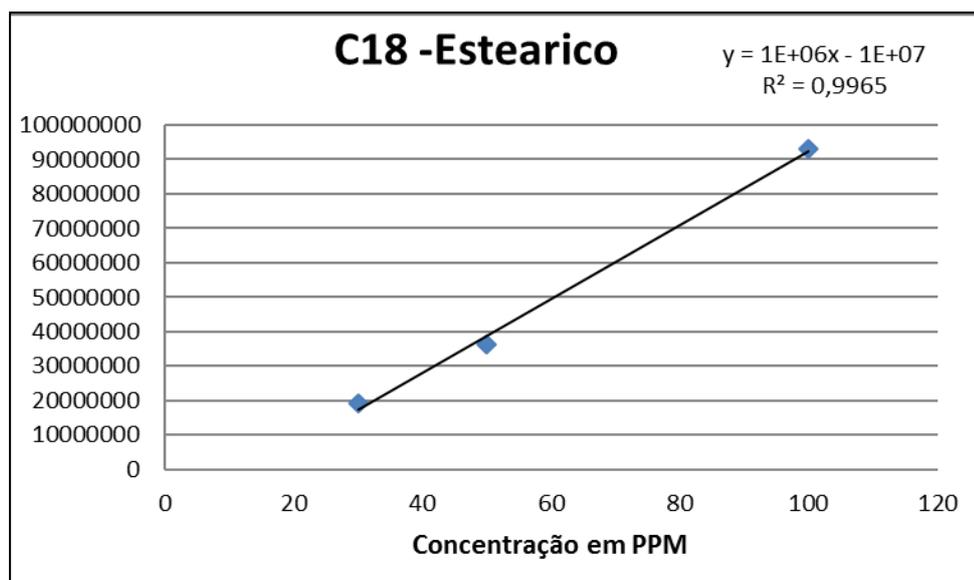
Fonte: Autor (2019).

Figura 14 — Curva de calibração 3



Fonte: Autor (2019).

Figura 15 — Curva de calibração 4



Fonte: Autor (2019).

4.7 Estudo de otimização

Ao realizar a reação de transesterificação *in situ* mediada por ultrassom, buscou-se através de um estudo estatístico e experimental estipular a condições necessárias para se alcançar a conversão máxima de ésteres metílicos a partir das amêndoas do coco Catolé.

Assim, o planejamento experimental permitiu elaborar uma sequência disposta de forma aleatória pelo software utilizado, onde os experimentos ocorreram a partir do estabelecimento de variáveis importantes para a reação, e com os dados obtidos gerar informações (gráficos, equações, etc) que possibilitaram avaliar as condições que levaram ao máximo de conversão de biodiesel. Diante disso, baseado em trabalhos da literatura (SUGANYA *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2017) foi possível elaborar e executar um planejamento experimental para realizar a otimização da reação de transesterificação *in situ* auxiliada pelo ultrassom. Na tabela 4 estão expostos os fatores foram avaliados utilizando o modelo fatorial 2⁴.

Tabela 4 — Condições para o estudo de otimização

| Condição | -1 (mínimo) | +1 (máximo) |
|--------------------------|--------------------------------|-------------|
| Catalisador | H ₂ SO ₄ | KOH |
| Proporção de Catalisador | 1% | 5% |
| Proporção de Metanol | 6:1 | 60:1 |
| Tempo | 10 min | 30 min |

Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*(2014) e Yu *et al.* (2017).

Os resultados obtidos na execução do planejamento experimental foram avaliados utilizando o programa Statistica V.10, e dentro dessa plataforma foi observado quais seriam as condições ótimas para a produção de biodiesel a partir das amêndoas de catolé. No programa foram inseridos os seguintes parâmetros: 4 fatores, 1 bloco, 6 pontos centrais e 3 réplicas totalizando 54 ensaios.

Definidas as condições, aleatoriamente, pelo programa estatístico o estudo de otimização seguiu um procedimento padrão no qual as amêndoas trituradas do coco catolé foram colocadas em estufa durante aproximadamente 1 hora antes da reação seguido da aplicação da metodologia de transesterificação mencionada na seção 4.3.

Tabela 5 — Matriz experimental

| Pontos Aleatórios | Tipo de Catalisador | Catalisador (%) em massa | Prop. de Metanol/ Razão molar de óleo. | Tempo (min) |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|--|-------------|
| 6 | NaOH (+1) | 1 | 60 | 10 |
| 17 | H ₂ SO ₄ (-1) | 3 | 33 | 20 |
| 18 | NaOH(+1) | 3 | 33 | 20 |
| 5 | H ₂ SO ₄ (-1) | 1 | 60 | 10 |
| 1 | H ₂ SO ₄ (-1) | 1 | 6 | 10 |
| 9 | H ₂ SO ₄ (-1) | 1 | 6 | 30 |
| 7 | H ₂ SO ₄ (-1) | 5 | 60 | 10 |

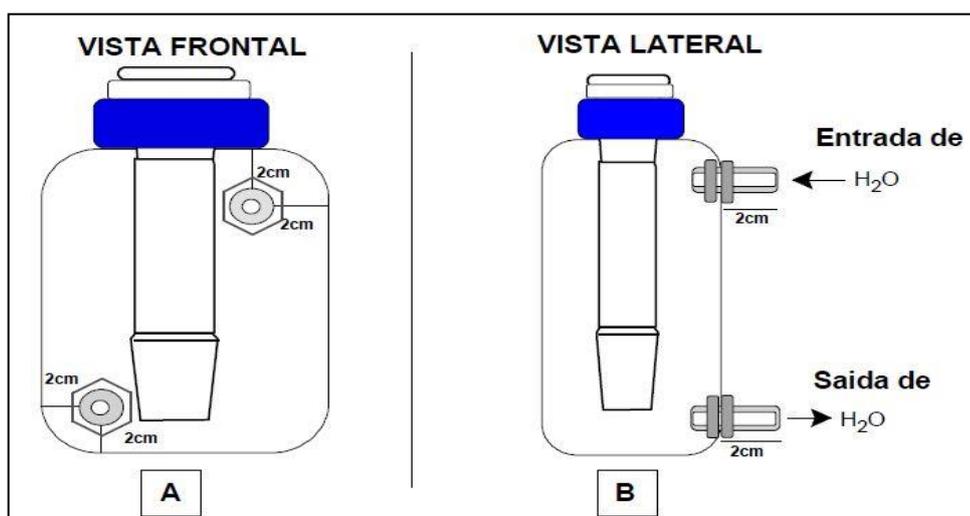
| | | | | |
|----|-------------------------------------|---|----|----|
| 4 | NaOH(+1) | 5 | 6 | 10 |
| 12 | NaOH(+1) | 5 | 6 | 30 |
| 2 | NaOH(+1) | 1 | 6 | 10 |
| 14 | NaOH(+1) | 1 | 60 | 30 |
| 11 | H ₂ SO ₄ (-1) | 5 | 6 | 30 |
| 15 | H ₂ SO ₄ (-1) | 5 | 60 | 30 |
| 8 | NaOH(+1) | 5 | 60 | 10 |
| 13 | H ₂ SO ₄ (-1) | 1 | 60 | 30 |
| 3 | H ₂ SO ₄ (-1) | 5 | 6 | 10 |
| 16 | NaOH(+1) | 5 | 60 | 30 |
| 10 | NaOH(+1) | 1 | 6 | 30 |

Fonte: Autor (2019).

4.8.3 Estudo cinético do sistema

Estabelecidas as condições ótimas para a reação de transesterificação *in situ* estimulada por ultrassom um experimento cinético foi elaborado. Devido a necessidade do controle da temperatura um reator foi especialmente construído com esse fim. Este encontra-se ilustrado na figura 16. O reator permitiu que a ponteira do ultrassom estivesse em contato com a mistura reacional e ao mesmo tempo estabelecendo uma temperatura fixa, pela passagem de água vinda de um banho termostático (Quimis/2100W) de refrigeração/aquecimento com circulação, para a realização do estudo cinético.

Figura 16 — Reator utilizado para o estudo cinético

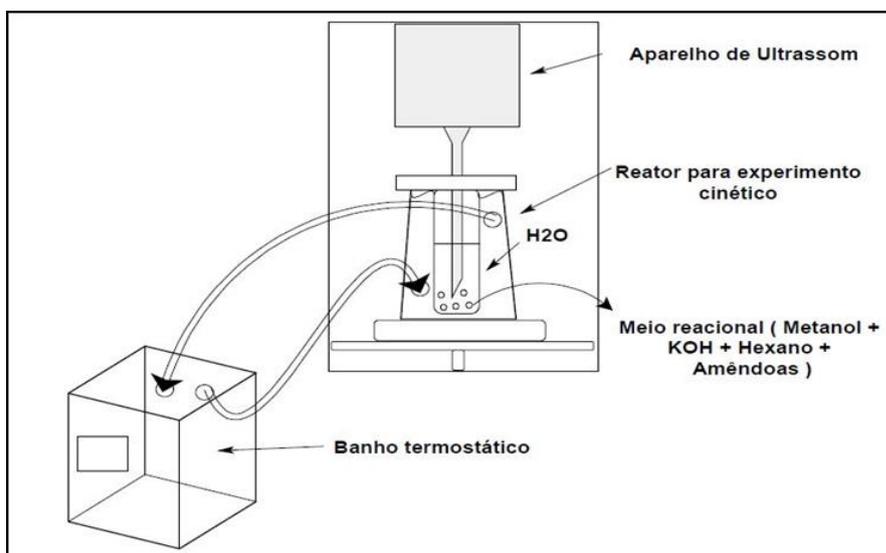


Fonte: Autor (2019).

Cada experimento manteve temperatura fixa 15, 20 e 40 °C. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados expressos como a média dos rendimentos e seus desvios padrões.

Em todos os experimentos a entrada do reator foi parcialmente vedada com papel filme deixando apenas o espaço para a ponteira de titânio, introduzida no tubo de Falcon de 50 mL. Antes da vedação, as amêndoas trituradas e secas, solução de metóxido de sódio (KOH e Metanol) e co-solvente (Hexano) foram adicionados ao sistema, sendo posteriormente conectado a um banho termostático (Quimis/2100W) com temperaturas definidas em 15, 20, 30 ou 40°C. A ilustração de todo o aparato para a realização do estudo cinético está na figura 17.

Figura 17 — Ilustração do sistema reacional para o estudo cinético



Fonte: Autor (2019).

4.8.1 Determinação da cinética de primeira ordem

Em termos de conversão, a equação de taxa de primeira ordem para a reação de transesterificação *in situ* pode ser expressa como na equação (1) [17]:

$$dx_A/dt = k(1 - x_A) \quad \text{eq.1;}$$

Pela integração da equação 1 tem-se a equação (2):

$$-\ln(1 - x_A) = kt \quad \text{eq.2;}$$

Onde x_A representa a conversão de triglicerídeos (%), t é o tempo de reação (min) e k é a constante de velocidade (min^{-1}). Dessa forma, um gráfico foi construído a partir $\ln(1-x_A)$ vs tempo (min) em temperaturas variando de 15 a 40 ° C. O coeficiente de linearidade (R^2) foi utilizado avaliar se a reação era de primeira ordem.

4.8.2 Determinação da cinética de segunda ordem

De acordo com a cinética de segunda ordem, a reação segue uma lei de velocidade segundo a equação (3):

$$(-r) = -dC_A/dt = k C_A^2 \quad \text{eq.3;}$$

Onde, k é a constante de velocidade para a reação de segunda ordem; C_A a concentração dos triglicerídeos. Dessa forma, como a quantidade de triglicerídeos está relacionada com a conversão de triglicerídeos x_A (equação 4):

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A) \quad \text{eq.4;}$$

Então, em termos de conversão a lei de velocidade para segunda ordem segue a equação (5):

$$dx_A/dt = kC_{A0}(1 - x_A)^2 \quad \text{eq.5;}$$

Onde, C_{A0} representa a concentração inicial dos triglicerídeos. Integrando a equação (5) obtém-se a equação (6), de acordo como exposto na literatura [18] :

$$x_A/1 - x_A = k C_{A0}t \quad \text{eq.6;}$$

Onde, x_A é a porcentagem de conversão em Ésteres Metílicos (%), t é o tempo (min) e k a constante de velocidade ($\text{ml.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$). A constante de velocidade foi obtida através do intercepto do gráfico $x_A/(1-x_A)$ vs t .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diante dos resultados levantados a partir nos experimentos com as amêndoas de *Syagrus cearenses* para a obtenção de biodiesel via transesterificação metílica *in situ* mediada por ultrassom a seguir estes serão apresentados e discutidos com o objetivo de comprovar o potencial da referida oleaginosa como matéria-prima.

5.1 Consumo de energia elétrica

Ao avaliar uma certa metodologia experimental, como a utilização de uma matéria-prima para produção de biodiesel, um fator não recebe o devido destaque nos trabalhos acadêmicos: o gasto energético. A viabilidade de um método está diretamente ligada ao consumo energético. Dessa forma, baseando-se no estudo realizado por Thanh e colaboradores (2010) construiu-se a Tabela 6 com a representação do gasto energético do processo.

Tabela 6 — A média do consumo elétrico de todo o processo de transesterificação *in situ* com auxílio de ultrassom (3 repetições)

| Etapa | Equipamento | Potência (Wh ⁻¹) | Tempo (min/h) | Consumo energético (W) |
|------------------------|-----------------------|------------------------------|---------------|------------------------|
| Preparo das amostras | Liquidificador | 400 | 10 / 0,16 | 64,00 |
| Transesterificação. | Ultrassom | 195 | 10/ 0,16 | 31,20 |
| Aquecimento | Banho-maria | 1200 | 5/ 0,08 | 96,00 |
| Rotação do sistema | Motor roto-evaporador | 70 | 5/ 0,08 | 5,60 |
| Filtragem | Bomba a vácuo | 200 | 5/ 0,08 | 16,00 |
| Aquecimento | Estufa | 1000 | 60/1 | 1000 |
| Condensação | Banho termostático | 2100 | 5/ 0,08 | 168,00 |
| Circ. de Água de cond. | Motor do banho | 37 | 5/ 0,08 | 2,96 |
| Para 1- ponto | - | - | Total: | 983,76 |
| Em triplicata | - | - | Total: | 2,951,28 |

Fonte: Adaptado de Thanh e colaboradores (2010)

De acordo com os resultados apresentados por Thanh e colaboradores (2010) o consumo energético total, para 4 repetições por experimento, foi de 4550 W, sendo considerado elevado para um processo laboratorial. Na Tabela 6 é possível verificar que o consumo energético deste trabalho foi inferior (2951 W), porém calculado para 3 repetições.

Contudo, calculando-se o gasto energético por experimento obteve-se no presente trabalho 983,76 W de consumo, ao passo que Thanh e colaboradores (2010) gastaram 1,137W por experimento. Portanto, o método aqui apresentado mostra-se mais econômico energeticamente que aquele(s) relatado(s) na literatura.

Ao analisar detalhadamente um dos motivos que poderia justificar essa estreita diferença entre os consumos energéticos seria a utilização de equipamentos diferentes. Por exemplo, um equipamento mais moderno pode ser mais econômico. Outro fator a ser considerado é a condição operacional do sistema. Nota-se que estudos realizados em regiões distintas podem sofrer influência de fatores climáticos modificando a temperatura do ambiente e exigindo um maior gasto energético, de uma estufa por exemplo, durante um aquecimento.

5.2 Consumo de água

Durante as últimas décadas uma das principais preocupações da sociedade foi a buscar por novas formas de produzir combustíveis menos danosos ao meio ambiente. Curiosamente, ao final da produção de biodiesel, neste aspecto surge uma contradição, a quantidade excessiva de água empregada no tratamento.

Dessa forma, diante de tal problemática buscou-se estimar o montante de água utilizado no final deste estudo. Esses dados estão representados na Tabela 7.

Tabela 7 — Utilização de água no procedimento experimental (em triplicata)

| Estudo de otimização | Estudo cinético |
|-----------------------------|----------------------------|
| 18 amostras | 7 amostras |
| Total de experimentos: 54 | Total de experimentos: 84 |
| Total de água: 2,43 Litros | Total de água: 3,78 Litros |

Fonte: Autor (2019).

Portanto, ao avaliar a quantidade total de água utilizada no estudo pode-se verificar que uma quantidade relativamente significativa foi utilizada no processo, que supostamente deveria ser sustentável. Todavia, comparando com dados da literatura essa quantidade é relativamente inferior. Leung e colaboradores (2010), Hanna (1999) e Thanh e colaboradores (2010) relatam a utilização de montantes abusivos de água na lavagem do combustível.

Gajendra e colaboradores (2017) relatam que durante a lavagem contínua da mistura reacional existe a liberação de catalisador (KOH) e essa liberação torna a água alcalina ao final do processo. Porque de acordo com o aumento das quantidades de lavagem o valor de pH das amostras acabou reduzindo de 12 a 8, confirmando o quão impactante esse processo pode ser para o recurso hídrico.

A quantidade de água total apresentada na Tabela 7 pode ser reduzida através da utilização das condições otimizadas do experimento, que ao reduzir de maneira significativa a quantidade de catalisador na reação minimiza-se a quantidade de água utilizada no processo lavagem.

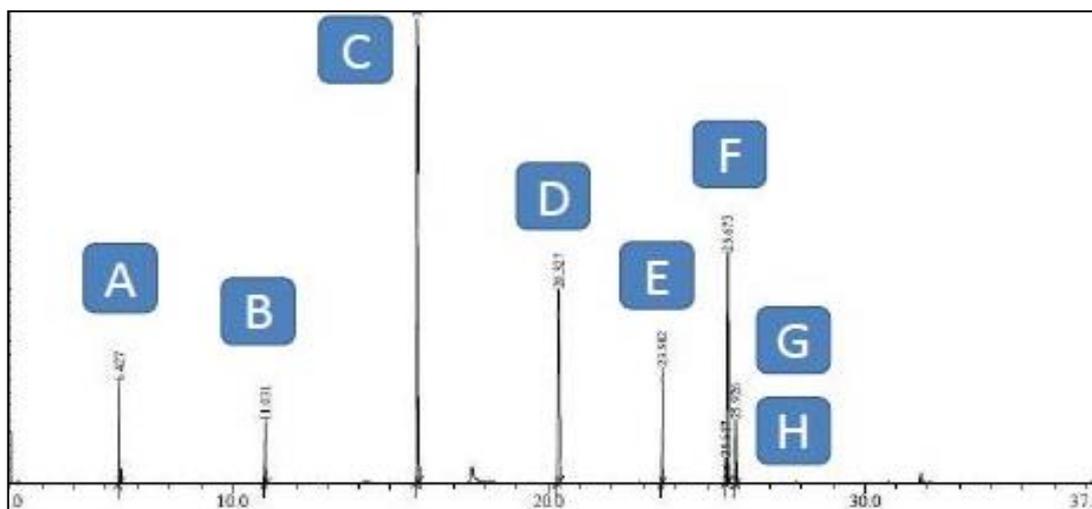
A purificação do biodiesel por lavagem é relatada nos trabalhos de Hums e colaboradores (2016), Dharmendra e colaboradores (2012), Gajendra e colaboradores (2014), Ranjan e colaboradores (2016) e Trinh e colaboradores (2018), reforçando a relevância da água nesse processo. Contudo, apesar da grande quantidade de água utilizada não foi realizada nenhuma avaliação da sua proporção em relação a quantidade de biodiesel produzida. Dessa forma, o incentivo por pesquisas que buscam reutilizar essa água produzida, em alguma etapa do processo, se faz necessária.

Desta forma, ao avaliar o gasto energético e o uso de água no processo apresentado no presente trabalho entende-se que estes fatores podem ser considerados razoavelmente aceitáveis, se comparados aos da literatura, onde não são nem mesmo, em alguns casos, mencionados. Esta constatação nos leva a inferir que a metodologia proposta é eficiente em relação a conversão de biodiesel e no quesito ambiental, possibilitando a produção de um combustível sustentável e minimizando o descarte de hídrico.

5.3 Caracterização do óleo de catolé

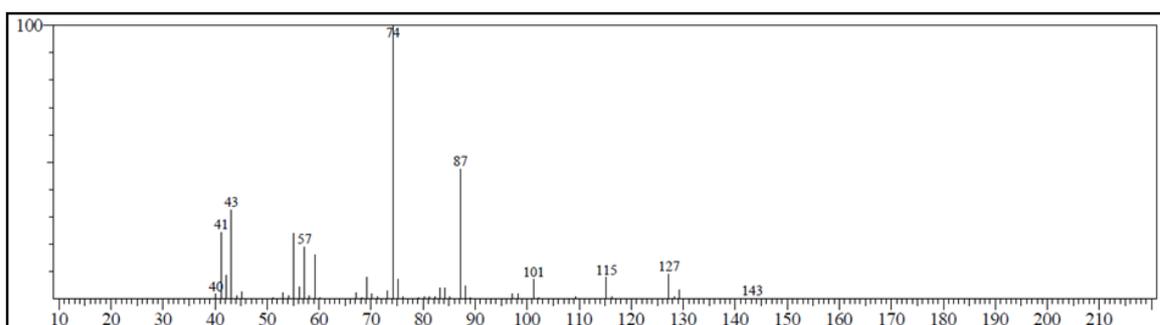
A composição química, em ácidos graxos, do óleo do coco Catolé (*Syagrus cearenses*) foi determinada por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM). Os ácidos graxos foram identificados na forma de seus ésteres metílicos através de comparação dos seus espectros de massa com aqueles registrados na espectroteca do equipamento. O cromatograma obtido encontra-se exposto na Figura 19 e os espectros de massa nas Figuras 19-26.

Figura 18 — Cromatograma dos Ésteres Metílicos do óleo das amêndoas do coco Catolé (*Syagrus cearensis*)



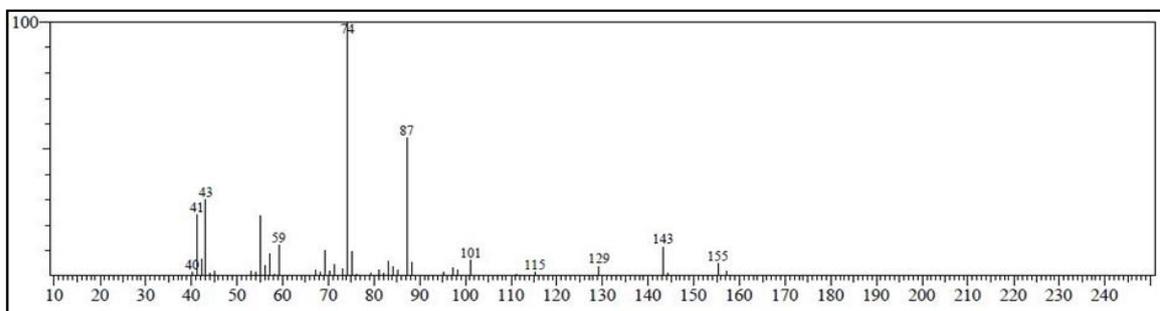
Fonte: Autor (2019).

Figura 19 — Espectro de massa do Caprilato de Metila (A) C8:0 Similaridade:96%



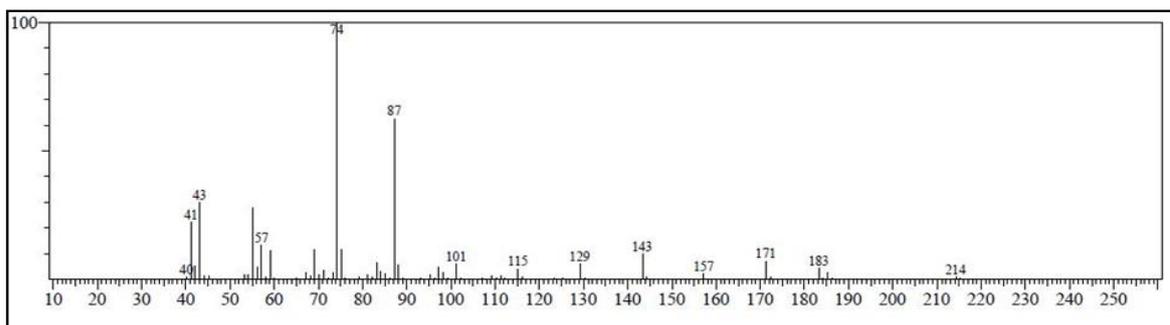
Fonte: Autor (2019).

Figura 20 — Espectro de massa do Caprato de Metila (B) C10:0 Similaridade:96%



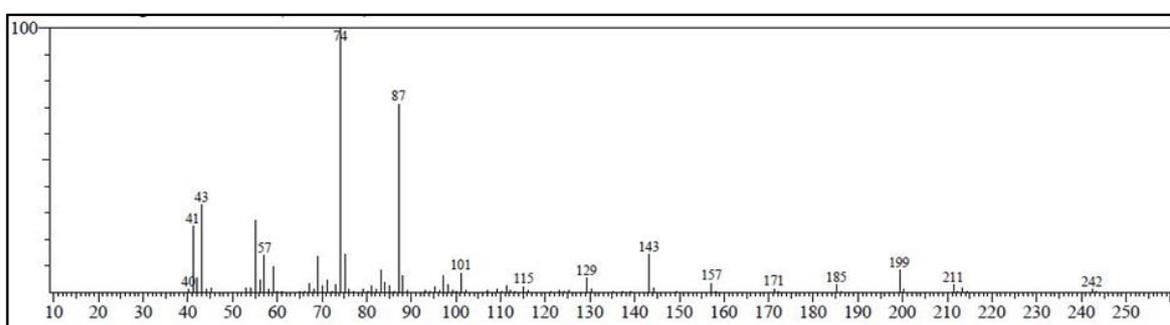
Fonte: Autor (2019).

Figura 21 — Espectro de massa do Laurato de Metila (C) C12:0 Similaridade:97%



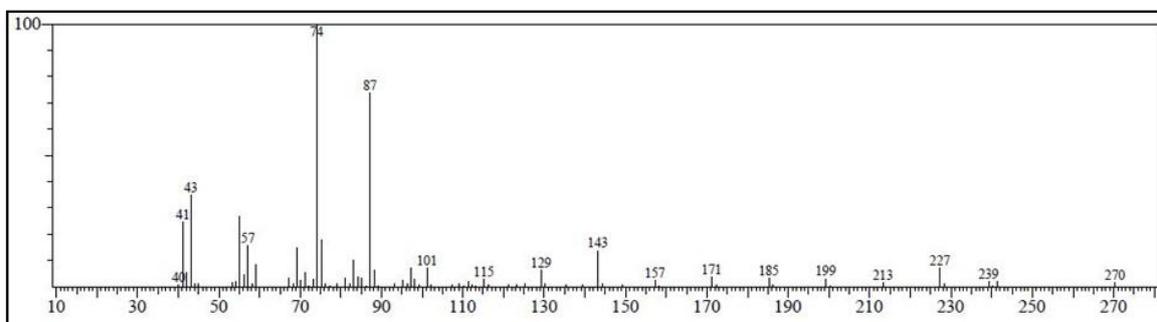
Fonte: Autor (2019).

Figura 22 — Espectro de massa do Miristato de Metila (D) C14:0 Similaridade:97%



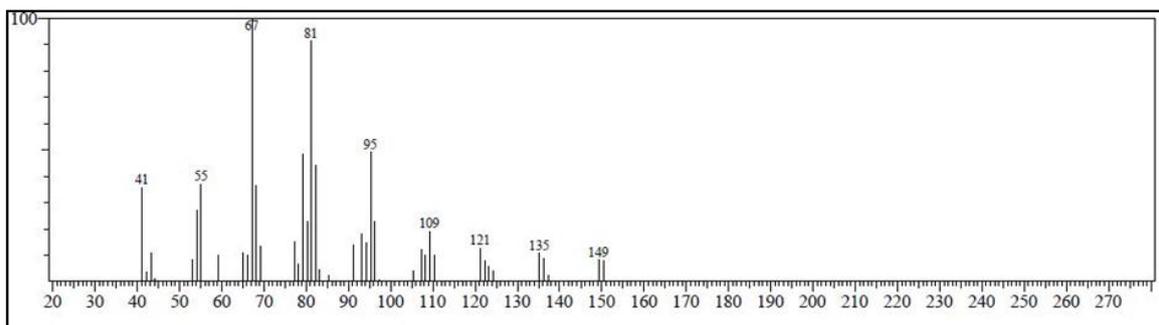
Fonte: Autor (2019).

Figura 23 — Espectro de massa do Palmitato de Metila (E) C16:0 Similaridade:97%



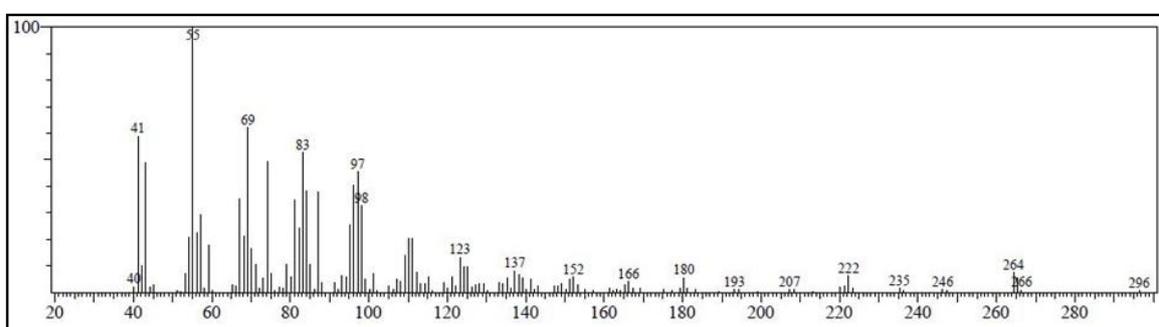
Fonte: Autor (2019).

Figura 24 — Espectro de massa do Estearato de metila (F) C18:0 Similaridade:96%



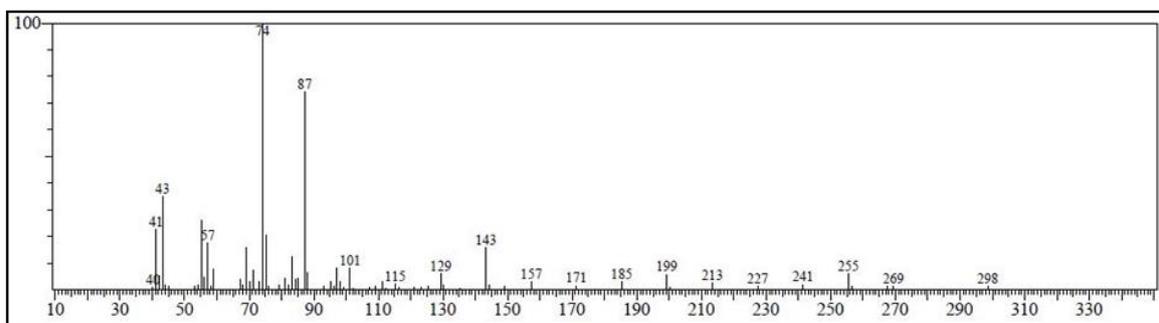
Fonte: Autor (2019).

Figura 25 — Espectro de massa do Oleato de metila (G) C18:1 Similaridade:95%



Fonte: Autor (2019).

Figura 26 — Espectro de massa do Linoleato de metila (H) C18:2 Similaridade:95%



Fonte: Autor (2019).

Diante dos dados expostos no cromatograma (Figura 18) e nos espectros de massa (Figura 19-26) pôde-se quantificar e identificar, respectivamente, os ésteres metílicos na amostra. No cromatograma os ésteres estão referenciados de A à H, como forma de identifica-los na Tabela 8. Portanto, a composição química do óleo foi estipulada de acordo com as áreas dos picos representados nos cromatogramas. Onde representa-se pelos ácidos: Caprílico (7,09%), Cáprico (5,74%), Láurico (45,66%), Mirístico (17,73%), Palmítico (7,27%) e Esteárico (3,86%).

Constata-se que o teor de ácidos graxos saturados é muito elevado, 87,35%, característica relevante para uma matéria-prima de biodiesel.

Varatharajan e Pushparani (2018) e Valenga e colaboradores (2019) relatam as vantagens dos compostos saturados para a qualidade de um biocombustível, não necessitando de adição de antioxidantes barateando o produto final. Ácidos graxos insaturados, assim como ésteres metílicos destes ácidos, são mais suscetíveis a degradação oxidativa devido as ligações duplas.

Outro aspecto importante da composição do referido óleo é a grande predominância de ácidos graxos de cadeia carbônica curta (C8-C14), 76,22%, o que conduz a um teor elevado de ésteres metílicos voláteis no biodiesel, sendo um bom produto para geração de bioquerosene por destilação fracionada (Galán *et al.*, 2017; Llamas *et al.*, 2012).

Tabela 8 — Composição química do óleo das amêndoas do coco catolé (*Syagrus cearensis*)

| Legenda | Número de Carbonos e instaurações | Tempo de Retenção (min) | Ácidos graxos | Teor % |
|---------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------|
| A | C 8:0 | 6,427 | Caprílico | 7,09 |
| B | C 10:0 | 11,031 | Cáprico | 5,74 |
| C | C 12:0 | 15,843 | Láurico | 45,66 |
| D | C 14:0 | 20,327 | Mirístico | 17,73 |
| E | C 16:0 | 23,582 | Palmítico | 7,27 |
| F | C 18:2n6c/ C 18:2n6t | 25,612 | Linoléico | 0,79 |
| G | C 18:1n9c/ C 18:1n9t | 25,673 | Oléico | 11,86 |
| H | C 18:0 | 25,926 | Esteárico | 3,86 |
| | | | Total identificado | 99,96 |

Fonte: Autor (2019).

Adicionalmente, os dados de composição em ácidos graxos do óleo permitiu a determinação de sua massa molar média como sendo de 737,45 g/mol, seguindo metodologia de Encinar e colaboradores (2005). Abaixo segue Tabela 9 como os dados do cálculo da média ponderal da massa molar dos triacilgliceróis do óleo de catolé.

Tabela 9 — Cálculo da massa molar média do óleo das amêndoas de *Syagrus cearensis*

| | Teor (%) | MMácido | Contribuição | 3x fragmento do ácido | triglicerídeo |
|------------------|----------|---------|--------------|--------------------------|---------------|
| Caprílico | 7,09 | 144,00 | 10,14 | 30,42 | 36,73 |
| Cáprico | 5,74 | 172,00 | 9,82 | 29,45 | 34,55 |
| Láurico | 45,66 | 200,00 | 90,86 | 272,59 | 313,23 |
| Mirístico | 17,73 | 228,00 | 40,25 | 120,74 | 136,52 |
| Palmítico | 7,27 | 256,00 | 18,54 | 55,62 | 62,09 |
| Linoléico | 0,79 | 280,00 | 2,20 | 6,61 | 7,32 |
| Oléico | 11,86 | 282,00 | 33,33 | 99,98 | 110,54 |
| Esteárico | 3,89 | 284,00 | 11,01 | 33,03 | 36,49 |
| | | | | Massa molar média | 737,45 |

Fonte: Autor (2019).

5.4 Otimização

Uma das etapas mais importantes em pesquisas que envolvam procedimentos reacionais é o estudo de otimização. Esse é responsável por avaliar quais condições experimentais favorecem a formação de determinado produto. Por exemplo, através da busca pela máxima conversão poder-se-ia conduzir a minimizar a quantidade de reagentes utilizados, trazendo economia para o processo final. Concordando com que afirmam Trinh e colaboradores (2018), Salamatinia e colaboradores (2013), Miglietta e colaboradores (2018) e Mostafaei e colaboradores (2015) a otimização do processo laboratorial pode trazer inúmeras vantagens, poupando-se recursos, materiais e tempo.

A influência de determinadas variáveis reacionais pode ser avaliada com auxílio de programas estatísticos, através de um planejamento experimental, sendo muito relevante no estabelecimento das condições experimentais ideais. Ainda, tais ensaios podem verificar a interação entre as variáveis, mostrando sua influência mútua. Estas simulações também evitam quantidades excessivas e desnecessárias de experimentos na busca dos maiores rendimentos reacionais. A otimização da reação de transesterificação metílica *in situ* estimulada por ultrassom foi fundamentada em um planejamento fatorial, elaborado com auxílio do software Statistica V.10, representado pela matriz experimental demonstrada Tabela 10.

Tabela 10 — Matriz experimental e os resultados em Ésteres Metílicos para cada condição experimental planejamento fatorial 18 corridas para 24 design

| Ponto Aleatorio | Tipo de Catalisador | Catalisador (%) | Proporção de Metanol (1:X) | Tempo | % Média do Rendimento em Ésteres | D. P. |
|-----------------|-------------------------------------|-----------------|----------------------------|-------|----------------------------------|---------|
| 6 | NaOH(+1) | 1 | 60 | 10 | 10,7453 | 1,01963 |
| 17 | H ₂ SO ₄ (-1) | 3 | 33 | 20 | 12,2905 | 0,52683 |
| 18 | NaOH(+1) | 3 | 33 | 20 | 59,5546 | 0,52072 |
| 5 | H ₂ SO ₄ (-1) | 1 | 60 | 10 | 10,3784 | 2,54612 |
| 1 | H ₂ SO ₄ (-1) | 1 | 6 | 10 | 11,3258 | 1,3877 |
| 9 | H ₂ SO ₄ (-1) | 1 | 6 | 30 | 11,0704 | 1,34272 |
| 7 | H ₂ SO ₄ (-1) | 5 | 60 | 10 | 11,0249 | 1,33274 |
| 4 | NaOH(+1) | 5 | 6 | 10 | 65,1410 | 2,59851 |
| 12 | NaOH(+1) | 5 | 6 | 30 | 99,9900 | 6,56821 |
| 2 | NaOH(+1) | 1 | 6 | 10 | 11,8700 | 1,52855 |
| 14 | NaOH(+1) | 1 | 60 | 30 | 20,2433 | 0,97207 |
| 11 | H ₂ SO ₄ (-1) | 5 | 6 | 30 | 10,9490 | 0,66725 |
| 15 | H ₂ SO ₄ (-1) | 5 | 60 | 30 | 10,7587 | 0,54894 |
| 8 | NaOH(+1) | 5 | 60 | 10 | 80,9781 | 3,94037 |
| 13 | H ₂ SO ₄ (-1) | 1 | 60 | 30 | 11,8728 | 2,19305 |
| 3 | H ₂ SO ₄ (-1) | 5 | 6 | 10 | 13,8447 | 1,31813 |
| 16 | NaOH(+1) | 5 | 60 | 30 | 81,5366 | 5,48370 |
| 10 | NaOH(+1) | 1 | 6 | 30 | 12,8910 | 2,37561 |

Fonte: Autor (2019).

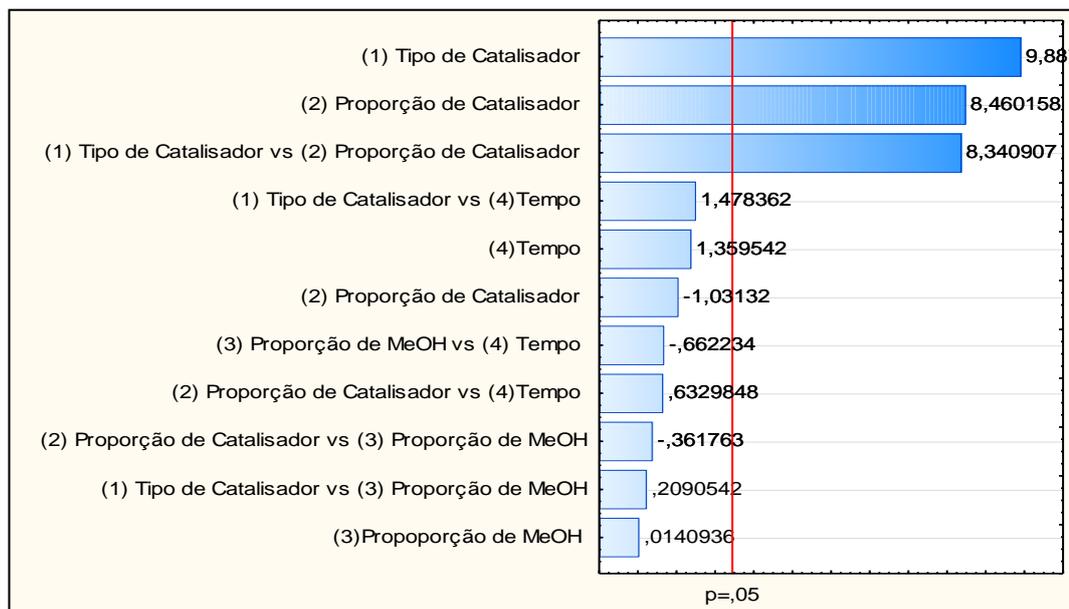
As variáveis selecionadas, e seus intervalos, para o planejamento experimental deste estudo foram estabelecidas baseadas nos trabalhos de Suganya e colaboradores (2014) (tipo de catalisador), Ho e colaboradores (2016) (proporção de catalisador 1:6 a 1:360) e Zhang e colaboradores (2016) (tempo de reação 5 a 60 minutos). Essas variáveis influenciam fortemente o comportamento da reação, podendo conduzir a resultados totalmente diferentes do esperado (PAULA *et al.*, 1995).

De posse dos dados fornecidos pelo tratamento estatístico do planejamento experimental a discussão dos resultados está disposta a seguir.

Inicialmente, o estudo da influência das variáveis ocorrerá pela análise do gráfico de Pareto (Figura 27), que mostra quais fatores experimentais foram significantes para o rendimento em biodiesel, resposta utilizada nos experimentos.

Segundo Valenga e colaboradores (2019) a identificação das variáveis significativas é relativamente simples através gráfico de Pareto. Essa leitura é realizada quando se acompanha o nível de significância (p), normalmente estipulado em 0,05, sendo aquelas que apresentam valores absolutos acima do estipulado serão consideradas significantes para o experimento.

Figura 27 — Gráfico de Pareto



Fonte: Autor (2019).

O gráfico de Pareto (figura 27) relata a relação entre os quatro fatores avaliados no estudo de otimização para obtenção de biodiesel. Conforme o gráfico, os fatores influenciaram significativamente no experimento interação entre tipo de catalisador e proporção de catalisador.

O gráfico de rendimento real versus previstos que compara os resultados experimentais (prático) com aqueles previstos pelo modelo estatístico (teórico). Neste observa-se os resultados reais (rendimentos reacionais) representados por pontos e os teóricos por uma reta ascendente gerada pelo software. Pela projeção dos dados verifica-se que a distribuição dos valores reais contorna a linha teórica, mostrando que o experimento foi simulado adequadamente pelo planejamento experimental. Caso existisse uma disparidade abundante entre os pontos do experimento pode-se aferir que a execução não foi bem-sucedida e o estudo não obteve uma reprodutibilidade confiável devido a utilização de dois tipos de catalisadores diferentes em um experimento com blocos variáveis.

Esses estão posicionados e uma linha de projeção é aplicada ao sistema pelo próprio software com o intuito de verificar a distribuição dos valores, caso exista uma disparidade abundante entre os pontos do experimento pode-se aferir que a execução não foi sucedida e o estudo não obteve uma reprodutibilidade confiável.

Tabela 11 — Tabela de rendimentos observado vs. previsto

| Ponto | Observado | Prev. | Resíduo |
|-------|-----------|----------|----------|
| 1 | 10,74530 | 13,29216 | -2,54686 |
| 2 | 12,29050 | 11,50169 | 0,78881 |
| 3 | 59,55460 | 49,21666 | 10,33794 |
| 4 | 10,37840 | 14,45835 | -4,07995 |
| 5 | 11,32580 | 11,10423 | 0,22157 |
| 6 | 11,07040 | 10,74184 | 0,32856 |
| 7 | 11,02490 | 10,91626 | 0,10864 |
| 8 | 65,14100 | 75,12315 | -9,98215 |
| 9 | 99,99000 | 91,84500 | 8,14500 |
| 10 | 11,87000 | 8,24645 | 3,62355 |
| 11 | 20,24330 | 19,53358 | 0,70972 |
| 12 | 10,94900 | 15,24887 | -4,29987 |
| 13 | 10,75868 | 10,31719 | 0,44149 |
| 14 | 80,97810 | 77,24161 | 3,73648 |
| 15 | 11,87282 | 8,73741 | 3,13541 |
| 16 | 13,84471 | 10,48938 | 3,35533 |
| 17 | 81,53661 | 88,60491 | -7,06831 |
| 18 | 12,89105 | 19,84642 | -6,95538 |

Fonte: Autor (2019)

Já pela tabela 11, nota-se a projeção teórica e prática dos rendimentos, bem como os resíduos dos experimentos. Nota-se que os ensaios 3 e 8 exibiram os maiores resíduos (diferença entre observado e previsto), sendo o primeiro positivo e o segundo negativo, levando a suspeitar de alguns erros experimentais na execução dos mesmos. A avaliação da tabela de resíduos é de suma importância para a confirmação do experimento estatístico, pois a observação de um valor elevado poderia colocar a confiabilidade do experimento em questão.

Tabela 12 — Análise de Variância (ANOVA) para o modelo quadrático para a produção de biodiesel assistida por ultrassom

| Fontes de Variação | Grau de liberdade | Soma de Quadrados | Quadrados médios | F | p-value |
|---------------------|-------------------|-------------------|------------------|----------|----------|
| A | 1 | 6400,89 | 6400,886 | 96,88098 | 0,000024 |
| B | 1 | 4686,29 | 4686,290 | 70,92962 | 0,000066 |
| C | 1 | 0,01 | 0,013 | 0,00020 | 0,989198 |
| D | 1 | 121,02 | 121,020 | 1,83171 | 0,218001 |
| Int. Ax B | 1 | 4555,11 | 4555,109 | 68,94412 | 0,000072 |
| Int. Ax C | 1 | 2,86 | 2,861 | 0,04331 | 0,841068 |
| Int. Ax D | 1 | 143,10 | 143,098 | 2,16587 | 0,184580 |
| Int. Bx C | 1 | 8,57 | 8,569 | 0,12969 | 0,729371 |
| Int. Bx D | 1 | 26,23 | 26,234 | 0,39706 | 0,548620 |
| Int. Cx D | 1 | 28,71 | 28,714 | 0,43460 | 0,530820 |
| Total= | 7 | 462,49 | 66,070 | | |
| R ² | 0,97186 | | | | |
| Adj. R ² | 0,93116 | | | | |

Fonte Autor (2019).

Diante da tabela 12, a avaliação dos dados da análise de variância é realizada e com os dados dispostos pelo software coeficiente de determinação (R^2) surge com um valor de 0,97186 indicando que 97,18% da variabilidade da resposta está de acordo com um modelo estatístico. Ou seja, 97% do experimento pode ser explicado pelo modelo utilizado.

Ainda, outro fator que é de suma importância diante da avaliação das análises de variância, seria a confirmação do gráfico de Pareto (Fig. 28) com fatores em destaque (A, B e A x B). Essa afirmação é confirmada dos valores dos fatores destacados pelo gráfico de Pareto, no qual esses apresentam valores de p -value inferiores a 0,05 (A= 0,000024 e B=0,000066) justificando sua significância positiva para o experimento de acordo com o exposto por Lucena e seus colaboradores (2018).

Tabela 13 — Coeficientes de Regressão

| Fatores | Coeficiente de Regressão |
|-----------------------|--------------------------|
| Constante | -10,1411 |
| Tipo de Catalisador A | 12,9499 |
| Prop. de Cat. B | 17,1120 |
| Prop. de Cat.AxB | -1,5647 |
| Prop. de Metanol C | 0,1409 |
| Tempo D | 0,2467 |
| Int. A x B | 8,4364 |
| Int. A x C | 0,0157 |
| Int. A x D | 0,2991 |
| Int. B x C | -0,0136 |
| Int. B x D | 0,0640 |
| Int. C x D | -0,0050 |

Fonte Autor (2019).

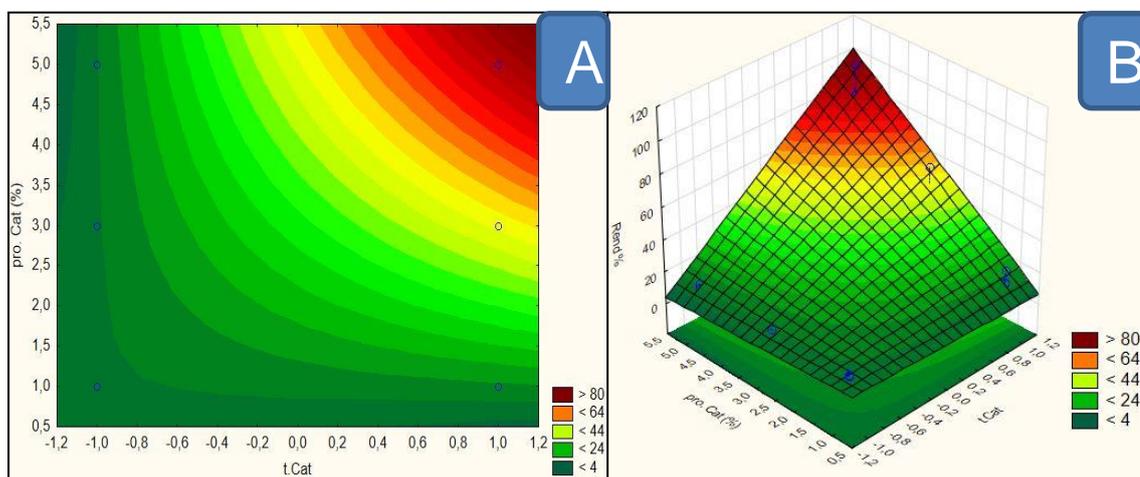
De acordo com o exposto por Fayyazi e colaboradores (2015), Kashyap e colaboradores (2019), Mostafaei e colaboradores (2015), Salamatinia e colaboradores (2010) e Thakkar e colaboradores (2018) é possível gerar uma equação para o cálculo do rendimento total em biodiesel a partir dos coeficientes de regressão de cada fator avaliado. Estes podem ser encontrados na Tabela 13 e a referida equação representada pela Equação 1.

Equação (7):

$$\begin{aligned} \% = & -10,1411 + 12,9499xA + 17,1120xB - 1,5647xAB + 0,1409xC + \\ & 0,2467xD + 8,4364xAB + 0,0157xAC + 0,2991xAD - 0,0136xBC + \\ & 0,0640xBC - 0,0050xCD \end{aligned}$$

A= Tipo de Catalisador / B= Proporção de Catalisador / C=Proporção de Metanol/ D= Tempo.

Figura 28 — Gráficos de A - contorno e B - superfície de resposta para a relação proporção de catalisador (%) e tipo de catalisador



Fonte: Autor (2019).

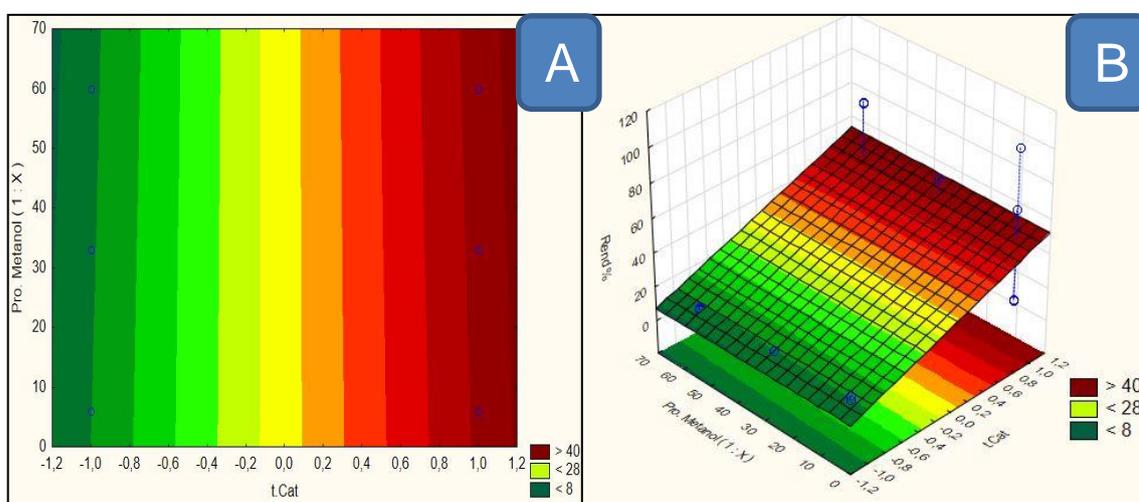
A figura 28 ilustra os gráficos de contorno (seção A) e superfície (seção B) que demonstram a influência dos fatores tipo (NaOH +1 e H₂SO₄ -1) e proporção de catalisador sobre o rendimento da reação. Nota-se que o catalisador básico (NaOH) forneceu rendimentos muito superiores aos do ácido. Conclui-se que diante do grande diferencial entre os dois tipos de catalisadores utilizados para a avaliação em planejamento experimental o recomendável seria utilizar apenas um tipo de catalisador como o exposto por Tubino e colaboradores (2016). Porque em alguns casos o tempo reacional proposto para a avaliação no planejamento experimental pode ser efetivo para um tipo de catalisador e não para o outro tipo, como foi observado diante dos resultados do planejamento experimental do coco catolé.

A melhor interação com meio reacional do catalisador básico repercutiu em rendimentos acima de 80%. Para justificar esses resultados cita-se o trabalho de Tubino e colaboradores (2016) sobre o estudo da ação de catalisadores em reações similares a executada neste trabalho. Os catalisadores básicos NaOH, NaOCH₃, KOH e KOCH₃ foram mais eficientes. Catalisadores alcalinos são os mais empregados na produção de biodiesel, devido à facilidade de acesso, menor custo financeiro e conduzirem altas taxas de conversões (TUBINO *et al.*, 2016). A avaliação do outro

fator estudado na Figura 29, proporção de catalisador, revelou que maiores proporções levam a maximização do rendimento

Em suma, ao analisar as seções A e B da figura 24 conclui-se que quanto maior a proporção de catalisador mais elevada será a taxa de conversão do óleo das amêndoas do coco Catolé em biodiesel. Tal afirmação é confirmada nos trabalhos de Fayyazi e colaboradores (2015), onde a proporções de catalisador variando entre 0,7 e 1,25% repercutiu em rendimentos de 59% à 82% utilizando ultrassom.

Figura 29 — Gráficos de A - contorno e B - superfície de resposta para a relação proporção de Metanol e tipo de catalisador

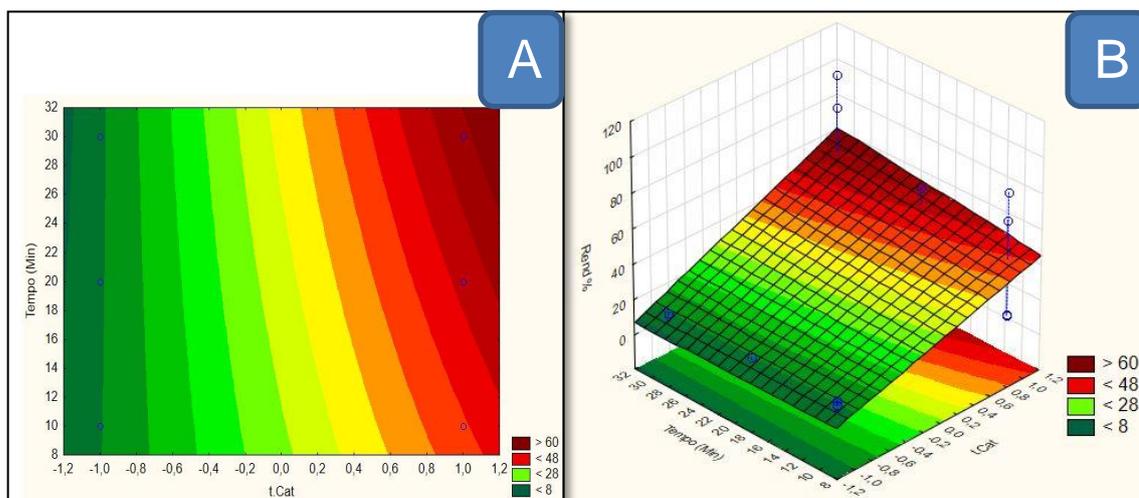


Fonte: Autor (2019).

Durante a avaliação do gráfico de Pareto (figura 27) as variáveis proporções de metanol e tempo não foram significantes para o experimento. Essa observação confirma-se pelos dados da figura 30 (seção A e B) onde os maiores rendimentos não superaram 40%.

Os resultados de Fayyazi e colaboradores (2015) mostram como a razão molar de metanol e tempo interagem influenciando no rendimento. Este tende a ser aumentado com o tempo de reação, justificando a superfície de resposta crescente como na figura 30.

Figura 30 — Gráficos de A - Contorno e B - Superfície de resposta para tempo e tipo de catalisador

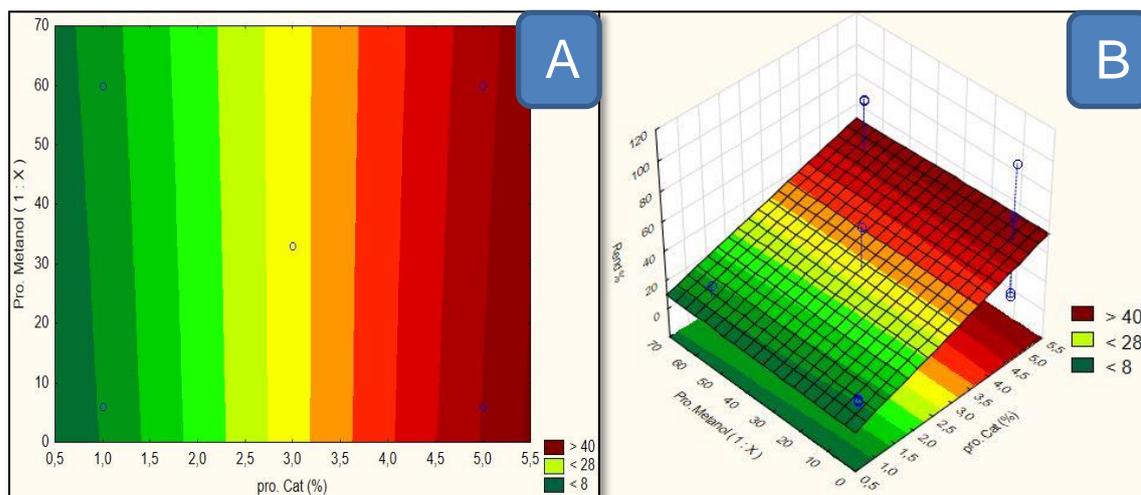


Fonte: Autor (2019).

Ao avaliar os gráficos da figura 31, nota-se claramente o quão importante é a participação do catalisador no meio reacional, destaque para o básico que gera as melhores conversões em ésteres metílicos. Nesta figura nota-se que durante a utilização do catalisador alcalino em apenas 10 minutos de reação obteve-se conversão de aproximadamente 48% e, com o aumento do tempo consta-se uma melhora significativa na conversão, superando 60%. Dessa forma, observar-se uma pequena inclinação para a parte central do gráfico da seção B durante tempos acima de 30 minutos significando que com uma possível extrapolação do tempo pode-se melhorar ainda mais o rendimento da reação.

Gajendra e colaboradores (2014) relatam a importância do tempo durante a reação de transesterificação. Nesse estudo o ultrassom assistindo à transesterificação reduziu o tempo do experimento significativamente. Todavia, mesmo com uma redução temporal significativa ao avaliar a figura 31 nota-se que diante das condições experimentais impostas tempos maiores ocasionam uma melhor conversão.

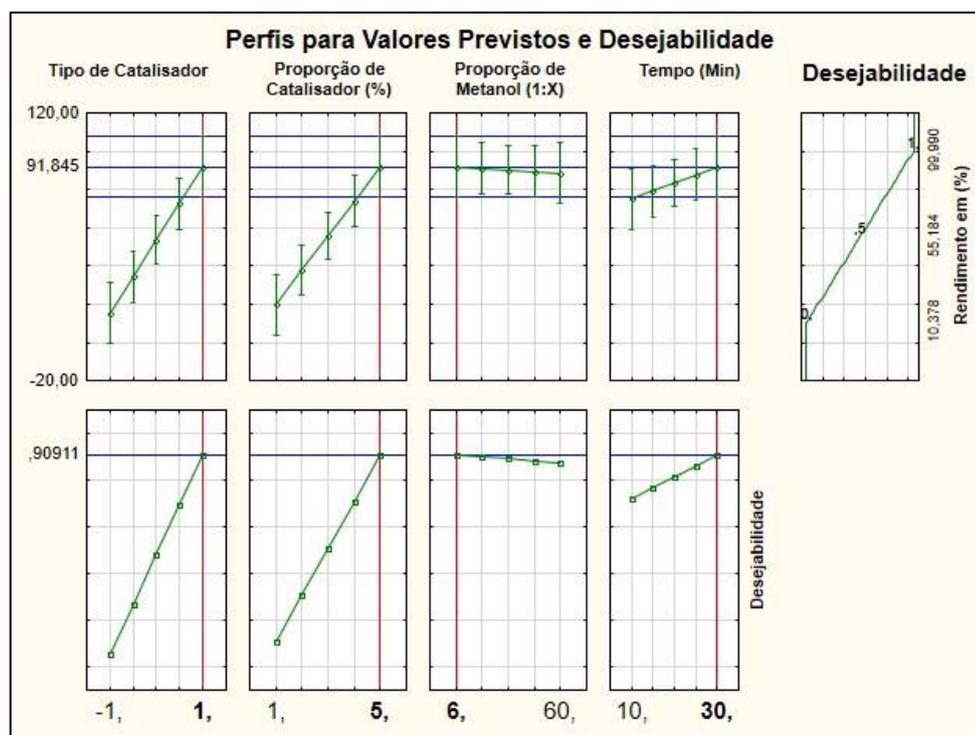
Figura 31 — Gráfico de contorno e superfície de resposta para proporção de Metanol (1:X) e proporção de catalisador



Fonte: Autor (2019).

A figura 31 mostra que a proporção molar de metanol utilizada na reação, no intervalo de 1:6 a 1:60, não influenciou significativamente no rendimento de biodiesel. Os máximos ficaram um pouco acima de 40%, levando a inferir que 1:6, o dobro da estequiométrica, seria mais conveniente por questão de economia.

Figura 32 — Parâmetros de otimização numérica para produção de biodiesel



Fonte: Autor (2019).

Na figura 32 observa-se os gráficos para determinação dos parâmetros otimizados e de desejabilidade para produção de biodiesel. Estes dados apresentam de maneira clara quais fatores tem maior influência no rendimento da reação. Para Yatish e colaboradores (2018) a aplicação desse tipo de avaliação em estudos laboratoriais levam a resultados mais confiáveis e direcionados.

Dentre os parâmetros avaliados neste estudo os valores ótimos foram: tipo de catalisador básico, proporção de catalisador 5%, proporção de metanol 1:6 e tempo de reação 30 minutos. Tendo em vista que somente um tipo de álcool foi utilizado no planejamento experimental, e o range de variação não foi tão expressivo, conclui-se que o intervalo de avaliação não foi adequado para o estudo.

Mostafaei e colaboradores (2015) afirmam que o estudo com variáveis relacionadas por um planejamento experimental acaba tornando seu percurso mais efetivo, tendo em vista que se trabalha com quantidades estipuladas de reagentes e ainda se utiliza dados de otimização para maximizar os resultados.

A desejabilidade avalia de qual maneira os modelos de respostas estimadas (\hat{y}), que geralmente são modelos de segunda ordem, em funções de desejo individuais (d) que são então agregadas em uma função composta (D). Esta função é geralmente uma média geométrica ou aritmética, que será maximizada ou minimizada, respectivamente (Costa, Lourenço e Pereira, 2011).

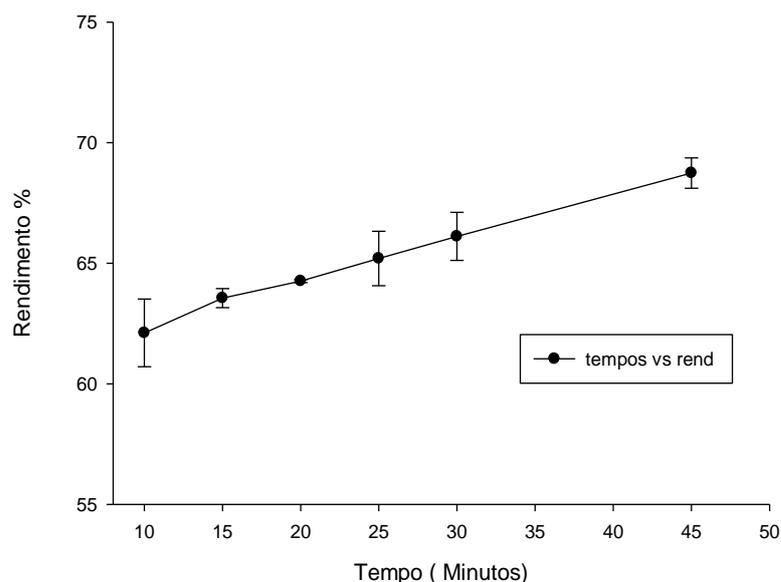
Dessa forma, nos gráficos da base da figura 34 destaca-se o valor 0,90911 no eixo vertical, que representa o fator de desejabilidade global. Segundo Candiotti e colaboradores (2014) a função de desejabilidade é formada pela junção das desejabilidades individuais, resultando em um máximo igual a unidade (1). Quanto mais próximo da unidade mais desejável será o planejamento experimental aplicado, sendo valores acima de 0,6 ainda considerados analiticamente bons.

5.5 Avaliação do estudo cinético

Após a otimização das condições reacionais resolveu-se realizar um estudo cinético da reação de transesterificação metílica *in situ* via ultrassom das amêndoas de *Syagrus cerensis*. A condição estipulada foi: 1 g das amêndoas secas e trituradas, 0,0287 g de KOH (5% e 0,2 mL de metanol e proporção molar 1:6). Essas condições foram repetidas para todos os experimentos, exceto a temperatura que foi fixada em

15, 20 ou 40 ° C. O intervalo de tempo foi de 5 a 45 minutos para cada ensaio. Todas os experimentos ocorreram em triplicata. O software Sigmaplot v.11 no tratamento dos dados. As Figuras 33-35 resumem os resultados obtidos.

Figura 33 — Gráfico do estudo cinético a 15 °C



Fonte: Autor (2019).

O experimento a 15 °C está representado pela figura 35. Nesta observa-se um crescimento gradativo do rendimento, iniciando em 10 minutos já com 62,11% e alcançando um máximo em 45 minutos (68,44%). Se percebe que o ultrassom induz rapidamente a reação a elevados rendimentos, mesmo a temperatura baixa. Levando em consideração que a temperatura utilizada no início do estudo foi relativamente menor do que a temperatura ambiente (27°C) o fator conversão em ésteres metílicos foi aceitável. Os erros presentes foram satisfatórios do ponto de vista estatístico, não ultrapassando 2%.

Segundo Ajmal e colaboradores (2016) a conversão de ácido oleico, um dos componentes do óleo das amêndoas de Catolé, em éster é desfavorecida em reações com temperatura inferiores a 30 °C. O aumento de temperatura tende a elevação dos rendimentos reacionais, por exemplo, existe uma aproximação termodinâmica afirmando que 10°C de aumento dobra a conversão reacional (DAVID W. BALL, 2005).

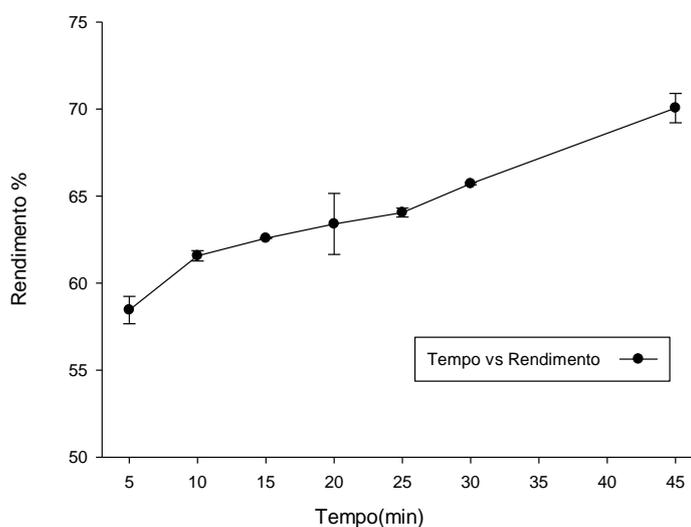
Kashyap e colaboradores (2019) relataram uma ideia similar sobre o fator temperatura durante a produção de biocombustível. No trabalho desenvolvido as reações ocorreram em 30 °C a 50°C e notou-se que a temperatura elevou as conversões.

Zhang e colaboradores (2016) desenvolveram estudo sobre a transesterificação de lipídeos de origem microbiana utilizando um planejamento experimental para otimização da reação seguido de estudo cinético em temperaturas 68 de 25 até 55°C. Os resultados alcançados foram similares aos encontrados no presente estudo, onde o aumento da temperatura alterou positivamente o rendimento.

Maneechakr e coautores (2015) também destacaram a importância da temperatura no estudo cinético da reação de produção de biodiesel estimulada por ultrassom. Uma cinética de primeira ordem foi encontrada para a reação. Entretanto, no estudo de Wen e colaboradores (2010) mesmo com um aumento substancial da temperatura, na aplicação do seu planejamento experimental, notou-se um intervalo de tempo em que reação estabilizada atingindo o equilíbrio.

Portanto, ao avaliar os resultados iniciais do estudo cinético desenvolvido um rendimento máximo relativamente pequeno (68%) foi observado, supostamente devido a temperatura utilizada ser bem abaixo do ambiente. Porém, averigua-se que rapidamente a reação atinge um rendimento próximo ao máximo para aquele experimento, levando a concluir que o ultrassom atua acelerando relevantemente o processo.

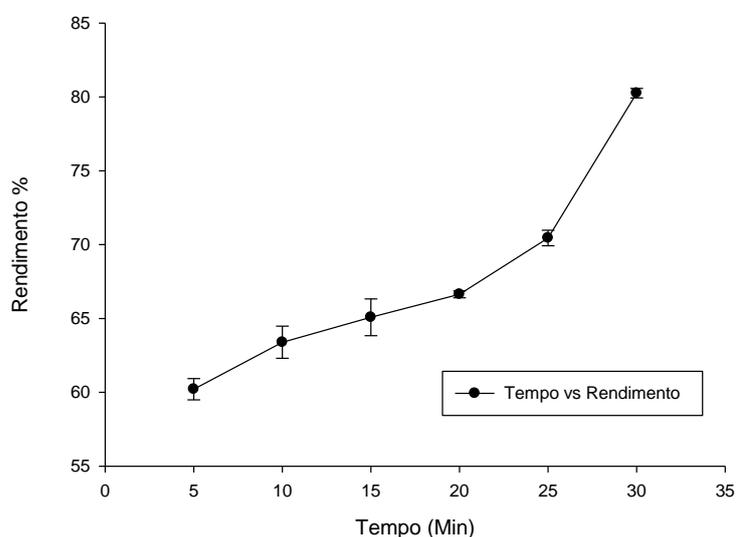
Figura 34 — Gráfico do estudo cinético a 20 °C



Fonte: Autor (2019).

Ao avaliar a figura 34, nota-se um aumento nos índices de conversões dos ésteres metílicos. Tendo como fator crucial nesse aumento dos índices a elevação de temperatura devido uma maior agitação das moléculas presentes no sistema e uma melhor interação entre as mesmas. Novamente, em apenas 5 minutos de reação o rendimento já atingia 58,5%, mostrando quão intensa é a ação das ondas ultrassônica sobre a reação de transesterificação metílica *in situ*. O rendimento máximo foi observado novamente para o maior tempo de reação, 45 minutos, atingindo 70% de conversão.

Figura 35 — Gráfico do estudo cinético a 40 °C



Fonte: Autor (2019).

Finalmente, como era esperado o experimento efetuado na maior temperatura no estudo cinético, 40 °C (figura 35), apresentou as maiores conversões em ésteres metílicos. Inicialmente, com tempo de 5 minutos 60,2% de rendimento já era observado, e com 30 minutos de reação 82,3%

Para Jaiswal e Rathod (2018) a reação de transesterificação utilizando cavitação acústica estabiliza-se normalmente entre 100 a 120 minutos. Então, ao analisar os gráficos cinéticos para as temperaturas fixadas em 15, 20 e 40°C entende-se que o crescente rendimento observado nas figuras 29, 30 e 31 poderá seguir além do tempo máximo estipulado nesse estudo. Os índices de erros observados no presente no estudo não foram superiores a 2% de variação, confirmando a credibilidade do experimento.

5.5.1 Determinação da energia de ativação

A energia de ativação foi calculada pela equação de Arrhenius (equação 7), utilizando dados de constantes de velocidade e temperatura seguindo trabalhos relatados na literatura.

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{eq.7;}$$

Onde, k é a constante de velocidade (min^{-1}), A a constante de Arrhenius, E_a energia de ativação (J.mol^{-1}), R constante universal dos gases ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K). E_a foi calculada a partir do coeficiente angular da reta do gráfico $\ln K$ vs $1/T$, onde este representa a razão $-E_a/R$.

Diante do exposto pela relação entre $\ln K$ vs $1/T$, a reação de transesterificação *in situ* com auxílio de ultrassom foi melhor arranjada na categoria de 1 ordem de reação cinética. Portanto, a energia de ativação (E_a) 27,53kJ/mol para a reação *in situ* utilizando o coco catolé (*Syagrus cearensis*) como matéria prima.

Tabela 14 — Equação linear de primeira ordem e constantes de velocidade para transesterificação *in situ* de *Syagrus cearensis*

| Temperatura (°C) | Equação linear | R ² | Constante Reacional K (min^{-1}) |
|------------------|-----------------------|----------------|---|
| 15 | $-\ln(1-x) = 0.0054t$ | 0.9996 | 0.0054 |
| 20 | $-\ln(1-x) = 0.0075t$ | 0.9781 | 0.0075 |
| 30 | $-\ln(1-x) = 0.0109t$ | 0.9196 | 0.0109 |
| 40 | $-\ln(1-x) = 0.0138t$ | 0.9658 | 0.0138 |

Energia de ativação (E_a)=27,53 kJ.mol⁻¹

Fonte: Autor (2019).

A cinética experimental ficou melhor arranjado com o modelo cinético de primeira ordem (tabela 14) quando comparado com o modelo cinético de segunda ordem representado por (tabela 15). A tabela 1 relata que a possível reação *in situ* de transesterificação auxiliada por ultrassom do coco catolé seria melhor ajustada na condição cinética de primeira ordem. Essa avaliação é feita a partir da relação presente entre os experimentos expostos por $(-\ln(1-X))$ quando a função de tempo é plotada com temperaturas de 15 °C até 40 °C.

O coeficiente de determinação (R^2) do comportamento linear confirma essa afirmação, que o experimento segue de acordo com a 1ª ordem

Tabela 15 — Equação linear de segunda ordem e constantes de velocidade para transesterificação *in situ* de *Syagrus cearensis*.

| Temperatura (°C) | Equação linear | R ² | Constante Reacional k (ml.mol ⁻¹ .min ⁻¹) |
|---|-------------------|----------------|--|
| 15 | $x/(1-x)=0.0156t$ | 0.9969 | 156 |
| 20 | $x/(1-x)=0.0214t$ | 0.9674 | 214 |
| 30 | $x/(1-x)=0.0247t$ | 0.9177 | 247 |
| 40 | $x/(1-x)=0.0401t$ | 0.9525 | 401 |
| Concentração inicial (mol.ml ⁻¹) = 0.0001 | | | |

Fonte: Autor (2019).

Conseqüentemente, devido a reação seguir o modelo cinético de primeira ordem, a constante (k) da reação *in situ* com auxílio do equipamento de ultrassom foi calculado e observou-se que esse valor seguiu um aumento progressivo de acordo com sua elevação. Então, quanto maior foi a temperatura reacional maior foi o valor de (k) da reação (tabela 14).

6 CONCLUSÃO

Primeiramente, ressalta-se que a utilização do coco Catolé (*Syagrus cearensis*) como uma possível matéria prima para a produção de biodiesel. Tendo em vista que a escolha adequada, diante dos resultados apresentados pelos índices de conversão do seu conteúdo lipídico (óleo) em ésteres metílicos foram altos e os constituintes identificados são adequados para um bom biocombustível (Caprilato (C8:0 -7,09 %), Laurato (C12:0- 45,66%), Mirastato (C14:0- 17,73%).

A otimização da reação de transesterificação utilizando a metodologia *in situ* auxiliada pelo por ultrassom obteve resultados satisfatórios haja vista que com a avaliação da cromatografia observou-se índices consideráveis de ésteres metílicos. O processo avaliou a interação entre 4 fatores, levando em consideração as suas possíveis relações e como rendimento do produto final seria afetado. Portanto, pelos dados analisados as condições ideais para a produção do biodiesel em máximo de rendimento seria: catalisador básico em proporção de 5%, proporção de metanol de 1:6 e tempo de reação de 30 minutos.

O estudo cinético conduzido nas condições otimizadas foi executado em um reator construído pelo próprio autor e adaptado para receber o equipamento de ultrassom em temperaturas fixas (15, 20 e 40 ° C). Ao final dessa avaliação, nota-se

que conversões em ésteres metílicos relativamente aceitáveis foram obtidas, onde o máximo de conversão 82,3% ocorreu a 40 ° C.

Todavia, ao observar-se os gráficos do estudo cinético nota-se que ainda não é possível o momento de estabilidade da reação (equilíbrio) tendo em vista que a reação demandaria mais tempo para atingir este estado.

Diante dos processos laboratoriais um diferencial da realização desse projeto com a produção de biodiesel a partir do coco catolé foi a avaliação do consumo energético e de água. Onde, diante do comparativo da literatura sobre o gasto energético do processo utilizou-se uma quantidade menor podendo ainda ser otimizada em trabalhos futuros. Com relação a água utilizada no processo, observou-se que o auxílio da técnica de ultrassom na transesterificação *in-situ* originou um produto final menos alcalino necessitando uma menor quantidade de água para sua lavagem.

Portanto, pode-se afirmar que a utilização do método de transesterificação *in situ* é viável para obtenção de biodiesel, sendo potencializado com o auxílio de ultrassom. Tendo em vista os aspectos observados, o ultrassom pode ser utilizado para uma redução considerável no tempo do processo. Por fim, a união da metodologia *in situ* com ultrassom, elevam o rendimento do processo ao mesmo tempo que o barateiam, e podem ser realizados em menor tempo se comparado ao método convencional.

REFERÊNCIAS

- ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA DE GRÃOS V.5, n 10. Brasília: **CONAB**, 2018. Mensal. ISSN 2318-6852
- ADEWALE, P.; DUMONT, M.-J.; NGADI, M. Enzyme-catalyzed synthesis and kinetics of ultrasonic-assisted biodiesel production from waste tallow. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 1–9, 1 Nov. 2015.
- AGARWAL, A. K.; GUPTA, T.; KOTHARI, A. Particulate emissions from biodiesel vs diesel fuelled compression ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 6, p. 3278–3300, 1 Ago. 2011.
- AJMAL, M.; FIEG, G.; KEIL, F. Analysis of process intensification in enzyme catalyzed reactions using ultrasound. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 110, p. 106–113, 1 Dez. 2016.
- ANDRADE SILVA, C. A. DE; FONSECA, G. G. Brazilian savannah fruits: Characteristics, properties, and potential applications. **Food Science and Biotechnology**, v. 25, n. 5, p. 1225–1232, 2016.
- ANTONIO, M.; MARTINES, U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. O EFEITO DO ULTRA-SOM EM REAÇÕES QUÍMICAS. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 251–256, 1999.
- BENNETT, J. A.; WILSON, K.; LEE, A. F. Catalytic applications of waste derived materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 10, p. 3617–3637, 1 Mar. 2016.
- BERENBLYUM, A. S.; PODOPLELOVA, T. A.; SHAMSIEV, R. S.; KATSMAN, E. A.; DANYUSHEVSKY, V. Y.; FLID, V. R. Catalytic chemistry of preparation of hydrocarbon fuels from vegetable oils and fats. **Catalysis in Industry**, v. 4, n. 3, p. 209–214, 2012.
- BLAZY, D.; PEARLSON, M. N.; MILLER, B.; BARTLETT, R. E. Chapter 15. A Monte Carlo-based Methodology for Valuing Refineries Producing Aviation Biofuel. *Em: CHRISTOPHER CHUCK (Ed.). Biofuels for Aviation*. 1. ed. Bath: Academic Press, 2015. p. 336–351.
- BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; SIDI, H. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. **Biomass and Bioenergy**, v. 11, n. 1, p. 43–50, 1 Jan. 1996.
- CANAKCI, M. AND GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid-catalyst. **Trans. Autom. Sci. Eng.**, v. 42, n. 5, p. 1203–1210, 1999.
- CAVALETT, O.; ORTEGA, E. Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 1, p. 55–70, 1 Jan. 2010.
- CHEN, H.; XIE, B.; MA, J.; CHEN, Y. NO_x emission of biodiesel compared to diesel: Higher or lower? **Applied Thermal Engineering**, v. 137, p. 584–593, 5 Jun. 2018.
- CHENG, M.-H.; ROSENTRATER, K. A. Economic feasibility analysis of soybean oil

production by hexane extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 775–785, Dez. 2017.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126–131, 1 Mar. 2008.

CLEMENT, C.R.; LLERAS PÉREZ, E. & VAN LEEUWEN, J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociências**, v. 9, n. 1–2, p. 67–71, 2005.

COSTA, N. R.; LOURENÇO, J.; PEREIRA, Z. L. Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 107, n. 2, p. 234–244, 2011.

DAVID KLEIN. **Química Orgânica**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

DAVID W. BALL. **Físico-Química Vol.1**. Thomson Le ed. São Paulo: Thomson Learning, 2005.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; MÉNDEZ DÍAZ, J. D.; POLO, M. S.; UTRILLA, J. R. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. **Fuel**, v. 94, p. 418–425, 2012.

EHIMEN, E. A.; SUN, Z.; CARRINGTON, G. C. Use of Ultrasound and Co-Solvents to Improve the In-Situ Transesterification of Microalgae Biomass. **Procedia Environmental Sciences**, v. 15, p. 47–55, 2012.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 15, p. 5491–5499, 2005.

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

FONSECA, J. M.; TELEKEN, J. G.; CINQUE ALMEIDA, V. DE; SILVA, C. DA. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, v. 184, p. 205–218, 15 Mar. 2019.

GALÁN, C. A.; SUÁREZ, R.; GONZÁLEZ, J. F.; GUTIÉRREZ, J.; ÁLVAREZ-MURILLO, A. Biofuels from cardoon pyrolysis: Extraction and application of biokerosene/kerosene mixtures in a self-manufactured jet engine. **Energy Conversion and Management**, v. 157, n. December 2017, p. 246–256, 2017.

GALLEGO-JUÁREZ, J. A.; GRAFF, K. F. **Power Ultrasonics**. 66. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016.

HAILEGIORGIS, S. M.; MAHADZIR, S.; SUBBARAO, D. Enhanced in situ ethanolysis of *Jatropha curcas* L. in the presence of cetyltrimethylammonium bromide as a phase transfer catalyst. **Renewable Energy**, v. 36, n. 9, p. 2502–2507, 2011.

HARAND, W.; PINHO, R. S.; FELIX, L. P. Alternative oilseeds for Northeastern Brazil:

unrevealed potential of Brazilian biodiversity. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 39, n. 1, p. 169–183, 2016.

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

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; KHANALI, M.; DEMIRBAS, A. A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives. **Energy Conversion and Management**, v. 174, p. 579–614, 15 Oct. 2018.

HUMS, M. E.; CAIRNCROSS, R. A.; SPATARI, S. Life-Cycle Assessment of Biodiesel Produced from Grease Trap Waste. **Environ. Sci. Technol**, v. 50, n. 5, p. 2718–2726, 2016.

JAISWAL, K. S.; RATHOD, V. K. Acoustic cavitation promoted lipase catalysed synthesis of isobutyl propionate in solvent free system: Optimization and kinetic studies. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, n. April 2017, p. 727–735, 2018.

JAMES E. BRADY, G. E. H. **Química Geral Vol. 2 - Unidades S1**. Volume 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

K. S. SUSLICK. The Chemical Effects of Ultrasound. **Scientific American**, v. 2, n. 1, p. 80, 1989.

KASHYAP, S. S.; GOGATE, P. R.; JOSHI, S. M. Ultrasound assisted synthesis of biodiesel from karanja oil by interesterification: Intensification studies and optimization using RSM. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 50, p. 36–45, 1 Jan. 2019.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. VAN; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P. J.; KONTAKOS, S.; MANOS, G.; KOUTSOUKI, A. A.; TEGOU, E. In situ transesterification of *Cynara cardunculus* L. seed oil via direct ultrasonication for the production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 122–129, 1 Jun. 2015.

KUMAR, D.; KUMAR, G.; JOHARI, R.; KUMAR, P. Fast, easy ethanomethanolysis of *Jatropha curcus* oil for biodiesel production due to the better solubility of oil with ethanol in reaction mixture assisted by ultrasonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 4, p. 816–822, 1 Jul. 2012.

KUMAR, G.; KUMAR, D.; JOHARI, R. Time reducing process for biofuel production from non edible oil assisted by ultrasonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2014.

KUMAR, G.; SINGH, V.; KUMAR, D. Ultrasonic-assisted continuous methanolysis of *Jatropha curcas* oil in the appearance of biodiesel used as an intermediate solvent. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 384–391, 1 Nov. 2017.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 1 Abr. 2010.

LLAMAS, A.; AL-LAL, A. M.; HERNANDEZ, M.; LAPUERTA, M.; CANOIRA, L.

Biokerosene from babassu and camelina oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 9, p. 5968–5976, 2012.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L.; CRUZ, R. S. DA. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, F. L. H. DA; CAHINO, A. M. Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 3, p. 499–507, 2018.

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

MANEECHAKR, P.; SAMERJIT, J.; KARNJANAKOM, S. Ultrasonic-assisted biodiesel production from waste cooking oil over novel sulfonic functionalized carbon spheres derived from cyclodextrin via one-step: a way to produce biodiesel at short reaction time. **RSC Advances**, v. 5, n. 68, p. 55252–55261, 22 Jun. 2015.

MARQUES, F. A.; NASCIMENTO, A. F. DO; ARAUJO FILHO, J. C. DE; SILVA, A. B. DA. Solos do Nordeste. **Embrapa Solos**, v. 91, p. 399–404, 2014.

MIGLIETTA, P. P.; GIOVE, S.; TOMA, P. An optimization framework for supporting decision making in biodiesel feedstock imports: Water footprint vs. import costs. **Ecological Indicators**, v. 85, p. 1231–1238, 1 Feb. 2018.

MOHD NOOR, C. W.; NOOR, M. M.; MAMAT, R. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. February 2017, p. 127–142, 2018.

MOSTAFAEI, M.; GHOBADIAN, B.; BARZEGAR, M.; BANAKAR, A. Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 27, p. 54–61, 1 Nov. 2015.

NASCIMENTO, V. T. DO; MOURA, N. P. DE; SILVA VASCONCELOS, M. A. DA; MACIEL, M. I. S.; ALBUQUERQUE, U. P. DE. Chemical characterization of native wild plants of dry seasonal forests of the semi-arid region of northeastern Brazil. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2112–2119, 2011.

NASCIMENTO, V. T.; VASCONCELOS, M. A. DA S.; MACIEL, M. I. S.; ALBUQUERQUE, U. P. Famine Foods of Brazil's Seasonal Dry Forests: Ethnobotanical and Nutritional Aspects. **Economic Botany**, v. 66, n. 1, p. 22–34, 19 Mar. 2012.

NOBLICK, L.; BOTANICAL, M. *Syagrus cearensis*, a Twin-Stemmed New Palm from Brazil. n. November, 2004.

PAULA, A.; FRAGA, I. M.; SOUSA, D. D. A.; ITOKAGI, D. M.; PEREIRA, C. S.; PEREIRA, N. G. Planejamento fatorial para otimização das condições da reação de transesterificação alcalina do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense* Cambess). **Engvista**, v. 19, n. 1, p. 132–145, 30 Jan. 1995.

RAJÉ, F.; TIGHT, M.; POPE, F. D. Traffic pollution: A search for solutions for a city like

Nairobi. **Cities**, v. 82, p. 100–107, 1 Dez. 2018.

RANJAN, A.; SINGH, S.; MALANI, R. S.; MOHOLKAR, V. S. Ultrasound-assisted bioalcohol synthesis: review and analysis † **RSC Advances REVIEW**, v. 6, p. 65541–65562, 2016.

SADEGHINEZHAD, E.; KAZI, S. N.; BADARUDIN, A.; OON, C. S.; ZUBIR, M. N. M.; MEHRALI, M. A comprehensive review of bio-diesel as alternative fuel for compression ignition engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 410–424, 1 Dez. 2013.

SALAMATINIA, B.; MOOTABADI, H.; HASHEMIZADEH, I.; ABDULLAH, A. Z. Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process: Optimization and kinetic. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 73, p. 135–143, 1 Nov. 2013.

SALAMATINIA, B.; MOOTABADI, H.; BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Z. Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach. **Fuel Processing Technology**, 2010.

SANTORI, G.; NICOLA, G. DI; MOGLIE, M.; POLONARA, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Applied Energy**, v. 92, p. 109–132, 1 Abr. 2012.

SARA, M.; BRAR, S. K.; BLAIS, J. F. Comparative study between microwave and ultrasonication aided: In situ transesterification of microbial lipids. **RSC Advances**, v. 6, n. 61, p. 56009–56017, 2016.

SEA, G. R. A. V. I. T. Y. A. T. FACTOR ANALYSIS OF CHEMICAL MIXTURES. v. 12, n. April 1978, p. 1–41, 1972.

SHUIT, S. H.; LEE, K. T.; KAMARUDDIN, A. H.; YUSUP, S. Reactive Extraction of *Jatropha curcas* L. Seed for Production of Biodiesel: Process Optimization Study. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 11, p. 4361–4367, 1 Jun. 2010.

SILVA, R. B. *et al.* A comparative study of nutritional composition and potential use of some underutilized tropical fruits of Arecaceae. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 87, n. 3, p. 1701–1709, 28 Jul. 2015.

SILVA, R. B. ANÁLISE COMPARATIVA DO TEOR LIPÍDICO E PERFIL DE. 2016.

SUGANYA, T.; KASIRAJAN, R.; RENGANATHAN, S. Ultrasound-enhanced rapid in situ transesterification of marine macroalgae *Enteromorpha compressa* for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 283–290, 2014.

SUSLICK, K. . Scientific American. **Scientific American**, p. 80, 1989.

TAHERKHANI, M.; SADRAMELI, S. M. An improvement and optimization study of biodiesel production from linseed via in-situ transesterification using a co-solvent. **Renewable Energy**, v. 119, p. 787–794, 2018.

THAKKAR, K.; SHAH, K.; KODGIRE, P.; KACHHWAHA, S. S. In-situ reactive extraction of castor seeds for biodiesel production using the coordinated ultrasound –

microwave irradiation: Process optimization and kinetic modeling. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 50, p. 6–14, 1 Jan. 2018.

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

TRINH, H.; YUSUP, S.; UEMURA, Y. Optimization and kinetic study of ultrasonic assisted esterification process from rubber seed oil. **Bioresource Technology**, v. 247, n. July 2017, p. 51–57, 2018.

TUBINO, M.; JUNIOR, J. G. R.; BAUERFELDT, G. F. Biodiesel synthesis: A study of the triglyceride methanolysis reaction with alkaline catalysts. **Catalysis Communications**, v. 75, p. 6–12, 5 Feb. 2016.

VALENGA, M. G. P.; BOSCHEN, N. L.; RODRIGUES, P. R. P.; MAIA, G. A. R. Agro-industrial waste and *Moringa oleifera* leaves as antioxidants for biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 128, p. 331–337, 1 Feb. 2019.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. **Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels** *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Pergamon, , 1 Feb. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117310870>>. Acesso em: 10 jan. 2019

VERA CANDIOTI, L.; ZAN, M. M. DE; CÁMARA, M. S.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123–138, Jun. 2014.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; SANTOS, N. A. V.; CARDOSO, M. DAS G.; SACZK, A. A. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 152–161, 15 Feb. 2012.

WEN, G.; YAN, Z.; SMITH, M.; ZHANG, P.; WEN, B. Kalsilite based heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2163–2165, 2010.

YATISH, K. V.; LALITHAMBA, H. S.; SURESH, R.; HARSHA HEBBAR, H. R. Optimization of *bauhinia variegata* biodiesel production and its performance, combustion and emission study on diesel engine. **Renewable Energy**, v. 122, p. 561–575, 2018.

YELLAPU, S. K.; KAUR, R.; TYAGI, R. D. Detergent assisted ultrasonication aided in situ transesterification for biodiesel production from oleaginous yeast wet biomass. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 365–372, 2017.

YU, G.; NIE, J.; LU, L.; WANG, S.; LI, Z.; LEE, M. Ultrasonics - Sonochemistry Transesterification of soybean oil by using the synergistic microwave- ultrasonic irradiation. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 39, n. January, p. 281–290, 2017.

ZHANG, X.; YAN, S.; TYAGI, R. D.; DROGUI, P.; SURAMPALLI, R. Y. Ultrasonication aided biodiesel production from one-step and two-step transesterification of sludge derived lipid. **Energy**, v. 94, p. 401–408, 2016.

ZHANG, X.; YAN, S.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y.; VALÉRO, J. R. Ultrasonication aided in-situ transesterification of microbial lipids to biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 175–180, 2014.