

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS – CCET
COORDENAÇÃO DO CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA E BACHARELADO

YLANA MARIA MARTINS LIMA

**OTIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE DENDÊ
ATRAVÉS DE PLANEJAMENTOS DE METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE
RESPOSTA**

São Luís

2018

YLANA MARIA MARTINS LIMA

**OTIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE DENDÊ
ATRAVÉS DE PLANEJAMENTOS DE METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE
RESPOSTA**

Monografia apresentada ao curso de Química Licenciatura da Universidade Federal do Maranhão, como requisito final para obtenção do grau de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alex Oliveira Barradas Filho.

São Luís

2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a)
autor(a).

Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Lima, Ylana Maria Martins.

OTIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL
DE DENDÊ ATRAVÉS DE PLANEJAMENTOS DE METODOLOGIA
DE

SUPERFÍCIE DE RESPOSTA / Ylana Maria Martins Lima. - 2018.

64 f.

Orientador(a): Alex Oliveira Barradas Filho.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís, 2018.

1. Biodiesel de Dendê. 2. Metodologia de Superfície de
Resposta. 3. Planejamento Box- Behnken. 4. Planejamento
Composto Central. 5. Planejamento Doehlert.

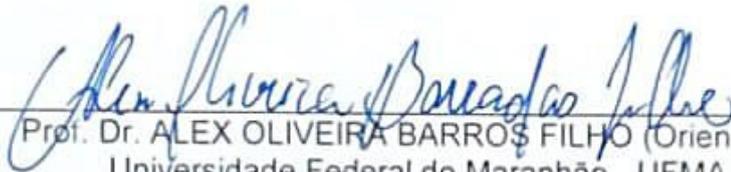
I. Barradas Filho, Alex Oliveira. II. Título.

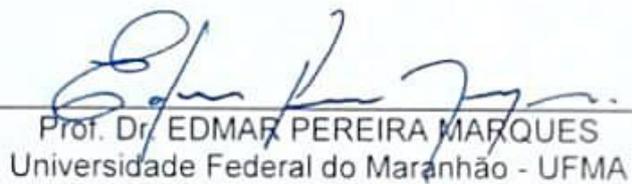
Titulo "OTIMIZAÇÃO DO RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE
DENDÊ ATRAVÉS DE PLANEJAMENTOS DE METODOLOGIA DE
SUPERFÍCIE DE RESPOSTA"

Ylana Maria Martins Lima

Monografia julgada para a obtenção do título de
Licenciado em Química em 14/12/2018.

Banca Examinadora


Prof. Dr. ALEX OLIVEIRA BARROS FILHO (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão - UFMA


Prof. Dr. EDMAR PEREIRA MARQUES
Universidade Federal do Maranhão - UFMA


Profª. Drª. JANYEID KARLA CASTRO SOUSA
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

São Luís
2018

DEDICATÓRIA

À minha amada filha Ana Clara

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus pelo dom da vida e por esta oportunidade.

Ao meu estimado orientador, professor Alex Barradas e minha amada co-orientadora Isabelle Viegas, por me acolher tão bem desde a minha primeira iniciação científica, por toda a paciência, ensinamentos, ajuda e atenção prestadas, que foram de extrema valia e imprescindíveis para minha formação acadêmica. Vocês são sinônimos de inspiração, inteligência, dedicação, profissionalismo e humanidade. Sairei da graduação com uma extrema evolução e amadurecimento após a convivência com vocês. Obrigada!

Aos meus amigos Matheus Allen, Délis, Pâmela, Antônio, Alan, Vangeles, Jairo e Pamela Thays, presentes que ganhei durante a graduação e muito me ajudaram e incentivaram durante esse tempo acadêmico, sempre prestativos e companheiros.

Ao secretário de Coordenação do Curso de Química Licenciatura Bacharelado, Igor Carvalho, pela paciência e carinho destinados a mim durante toda a graduação.

Aos professores do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica: Aldaléa Lopes Brandes Marques, Edmar Pereira Marques e Cristina Lacerda por me acolherem tão bem.

Agradeço com muito amor e carinho a Antônio Carlos por ser sempre companheiro e estar presente na minha vida nos últimos anos e que tanto aprendi a amar.

À minha amada família, meus pais Márcia e Paulo, que sempre acreditaram em mim e a quem devo grande parte das minhas conquistas. À minha irmã pela companhia e muito amor de sempre. Às minhas tias-mães Helena e Marilene por serem meu suporte durante esses cinco anos e aos meus amados avós Antônio e Leônia pela doçura e alegria de me aguardar e me receber nas muitas idas para casa.

À Ana Clara, minha princesa e amor da minha vida, que foi, e é toda minha inspiração dessa e nesta nova jornada.

Obrigada!

RESUMO

A crescente busca por recursos energéticos renováveis tem sido estimulada para garantir o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica, motivada tanto por questões ambientais quanto pelas limitações de reservas petrolíferas. Tal conjuntura desperta o interesse na utilização de biocombustíveis, especialmente o etanol e o biodiesel. O biodiesel é obtido pela reação de transesterificação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, gerando uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos. Em busca de melhores rendimentos na síntese do biodiesel, pode-se recorrer à otimização multivariada das condições (fatores) experimentais e, para isto, uma estratégia muito empregada é a utilização de planejamento experimental. No presente trabalho, três planejamentos experimentais de segunda ordem foram avaliados e comparados para a otimização multivariada do rendimento em massa da síntese de biodiesel de dendê: planejamento Doehlert, planejamento Box-Behnken e planejamento composto central. Três fatores foram estudados nos mesmos intervalos de níveis para os três planejamentos experimentais, a fim de possibilitar a comparação dos planejamentos em domínios experimentais semelhantes: razão molar álcool:óleo, temperatura e tempo de síntese. No total, foram realizadas 40 sínteses de biodiesel pela transesterificação de óleo de dendê por rota metálica e catálise básica homogênea com hidróxido de potássio. Após o tratamento estatístico dos resultados obtidos por cada planejamento, três grupos de parâmetros foram estabelecidos para comparação: a eficiência do planejamento, a avaliação da equação e as condições otimizadas para cada planejamento. O planejamento Doehlert foi mais eficiente e proporcionou uma equação do modelo mais bem ajustada e validada para a otimização abordada no presente trabalho. As condições ótimas definidas por esse planejamento experimental foram temperatura de 70 °C, tempo de 105 min e razão A:O de 20:1

Palavras-chave: Biodiesel de Dendê. Otimização Multivariada. Metodologia de Superfície de Resposta. Planejamento Doehlert. Planejamento Box- Behnken. Planejamento Composto Central.

ABSTRACT

The growing search for renewable energy resources has been stimulated to guarantee sustainable development in the environmental, social and economic areas, motivated by both environmental issues and the limitations of oil reserves. This situation has aroused interest in the use of biofuels, especially ethanol and biodiesel. Biodiesel is obtained by the transesterification reaction of triglycerides with a short chain alcohol in the presence of a catalyst, generating a mixture of monoalkyl esters of fatty acids. In the search for better yields in the synthesis of biodiesel, it is possible to resort to the multivariate optimization of the experimental conditions (factors) and, for this, a very employed strategy is the use of experimental planning. In this work, three second order experimental design were evaluated and compared to multivariate optimization of yield by weight of palm oil biodiesel synthesis: Doehlert planning, Box-Behnken planning and central composite design. Three factors were studied in the same ranges of levels for the three experimental designs, in order to allow the comparison of the plans in similar experimental domains: molar ratio alcohol: oil, temperature and time of synthesis. In total, 40 biodiesel syntheses were performed by transesterification of palm oil by methyl route and homogeneous basic catalysis with potassium hydroxide. After the statistical treatment of the results obtained by each planning, three groups of parameters were established for comparison: the efficiency, the evaluation of the equation and the optimized conditions for each planning.

Keywords: Dendê Biodiesel. Multivariate Optimization. Response Surface Methodology. Planning Doehlert. Planning Box- Behnken. Central Compound Planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da produção de Biodiesel (B100) 2008-2017.....	18
Figura 2 - Matérias-primas utilizadas na produção do Biodiesel (B100) 2008-2017.....	19
Figura 3 - Reação de Transesterificação de triglicerídeos.....	24
Figura 4 - Expressões para a determinação da qualidade do modelo gerado de acordo com a ANOVA.....	38
Figura 5 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados Lineares (L) e Quadráticos (Q) principais e das interações dos fatores, para os resultados de rendimento da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento Dohler.....	42
Figura 6 - Gráfico de correlação entre os valores de rendimento preditos pela equação e os valores observados.....	44
Figura 7 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de rendimento preditos.....	44
Figura 8 - Mapas de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtidos por planejamento Doehlert, em função de temperatura e razão molar A:O.....	45
Figura 9 - Mapas de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtidos por planejamento Doehlert, em função de temperatura e tempo.....	45
Figura 10 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados Lineares (L) e Quadráticos (Q) principais e das interações dos fatores, para os resultados de rendimento da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento Box-Behnken.....	48
Figura 11 - Gráfico de correlação entre os valores de rendimento preditos pela Equação e os valores observados.....	49

Figura 12. Gráfico de distribuição dos resíduos em função dos valores de rendimento preditos.....	50
Figura 13 - Mapa de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtido por planejamento Box-Behnken, em função de temperatura e tempo.....	51
Figura 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados lineares (L) e quadráticos (Q) principais e das interações dos fatores, para os resultados de rendimento da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento composto central.....	54
Figura 15 - Gráfico de correlação entre os valores de rendimento preditos pela Equação e os valores observados.....	55
Figura 16 - Gráfico de distribuição dos resíduos em função dos valores de rendimento preditos.....	56
Figura 17 - Mapas de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtidos por planejamento composto central, em função de temperatura e razão molar A:O.....	56
Figura 18 - Mapas de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtidos por planejamento composto central, em função de temperatura e tempo.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas de alguns biodieseis de origem vegetal e de diesel mineral.....	20
Tabela 2. Composição dos ácidos graxos comuns dos óleos de dendê e de palmiste.....	22
Tabela 3. Propriedades dos ésteres metílicos do óleo de palma (EMOP).....	22
Tabela 4. Matriz de Doehlert para duas e três variáveis.....	30
Tabela 5. Volume de álcool utilizado em cada nível.....	36
Tabela 6. Níveis variados para cada fator do planejamento Doehlert.....	37
Tabela 7. Níveis variados para cada fator do planejamento Box-Behnken.....	37
Tabela 8. Níveis variados para cada fator do planejamento composto central...	37
Tabela 9. Níveis codificados e resultados de rendimento das sínteses de biodiesel de dendê do planejamento Doehlert.....	40
Tabela 10. Estimativa dos efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) principais e das interações dos fatores, para os resultados de rendimento da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento Doehlert.....	41
Tabela 11. Análise de variância para o ajuste da Equação 5 aos rendimentos da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento Doehlert.....	43
Tabela 12. Níveis codificados e resultados de rendimento das sínteses de biodiesel de dendê do planejamento Box-Behnken.....	46
Tabela 13. Estimativa dos efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) principais e das interações dos fatores, para os resultados de rendimento da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento Box-Behnken.....	47

Tabela 14. Análise de variância para o ajuste da Equação 6 aos rendimentos da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento Box-Behnken.....	49
Tabela 15. Níveis codificados e resultados de rendimento das sínteses de biodiesel de dendê do planejamento composto central.....	52
Tabela 16. Estimativa dos efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) principais e das interações dos fatores, para os resultados de rendimento da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento composto central.....	53
Tabela 17. Análise de variância para o ajuste da Equação 7 aos rendimentos da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento composto central.	55
Tabela 18. Resumo dos parâmetros de comparação dos planejamentos experimentais de metodologia de superfície resposta avaliados para otimizar o rendimento da síntese de biodiesel.....	59

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	14
1. BIODIESEL.....	17
1.1 Óleo de dendê.....	20
1.2 Reação de Transesterificação.....	23
1.3 Planejamento experimental.....	25
1.4 Metodologia de Superfície de Resposta.....	27
1.4.1 Planejamento por matriz de Doehlert.....	28
1.4.2 Planejamento Composto Central.....	30
1.4.3 Planejamento Box Behnken.....	31
1.5 Validação do Modelo.....	31
2. OBJETIVO.....	33
2.1 Objetivo geral.....	33
2.2 Objetivos específicos.....	33
3. METODOLOGIA.....	34
3.1 Determinação da acidez do óleo de dendê.....	34
3.2 Síntese de Biodiesel.....	34
3.3 Planejamentos Experimentais.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1 Tratamento estatístico dos dados do planejamento Doehlert.....	39
4.2 Tratamento estatístico dos dados do planejamento Box-Behnken.....	46
4.3 Tratamento estatístico dos dados do planejamento composto central.....	51

4.4 Avaliação e comparação dos planejamentos experimentais para otimização do rendimento da síntese de biodiesel.....	59
5. CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS.....	62

INTRODUÇÃO

O fornecimento de energia suficiente à população mundial tornou-se motivo de preocupação global, devido aos impactos ambientais, o aumento da demanda energética mundial e a forte dependência dos recursos petrolíferos. Tais fatores tem motivado a busca por soluções energéticas provenientes de fontes renováveis. Em geral, tais estudos almejam otimizar o processo de produção e analisar a viabilidade de combustíveis alternativos que gradativamente substituam os derivados de petróleo (DERMIBAS, 2009).

Nesse cenário, o biodiesel é um exemplo do emprego de biomassa para a produção de energia como uma alternativa ao uso do diesel mineral. No Brasil, a produção e o consumo de biodiesel têm sido crescentes, o que pode ser justificado pela implementação de políticas públicas desenvolvidas nas últimas décadas, como o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel instituído em 2004. Os principais tipos de biocombustíveis produzidos no Brasil são o etanol e o biodiesel, utilizados como alternativa à gasolina e ao óleo diesel, respectivamente. O biodiesel é um combustível líquido com propriedades semelhantes ao diesel mineral.

Segundo o Art. 2º da Resolução ANP nº 14 de 2012 (RANP 14/2012), biodiesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal (ANP, 2012). As principais vantagens do biodiesel em relação ao diesel mineral são a redução das emissões de gases que contribuem para o aquecimento global, maior viscosidade e lubricidade, menor risco de explosão e rendimento similar ao diesel quando referente à potência e torque do motor (LÔBO, FERREIRA e DA CRUZ, 2009).

Para a produção de biodiesel, as principais matérias-primas utilizadas no Brasil são o óleo de soja e a gordura animal (LÔBO, FERREIRA e DA CRUZ, 2009). Entretanto, outras matrizes têm recebido destaque na literatura e se mostrado

promissores para a produção de biodiesel, por exemplo, o óleo de dendê.

Contudo, a crise econômica no Brasil e os casos de corrupção envolvendo a Petrobras proporcionaram um cenário de desconfiança e desvalorização das ações de mercado da empresa (GUALT, 2017). Dessa forma, a pressão por melhores desempenhos financeiros da Petrobras para o cenário internacional favoreceu a adoção de uma nova política interna de reajuste diário dos valores praticados de comercialização dos combustíveis derivados do petróleo (PETROBRAS, 2018), o que contribuiu para os constantes aumentos dos preços provenientes do diesel e tem ocasionado manifestações populares contra as políticas adotadas e a atual crise de combustíveis no Brasil.

Então, torna-se mais evidente, no atual cenário nacional, a necessidade de aumentar a produção de biodiesel e diminuir a grande dependência do óleo diesel. No entanto, em busca por um melhor rendimento da síntese de biodiesel, procura-se otimizar as condições estudadas, para obter a maximização do rendimento em massa e em pureza (teor de éster).

Entre muitas aplicações, é apresentado pela literatura a utilização de técnicas de planejamento de experimentos como uma condição eficaz para analisar e aprimorar métodos de síntese de biodiesel. As técnicas de planejamento de experimentos são métodos matemáticos que proporcionam uma varredura mais sistematizada e representativa do espaço de fatores (FERREIRA, 2015). São ferramentas da quimiometria, disciplina que utiliza fundamentos matemáticos e estatísticos para extrair o máximo de informações de dados de origem química, com um menor número de experimentos. Atualmente, tem-se destacado a busca por conhecimentos em quimiometria devido às vantajosas soluções favorecidas pela área, dentre elas, a colaboração para o desenvolvimento do trabalho de químicos, matemáticos e estatísticos. (FERREIRA, 2015).

No ramo da pesquisa, faz-se necessário constatar os tipos de variáveis que são importantes no estudo realizado, assim como seus níveis, tanto inferiores como superiores, relacionados aos seus valores. Desta forma, a otimização multivariada, mostra-se uma eficiente estratégia, tendo em vista a interação entre dois ou mais

fatores envolvidos, além de apresentar um menor número de experimentos, minimizando tempo e quantidade de reagentes, e identificar os fatores significativos do estudo realizado.

Uma das técnicas quimiométricas muito utilizada na otimização de experimentos é a Metodologia de superfície de resposta. Nessa técnica, é estabelecida a relação matemática entre as variáveis dependentes e independentes. Os fatores, chamados de variáveis independentes, têm um mínimo de três níveis, o que se torna vantajoso por propiciar condições críticas, que são os pontos estacionários de máximo, mínimo ou de sela. De acordo com a literatura, os planejamentos experimentais mais utilizados para o ajuste de funções quadráticas são: Matriz de Doehlert, Planejamento Composto central e Planejamento Box Behnken.

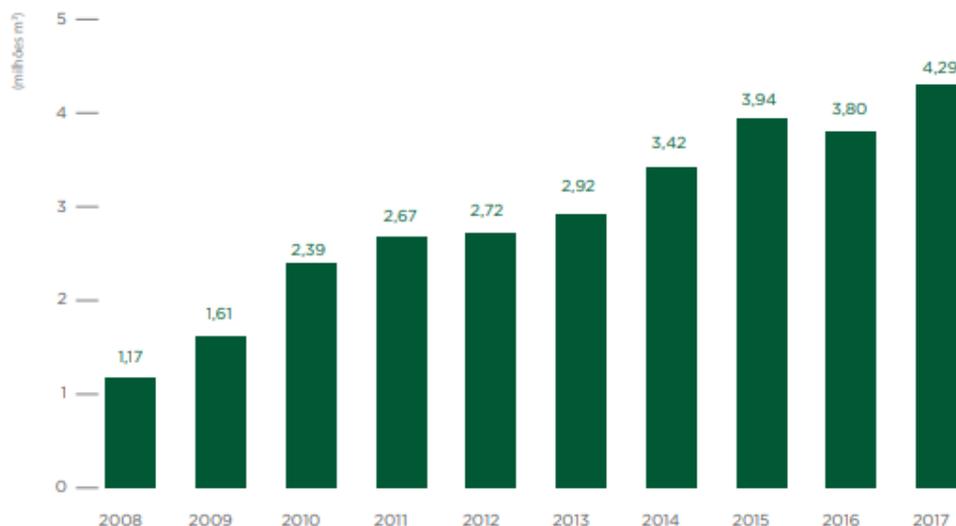
No presente trabalho, três métodos de planejamento experimental (Doehlert, Box Behnken e composto central) foram utilizados para estabelecer as melhores condições de síntese de biodiesel de dendê com o objetivo de maximizar o rendimento em massa do produto. O emprego dos três tipos de planejamentos, além do efeito prático de otimização do rendimento, permite uma análise didática da aplicação de planejamentos de experimentos e metodologias de otimização multivariada. Além disso, o óleo de dendê proporciona uma alternativa às matrizes mais convencionais no Brasil e tem grande potencial de cultivo no Estado do Maranhão, além de produzir um biodiesel com excelentes propriedades físico-químicas devido à sua composição saturada e à presença de antioxidantes naturais (VIEGAS et al., 2018).

1. BIODIESEL

O Biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis, e que pode ser obtido a partir da transesterificação de óleos e gorduras com um álcool de cadeia curta. A produção de Biodiesel tem sido motivo de grande interesse em todo o mundo. Isto é motivado por diversos fatores como: emissões de gases que provocam o efeito estufa, mudanças climáticas globais, fontes energéticas renováveis e sustentáveis que possam substituir os derivados do diesel de petróleo e o interesse em desenvolver suprimentos de combustível domésticos mais seguros.

Por se tratar de um combustível natural, renovável e não prejudicial ao meio ambiente, o biodiesel acaba se tratando de um avanço, na tentativa de substituir o óleo diesel. E por fazer essa substituição com eficiência, seja total ou parcial, o biodiesel acaba substituindo o óleo diesel de petróleo em motores automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor) (GONZALEZ, 2008).

Os biocombustíveis são renováveis, sustentáveis, não tóxicos (SAKDASRI 2016), e apresentam inúmeras vantagens em relação aos derivados de petróleo, pois contribuem para a sustentabilidade, são biodegradáveis e por sua combustão ao se integrar no ciclo do carbono. (DERMIBAS. et al. 2009). No Brasil, os biocombustíveis mais produzidos e comercializados são o biodiesel e o etanol. (ANP, 2015)

FIGURA 1 - Evolução da produção de Biodiesel (B100) 2008-2017.

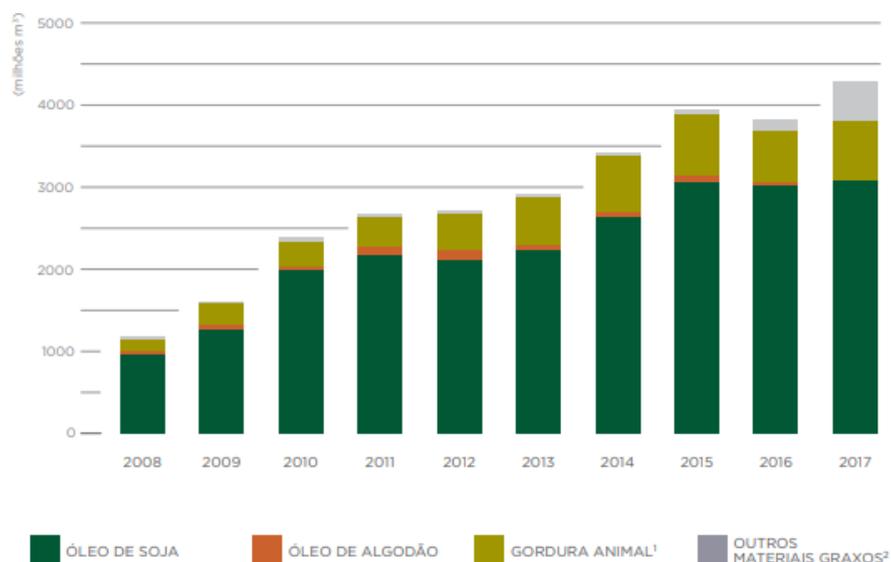
Fonte: Adaptado da ANP (2018)

O biocombustível é uma mistura de alquilésteres, obtido pela reação de transesterificação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta, gerando como coproduto o glicerol (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

Quando o biodiesel é encontrado na forma pura, sem misturar com o diesel mineral, é denominado de B100 (UBRABIO, 2013). Ressalta-se que o biodiesel, também, pode ser denominado em diferentes concentrações quando misturado ao diesel, como uma mistura de 50% é denominada de B50.

O Biodiesel apresenta algumas propriedades, como: estabilidade oxidativa, índice de iodo, número de cetano, ponto de fulgor, massa específica, viscosidade cinemática, entre outras, que estão relacionadas à sua composição de ésteres graxos. Contudo, diversos outros fatores têm a capacidade de influenciar na atuação dessas propriedades. (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009)

A proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel passou a ser de 8% a partir março de 2017, em volume, conforme Lei nº 13.263/2016. Em 2017, a capacidade nominal de produção de biodiesel (B100) no Brasil era de cerca de 7,6 milhões de m³ (21,2 mil m³/dia). Entretanto, a produção nacional foi de 4,3 milhões de m³, o que correspondeu a 56,2% da capacidade total. Entre as matérias-primas utilizadas, a soja continuou sendo a principal matéria prima para a produção de biodiesel (B100), equivalente a 71,6% do total, estando em segundo lugar o uso da gordura animal, com 16,8% do total. (ANP, 2018).

FIGURA 2 - Matérias-primas utilizadas na produção do Biodiesel (B100) 2008-2017.

Fonte: Adaptado da ANP (2018)

Algumas características físico-químicas do biodiesel podem variar de acordo com a matriz utilizada no processo de produção do biodiesel. Na Tabela 1 é possível visualizar a variação dos valores das propriedades físico-químicas entre as matrizes de mamona, babaçu, dendê, algodão, piqui e o óleo diesel.

Em termos gerais, o Brasil possui um vasto território com uma grande diversidade natural e boas condições climáticas, o que permite uma grande variedade de oleaginosas nativa, que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel como matéria-prima.

TABELA 1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS BODIESEIS DE ORIGEM VEGETAL E DE DIESEL MINERAL.

Características	Origem do Biodiesel					Óleo Diesel
	Mamona	Babaçu	Dendê	Algodão	Piqui	
Poder calorífico (Kcal.g ⁻¹)	9046	9440	9530	9520	9590	10824
Ponto de névoa (°C)	-6	-6	6	ND	8	1
Índice de cetano	ND	65	ND	57,5	60	45,8
Densidade a 20°C (g.cm ⁻³)	0,919	0,886	0,8597	0,875	0,865	0,849
Viscosidade a 37,8	21,6	3,9	6,4	6,0	5,2	3,04
Inflamabilidade (°C)	208	ND	ND	184	186	55
Ponto de fluidez (°C)	-30	ND	ND	-3	5	ND
Destilação a 50%	301	291	333	340	334	278
Destilação a 90%	318	333	338	342	346	373
Corrosividade ao cobre	0	0	0	0	0	2
Teor de cinzas (%)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,014
Teor de enxofre (%)	0	ND	ND	0	0	0,24
Cor (ASTM)	1,0	0	0,5	1,0	1,0	2,0
Resíduo de carbono	0,09	0,03	0,02	ND	0,01	0,35

Fonte: COSTA NETO et al (2000)

A pureza do biodiesel deve ser alta e o teor de ácidos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel seja maior que 96,5%. (KARAOSMANOGLU, 2007)

1.1 Óleo de dendê

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*) é uma palmeira originária da costa ocidental da África (VAINSENER, 2016). Historicamente, o dendezeiro foi introduzido no continente americano com o comércio de escravos, chegando ao Brasil no século

XVII e rapidamente adaptou-se ao clima tropical úmido das regiões norte e nordeste (GONZALEZ, 2008).

O fruto do dendê produz dois tipos de óleos com composição química e características diferentes: o óleo de dendê ou palma, extraído do mesocarpo, a parte externa do fruto; e o óleo de palmiste, extraído da semente do fruto, de forma semelhante aos óleos de coco e babaçu (SAMBANTHAMURTHI et al., 2000).

A produção nacional de dendê (*Elaeis guineenses*) se concentra nos Estados do Pará, Amazonas e Bahia, em ordem decrescente de representatividade na produção nacional. Em relação à sua destinação, o óleo de dendê (ou óleo de palma) é muito utilizado para fins culinários e para produção de sabão, detergente e cosméticos. A composição do óleo de dendê (Tabela 2) é bem contrabalançada por ácidos graxos saturados e insaturados, o que de modo geral favorece bastante algumas propriedades como a estabilidade oxidativa e a lubrificidade do biodiesel.

O dendê apresenta uma das maiores produtividades de óleo por hectare de plantação, e atualmente é um dos principais candidatos, dentre as matérias-primas vegetais, para a produção de biodiesel no Brasil. Além disso, o dendezeiro tem um enorme potencial de fixação de carbono na biomassa: a plantação de dendezeiro absorve uma quantidade de gás carbônico cerca de 8,3 vezes maior que a quantidade absorvida pela plantação de soja. Entretanto, um aspecto negativo do óleo de dendê é a sua acidez, que requer o processamento do óleo em até 48 h após a colheita para evitar perda de qualidade.

A Tabela 2 mostra os principais ácidos graxos que compõem o óleo de dendê e palmiste.

TABELA 2. COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS COMUNS DO ÓLEO DE DENDÊ E DE PALMISTE.

Ácidos Graxos	Representação	Óleo de dendê	Oleína de dendê	Estearina de dendê	Óleo de palmiste
Láurico	C _{12:0}	<0,4	0,1-0,4	0,1-0,4	41,0-55,0
Mirístico	C _{14:0}	0,5-2,0	0,5-1,0	1,1-1,8	14,0-16,0
Palmítico	C _{16:0}	41,0-47	34,0-39,0	48,4-73,8	6,5-10,0
Palmitoléico	C _{16:1}	<0,6	<0,5	0,05-0,2	-
Esterático	C _{18:0}	3,5-	2,0-3,0	3,9-5,6	1,3-3,0
Oleico	C _{18:1}	36,0-44,0	43,0-50,0	15,6-36,0	12,0-19,0
Linoleico	C _{18:2}	6,5-12,0	9,0-13,0	3,2-9,8	1,0-3,5
Linolênico	C _{18:3}	<0,5	<0,1	0,1-0,6	-
Araquítico	C _{18:1}	<0,1	-	0,3-0,6	-

Fonte: Adaptada de BARNWAL (2005)

Em relação as propriedades físico-químicas do óleo de palma, a Tabela 3 compara com os limites estabelecidos pelas instituições ASTM, EN e ANP.

TABELA 3. PROPRIEDADES DOS ÉSTERES METÁLICOS DO ÓLEO DE PALMA (EMOP).

Análise	EMOP	ASTM D6751	EN 14214	RANP 45/2014
Densidade (kg.m ⁻³)	876	870-900	860-900	850-900
Viscosidade Cinemática (mm ² .s ⁻¹)	4,76	1,9-6,0	3,5-5,0	3,0-6,0
Números de cetano	62,8	>47	>51	-
Ponto de Fulgor (°C)	170	>130	>120	>100
Ponto de Névoa (°C)	13	-	-	-
Ponto de Fluidez (°C)	17	-	-	-
Índice de Saponificação (mg.L ⁻¹)	206,95	-	-	-

Fonte: Adaptada de BARNWAL (2005)

Em termos gerais, o óleo de dendê apresenta vantagens como a produção ocorre o ano inteiro; fácil manuseio, transporte e armazenagem; poder calorífico equivalente ao diesel; possui características lubrificantes; baixíssima corrosividade; não é nocivo e nem tóxico ao homem, animal, solo, ar ou água; não provoca danos e prejuízos ao meio ambiente em vazamentos acidentais; e entre outras.

1.2 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação é considerada a reação de um éster com um álcool de cadeia curta para a produção de uma mistura de ésteres, tendo como co-produto o glicerol. O processo global da reação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os 4 monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Comumente é feito o uso de catalisadores básicos como o NaOH e o KOH, para acelerar a reação de transesterificação. (FERRARI et al., 2005). Durante a reação, as moléculas de triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais reagem na presença de um catalisador, com um álcool de cadeia curta, para formar ésteres e glicerol. A reação é considerada método mais utilizado para a produção de biodiesel. O biodiesel produzido por transesterificação apresenta propriedades similares ao óleo diesel derivado de petróleo. (SAKA e KUSDIANA, 2001).

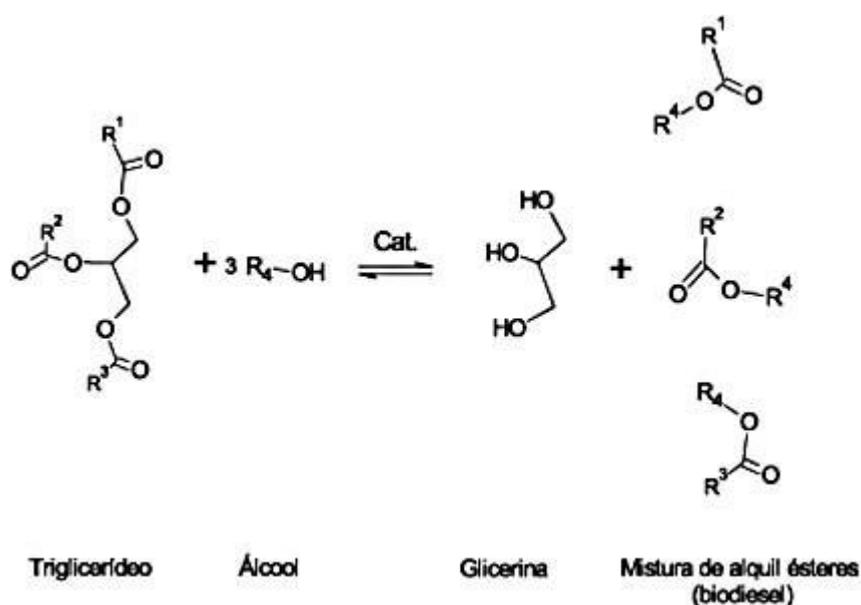
Diferentes fatores interferem no processo de produção do biodiesel, fatores estes que são importantes para a definição das condições de produção, que refletem rigorosamente na qualidade do biocombustível. Dentre esses diferentes fatores que influenciam a reação de transesterificação, podemos citar: o tipo de álcool, catalisador, tempo reacional, temperatura, agitação, entre outros.

Quando, utiliza-se como catalisador o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio, na presença de um álcool, têm-se um alcóxido. Durante o processo de preparação para a síntese de biodiesel, inicialmente os catalisadores homogêneos são dissolvidos no álcool e, após esta etapa, a mistura é adicionada ao óleo matéria-prima escolhida, para iniciar a etapa de reação de transesterificação (OLIVEIRA, 2014).

Durante a reação de transesterificação com catalisadores básicos, é importante ficar atento a presença de umidade e aos valores de ácidos graxos livres,

pois os mesmos não favorecem a reação. O que torna necessário a determinação de meios para minimizar a produção de sabão, pois a mesma diminui a quantidade de ésteres e dificulta no processo de separação entre o biodiesel e a glicerina. Nos processos que usam óleo in natura, adiciona-se álcali em excesso, para remover todos os ácidos graxos livres. (COSTA NETO, 2002) Metanol, etanol, propanol e butanol são exemplos de álcoois que podem ser utilizados na reação de transesterificação. É recomendado uma maior quantidade de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocando a reação para o lado dos produtos) e facilitar a separação da glicerina formada.

FIGURA 3 - Reação de Transesterificação de triglicerídeos



Fonte: LÔBO; FRERREIRA; DA CRUZ, 2009

A temperatura é considerada como um dos fatores primordiais nas reações de transesterificação e esterificação, causando grande influência durante a síntese. Está relacionada com diversas variáveis, entre elas, o tipo de catalisador e o tipo de reação. Já o fator tempo reacional, também se apresenta como uma variável fundamental para a produção de biodiesel. É este fator que irá determinar a quantidade de reagentes que serão convertidos em ésteres. E conseqüentemente, um baixo tempo reacional resultará em uma baixa conversão. (OLIVEIRA, 2014).

A síntese de via catálise alcalina é aproximadamente 4000 vezes mais rápido do que sínteses catalisadas por uma mesma quantidade do catalisador ácido. Alguns motivos tornam os catalisadores básicos como os mais utilizados na indústria para a produção de biodiesel, como: são catalisadores menos agressivos aos equipamentos, pois são menos corrosivos e exigem menores razões molares entre o álcool e o óleo vegetal e altas conversões são facilmente alcançadas. (GAMBA, 2009).

1.3 Planejamento experimental

Nas últimas décadas, a acessibilidade aos computadores nos laboratórios de química permitiu um grande avanço nas técnicas instrumentais e no tratamento de dados, permitirá a obtenção de informações mais complexas tanto do ponto de vista matemático como estatístico, o que favoreceu o fortalecimento da quimiometria.

Segundo Ferreira *et al.* (1999), a quimiometria é uma disciplina que se refere à aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para problemas de origem química.

A aplicação de ferramentas quimiométricas para otimização de métodos analíticos permite a redução do número de experimentos, o menor consumo de reagentes e o número reduzido de trabalhos laboratoriais (FERREIRA *et al.*, 2004). Ademais, De Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001) indicam que o uso de planejamento experimental, baseado em princípios estatísticos, pode-se extrair do estudo um número máximo de informações, com um número mínimo de experimentos. Em outros termos, o uso de distintas variáveis e fatores podem interferir na resposta esperada ou desejada de um determinado sistema.

Existem alguns termos que são utilizados nas técnicas de planejamento de experimentos, e dentre eles estão: Fator, Resposta, Domínio experimental, Nível, Modelo, Codificação e Aleatorização. (FERREIRA S. L. C, 2015).

Os fatores do planejamento experimental podem ser quantitativos e qualitativos, são as variáveis que podem ser controladas durante o processo que está sendo desenvolvido. Para a realização de Planejamentos experimentais é necessário que se tenha pelo menos dois fatores.

A variável Resposta, é a variável final do processo, e que pode ser afetada ou não em função da variação dos fatores. Podem ser classificadas como simples ou múltiplas, onde a resposta múltipla é resultado da interação entre duas ou mais respostas simples.

Sérgio Luís Costa Ferreira (2015) afirma que, o domínio experimental de um experimento é correspondente ao intervalo dos fatores durante o processo de otimização multivariada. Todos os resultados da otimização devem ser considerados dentro desse domínio, sendo por esse motivo que, a definição dos domínios dos fatores experimentais deve ser bem fundamentada.

O nível experimental de cada fator é o que determina a quantidade de vezes que o mesmo é estudado durante o processo de otimização. Em todas as técnicas de otimização multivariada faz-se necessário o uso de pelo menos dois níveis a serem estudados.

A credibilidade dos resultados obtidos em um planejamento experimental, a partir da interpretação do modelo criado durante a otimização, depende da validação do mesmo. A análise de ajuste do modelo se dá pela relação entre os dados preditos pela equação do modelo e os dados obtidos experimentalmente. As respostas são determinadas como variável dependente, e os fatores do planejamento são determinados como variável independente.

No decorrer de uma otimização multivariada, os experimentos são realizados em uma ordem definida por sorteio, pois os mesmos devem ser executados em ordem aleatória, buscando evitar diferenças nos resultados. A aleatorização é uma alternativa para eliminar fatores e efeitos entre estes, que possam influenciar nas respostas experimentais.

Técnicas que envolvem a otimização multivariada estão sendo ultimamente mais utilizadas em procedimentos analíticos, pois permitem otimizar simultaneamente todas as variáveis com um número mínimo de experimentos, além de fornecerem dados correspondentes a interação entre as variáveis.

A otimização multivariada apresenta algumas etapas, que são primordiais para o desenvolvimento do processo de otimização. Entre estas principais etapas estão: A seleção dos fatores envolvidos no processo de otimização, a definição do domínio experimental dos fatores, avaliação dos fatores durante o processo,

aplicação de metodologias de superfície de resposta, onde valores significativos são investigados por meio de planejamentos de segunda ordem, e por fim, a validação do modelo, através da aplicação de testes estatísticos para avaliar os modelos e saber se o mesmo está bem ajustado ou não. (FERREIRA S. L. C, 2015).

1.4 Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta fundamenta-se na construção de modelos matemáticos empíricos que empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado (TEÓFILO e FERREIRA, 2006). Envolvem planejamentos e técnicas de regressão múltipla para verificar fatores que influenciam na resposta, em busca de melhores respostas e da otimização do processo. (FERREIRA S. L. C, 2015).

As principais metodologias de superfície de resposta são: Planejamento Matriz de Doehlert, Planejamento Composto Central, Planejamento Box Behnken e Planejamento fatorial de três níveis. São planejamentos que apresentam níveis e fatores codificados, estabelecidos mediante figuras geométricas. As superfícies apresentam uma boa maneira de ilustrar através de gráficos a relação entre as respostas e as variáveis experimentais, apresentando importantes informações relacionadas ao comportamento das variáveis na região que está sendo estudada. (BEZERRA, 2003).

Um planejamento experimental deve proporcionar boas estimativas para os coeficientes, requerendo uma menor quantidade de experimentos e apresentar condições que avaliem o modelo, como a regressão e a falta de ajuste. (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

As Metodologias de Superfície de Resposta constituem-se de duas etapas importantes: modelagem e deslocamento. Estas etapas devem ser repetidas até o estudo atingir a região do ótimo da superfície estudada. (DE BARROS NETO, SCARMINIO E BRUNS, 2001).

Para bons resultados através da aplicação de planejamentos de Metodologia de superfície de resposta, são executadas etapas importantes durante o processo de otimização. A primeira parte dessas etapas encontra-se na definição dos domínios experimentais dos fatores, seguida da realização do experimentos, determinação

dos coeficientes do modelo quadrático (que dependerá da quantidade de fatores utilizados), determinação dos pontos críticos a partir do modelo obtido (que podem ser de máximo, mínimo ou de sela), validação do modelo (que garante a credibilidade dos resultados e avalia o ajuste dos valores experimentais), e por fim, a avaliação da robustez (que estuda o comportamento dos fatores em meio a mudanças no decorrer da otimização). (FERREIRA S. L. C, 2015).

As metodologias de superfície de respostas apresentam eficiência, que é definida pela razão entre o número de termos do modelo quadrático e o número de experimentos necessário para a construção do desenho, o que depende da Metodologia escolhida.

1.4.1 Planejamento por matriz de Doehlert

Apresentada por David H. Doehlert em 1970, a matriz de Doehlert é um tipo de planejamento experimental utilizado como ferramenta para otimização de métodos em várias ciências (FERREIRA et al., 2004). Na matriz de Doehlert, o número de níveis de cada variável permite avaliar quais apresentam maior grau de importância (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

O planejamento Matriz de Doehlert retrata uma distribuição uniforme dos pontos sobre um espaço experimental esférico, com um menor número de experimentos em relação aos outros tipos de planejamento de Metodologia de superfície de resposta. E mesmo não sendo um desenho ortogonal, não influencia na perda de qualidade do método em processos de otimização. (FERREIRA, 2015).

O planejamento por Matriz de Doehlert é um método de otimização que apresenta diversas vantagens, como: necessita de poucos experimentos, pode ser aplicado de maneira fácil as variáveis experimentais, possibilita a construção de planejamentos sequenciais em direção a região onde espera-se a resposta máxima do experimento, dispõem de várias quantidades de níveis relacionados a cada fator estudado, de forma a obter maiores informações sobre os sistema. (BEZERRA, M. A, 2003).

Para duas variáveis, o delineamento da matriz de Doehlert consiste em um ponto central e seis pontos que formam um hexágono regular. Em três dimensões,

pode ser visualizado de diferentes maneiras, dependendo da estrutura geométrica selecionada (FERREIRA et al., 2004).

Para uma otimização envolvendo três fatores, o planejamento Matriz de Doehlert apresenta três possibilidades, na qual todas são provenientes de uma figura cubo octaédrico, sendo elas: projeção sobre uma face triangular, projeção sobre uma face quadrada, e projeção sobre um vértice. (Ferreira, 2015)

Os delineamentos são obtidos a partir da definição que considera o número de variáveis e os valores codificados (C_i) da matriz experimental. A relação entre os valores codificados e os valores reais é mostrada na Equação 1.

$$C_i = \left(\frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i} \right) \alpha \quad \text{Equação 1}$$

Na Equação 1, C_i é o valor codificado para o nível do fator i , X_i é seu valor real ou decodificado em um experimento, X_i^0 é o valor real do ponto centro do domínio experimental (a média dos valores mínimo e máximo do fator), ΔX_i é o passo de variação do valor real, α é o valor máximo codificado para o fator em consideração.

O número de experimentos necessários (N) é dado por $N = k^2 + k + C_0$, onde k é o número de fatores e C_0 é o número de pontos centrais.

Na Tabela 4 estão dispostas as matrizes para duas e três variáveis com seus respectivos valores codificados (TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

TABELA 4. MATRIZ DE DOEHLERT PARA DUAS E TRÊS VARIÁVEIS.

N	2 Variáveis		3 Variáveis		
	X _{1a}	X _{2b}	X _{1b}	X _{2b}	X _{3b}
1	0	0	0	0	0
2	1	0	1	0	0
3	0,5	0,866	0,5	0,866	0
4	-1	0	0,5	0,289	0,817
5	-0,5	-0,866	-1	0	0
6	0,5	-0,866	-0,5	-0,866	0
7	-0,5	0,866	-0,5	0,289	-0,817
8			0,5	-0,866	0
9			0,5	-0,289	-0,817
10			-0,5	0,866	0
11			0	0,577	-0,817
12			-0,5	0,289	0,817
13			0	-0,577	0,817

Em termos gerais, a matriz de Doehlert permite uma boa estimativa dos parâmetros do modelo quadrático, detecta a falta de ajuste do modelo, e por isso, torna-se um bom design para a metodologia de superfície de resposta. Além de apresentar vantagens, se posicionando como uma ferramenta quimiométrica, relacionado a outros projetos de superfície de resposta, como o composto central e Box-Behnken (FERREIRA et al., 2004).

1.4.2 Planejamento Composto Central

Este planejamento é formado pela combinação de três partes: (1) um planejamento fatorial de dois níveis fracionário ou completo, (2) pontos axiais, de um planejamento em estrela, no qual os pontos estão a uma distância α do centro e (3) um ponto central. Desenvolvido por Box e Wilson na década de 1950 como uma alternativa aos planejamentos fatoriais de três níveis que demandavam muitos experimentos para um pequeno número de fatores. Na sua construção, deve-se definir o número de fatores a serem otimizados (k), o tipo de planejamento fatorial e o número de repetições no ponto central. O número de

experimentos (N) para sua aplicação é dado por $N = k^2 + 2k + p_c$, onde p_c é o número de experimentos no ponto central. Os valores α dos pontos axiais dependem do número de variáveis e podem ser calculados por $\alpha = 2(k-p)/4$. (NOVAES, et al. 2017).

1.4.3 Planejamento Box Behnken

O planejamento Box Behnken é um tipo de metodologia de superfície de resposta baseada em planejamentos fatoriais incompletos de três níveis. Apresenta boa eficiência, onde a mesma é superior a eficiência do planejamento Composto central, e comparada a eficiência do planejamento Matriz de Doehlert. (FERREIRA S. L. C, 2015).

É um planejamento que requer poucas combinações de fatores sendo estes estudados sempre em três níveis (-1, 0 e +1) e o número de experimentos (N) necessários para sua execução é dado por $N = k^2 + k + p_c$. Entretanto, apesar de apresentar vantagens esse planejamento não testa condições experimentais extremas.

Existem duas formas de representação gráfica para o planejamento Box Behnken para três fatores, sendo elas: Forma em cubo, onde as coordenadas da matriz são estabelecidas pelos pontos médios dos eixos e o ponto central, e a outra é definida pela ligação entre três planejamentos fatoriais completos de dois níveis. (FERREIRA S. L. C, 2015).

1.5 Validação do Modelo

A maneira mais confiável de se avaliar a qualidade do ajuste do modelo é empregando a análise de variância (ANOVA) (TEÓFILO e FERREIRA, 2006). A validação do modelo é uma das etapas mais importantes do processo de otimização da resposta. Pode ser realizada utilizando várias ferramentas estatísticas, as quais utilizam dados preditos pelo modelo e dados experimentais.

Através da ANOVA, espera-se a partir de uma boa avaliação do modelo uma regressão significativa e uma falta de ajuste não significativa. Assim como espera-se que, a variação relacionada aos resíduos fique com o erro puro e não com a falta

de ajuste. A avaliação realizada entre o valor predito e o valor experimental não confirma a validação do modelo. (FERREIRA S. L. C, 2015)

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Otimizar o rendimento em massa da síntese de biodiesel de dendê pela utilização e comparação de diferentes planejamentos experimentais de metodologia de superfície de resposta.

2.2 Objetivos específicos

- ❖ Realizar um levantamento bibliográfico para selecionar quais técnicas de planejamento experimental serão empregadas e delinear as condições das sínteses;
- ❖ Sintetizar os biodieseis de dendê e determinar o rendimento em massa das amostras;
- ❖ Realizar o tratamento estatístico dos dados de cada planejamento experimental para otimizar o rendimento em massa da síntese de biodiesel;
- ❖ Avaliar e comparar os diferentes planejamentos experimentais em termos de modelos empíricos, superfícies de resposta e eficiências.

3. METODOLOGIA

Inicialmente realizou-se um levantamento bibliográfico sobre o tema para um estudo sobre os fatores que influenciam no rendimento da síntese do biodiesel por transesterificação para o desenvolvimento de uma metodologia envolvendo diferentes variáveis.

3.1 Determinação da acidez do óleo de dendê

A acidez do óleo vegetal comercial de dendê (Mariza) utilizado nas sínteses de biodiesel foi determinada pelo método 325/IV (Determinação da acidez de óleos e gorduras) do Instituto Adolfo Lutz (2008).

Em um Erlenmeyer de 125 mL, pesaram-se 2 g do óleo de dendê em uma balança analítica (Sartorius modelo ED224S), e adicionaram-se 25 mL de solução neutra de éter-álcool (2:1) (Isofar e Merck, respectivamente) e duas gotas do indicador fenolftaleína. Em seguida, as amostras foram tituladas com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ (Merck) até o aparecimento da coloração rósea. O procedimento foi realizado em triplicata.

Com a média dos volumes gastos nas titulações e a média das massas pesadas do óleo, a acidez foi calculada pelas Equações 2 e 3, em que V é o volume médio (mL) de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ gasto nas titulações, f e M são respectivamente o fator e a concentração molar da solução de hidróxido de sódio, e m é a massa média (g) das amostras.

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = \frac{V \times f \times 5,61}{m} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Acidez em ácido oléico (\% m/m)} = \frac{V \times f \times M \times 28,2}{m} \quad \text{Equação 3}$$

3.2 Síntese de Biodiesel

Após a avaliação do índice de acidez do óleo de dendê, foram estabelecidas as condições para realização das sínteses para produção de biodiesel.

As sínteses de biodiesel foram realizadas pela transesterificação de óleo comercial de dendê (Mariza) por rota metílica e catálise básica homogênea com hidróxido de potássio.

Foram utilizados 50 g do óleo, que foi previamente aquecido em banho-maria, homogeneizado e pesado em balança analítica, sendo submetido a secagem em estufa por 2 h a 80 °C. O catalisador, metóxido de potássio, foi obtido misturando-se 0,75 g de hidróxido de potássio PA (1,5% m/m) com o volume de metanol definido pelas razões A:O dos planejamentos experimentais sob agitação por ultrassom até a homogeneização completa. O catalisador foi adicionado ao óleo de dendê seco e a transesterificação foi realizada sob agitação mecânica e aquecimento em banho-maria.

Ao final do tempo de reação de cada síntese, a mistura foi colocada em funil de separação e, após o período de 24 h, retirou-se o subproduto da reação (glicerol), prosseguindo-se a etapa de lavagem do biodiesel com solução de ácido clorídrico (0,5% v/v) e com água deionizada. Em seguida, o biodiesel foi colocado na estufa durante 4 h a 100 °C para a evaporação de água e álcool residuais. O rendimento de cada transesterificação, que foi a resposta otimizada no presente trabalho, foi calculado pela Equação 4, em que $m_{biodiesel}$ representa a massa do biodiesel obtida após a secagem, e $m_{óleo}$ é a massa de óleo utilizada na síntese.

$$Rendimento (\%) = \frac{m_{biodiesel}}{m_{óleo}} \times 100\% \quad \text{Equação 4}$$

Segundo Lôbo *et al* (2009), melhores rendimentos são obtidos com a utilização de KOH na reação de transesterificação, mais frequentemente utilizado devido a dissolução mais rápida em relação ao NaOH. O álcool utilizado em todas as sínteses foi o metanol. A escolha foi feita de acordo com a literatura, que recomenda o uso de álcoois de cadeia curta para a realização da síntese através da reação de transesterificação, pois segundo os autores, o uso de álcoois de cadeia longa nas sínteses de biodiesel, favorece a solubilidade entre o biodiesel (mistura de ésteres) e a glicerina (subproduto), o que causa dificuldade na etapa de separação das fases, e conseqüentemente diminui o rendimento do produto. O metanol é mais utilizado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo,

implica em menor temperatura e tempo de reação (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

Os volumes de álcool metílico utilizado em cada razão A:O para a transesterificação de 50 g de óleo pode ser observado na seguinte tabela.

TABELA 5. VOLUME DE ÁLCOOL UTILIZADO EM CADA NÍVEL.

Proporções	Metanol (mL)
6:1	14,85
8,3:1	22,05
9:1	22,25
10,7:1	26,40
13:1	32,18
15,3:1	37,88
17:1	42,09
17,7:1	43,82
20:1	49,52

3.3 Planejamentos Experimentais

Três planejamentos experimentais de segunda ordem foram realizados para a otimização multivariada do rendimento em massa da síntese de biodiesel de dendê: planejamento Doehlert, planejamento Box-Behnken e planejamento composto central. Três fatores foram estudados para cada planejamento, os quais foram a razão molar álcool:óleo (A:O), a temperatura e o tempo de síntese. Os níveis de cada fator foram variados nos mesmos intervalos para os três planejamentos experimentais, a fim de possibilitar a comparação dos planejamentos em domínios experimentais semelhantes.

Os níveis codificados e decodificados dos fatores para os planejamentos Doehlert, Box-Behnken e Composto Central estão apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8, respectivamente, calculados conforme níveis definidos em Ferreira (2015). Foram adicionadas seis repetições no ponto central (razão molar A:O de 13:1, temperatura

de 50 °C e tempo de 105 min), que foram utilizadas em todos os planejamentos, e no total foram realizadas 40 sínteses em ordem aleatória. Os planejamentos experimentais, bem como o tratamento estatístico dos dados após a realização das sínteses, foram executados em um microcomputador com o Software STATISTICA 12, desenvolvido pela StatSoft®, para a definição das melhores condições reacionais para a produção de biodiesel.

TABELA 6. NÍVEIS VARIADOS PARA CADA FATOR DO PLANEJAMENTO DOEHLERT.

Fator	Níveis						
	(-1)	(-0,5)	(0)	(+0,5)	(+1)		
Temperatura (°C)	30	40	50	60	70		
Razão molar A:O	(-0,866) 6,0:1	(-0,577) 8,3:1	(-0,289) 10,7:1	(0) 13:1	(+0,289) 15,3:1	(+0,577) 17,7:1	(+0,866) 20,0:1
Tempo (min)		(-0,817) 30	(0) 105	(+0,817) 180			

TABELA 7. NÍVEIS VARIADOS PARA CADA FATOR DO PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN.

Fator	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Temperatura (°C)	30	50	70
Razão molar A:O	6,0:1	13,0:1	20,0:1
Tempo (min)	30	105	180

TABELA 8. NÍVEIS VARIADOS PARA CADA FATOR DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL.

Fator	Níveis				
	(-1,682)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,682)
Temperatura (°C)	30	38	50	62	70
Razão molar A:O	6,0:1	9,0:1	13,0:1	17,0:1	20,0:1
Tempo (min)	30	60	105	150	180

A qualidade do modelo foi determinada pelo método Análise da Variância (ANOVA), onde os cálculos realizados são feitos de acordo com as expressões contidas na figura 4.

FIGURA 4 - Expressões para a determinação da qualidade do modelo gerado de acordo com a ANOVA.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	$SQ_{Reg} = \sum_i \sum_j^{n_i} (\hat{y} - \bar{y})^2$	$P - 1$	$MQ_{Reg} = \frac{SQ_{Reg}}{P - 1}$
Resíduos	$SQ_{res} = \sum_i \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y})^2$	$N - P$	$MQ_{res} = \frac{SQ_{res}}{N - P}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i \sum_j^{n_i} (\bar{y} - \bar{y})^2$	$M - P$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{M - P}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$N - M$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{N - M}$
Total	$SQ_T = \sum_i \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$N - 1$	-

Fonte: Adaptado de Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2010

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi determinada a acidez do óleo de dendê tendo como objetivo avaliar a qualidade matéria-prima utilizada e definir a estratégia de conversão do óleo em ésteres metílicos. O índice de acidez do óleo de dendê foi de 8,41 mg KOH/g, o que indica que será necessário 8,41 mg de hidróxido de potássio para neutralizar a acidez de 1 g do óleo. A acidez em ácido oleico foi de 4,23% m/m, o que implica dizer que em 100 g de óleo, 4,23 g correspondem a moléculas de ácido oleico livre.

Por apresentar uma acidez menor que 5%, o óleo de dendê utilizado nas sínteses de biodiesel é considerado pouco ácido, adequado para conversão em ésteres por transesterificação. Por outro lado, como o óleo apresentou acidez maior que 1%, altas razões molares A:O foram testadas para evitar saponificação durante a síntese com catalisador básico ou uma etapa adicional de neutralização do óleo.

4.1 Tratamento estatístico dos dados do planejamento Doehlert

O planejamento Doehlert consistiu de 10 pontos distintos e 6 repetições no ponto central, totalizando 16 sínteses. Os níveis codificados das condições experimentais e os rendimentos de cada síntese estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9. NÍVEIS CODIFICADOS E RESULTADOS DE RENDIMENTO DAS SÍNTESES DE BODIESEL DE DENDÊ DO PLANEJAMENTO DOEHLERT.

Temperatura	Tempo	Razão molar A:O	Rendimento (%)
-0,5	-0,817	-0,289	94,96%
+0,5	-0,817	-0,289	93,86%
+1	0	0	94,74%
+0,5	+0,817	+0,289	95,81%
-1	0	0	94,67%
0	-0,817	+0,577	94,85%
+0,5	0	-0,866	87,73%
-0,5	0	+0,866	92,03%
+0,5	0	+0,866	97,02%
-0,5	+0,817	+0,289	91,60%
0	0	0	95,63%
0	0	0	95,87%
0	0	0	96,00%
0	0	0	95,58%
0	0	0	95,61%
0	0	0	95,38%

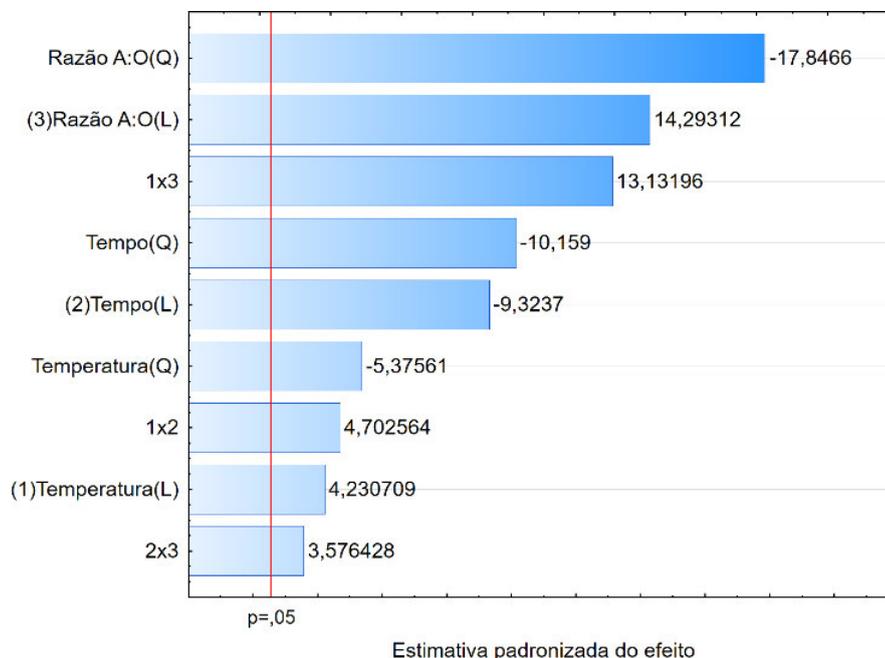
Os experimentos foram realizados em ordem aleatória definida por sorteio. No decorrer da realização de um planejamento por otimização multivariada, é necessário que os experimentos sejam realizados em ordem aleatória visando impedir que fatores aleatórios influenciem de forma sistemática e significativa nos resultados e contaminem os efeitos dos fatores que se deseja estudar e otimizar (DE BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001).

TABELA 10. ESTIMATIVA DOS EFEITOS LINEARES (L) E QUADRÁTICOS (Q) PRINCIPAIS E DAS INTERAÇÕES DOS FATORES, PARA OS RESULTADOS DE RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE DENDÊ OBTIDOS PELO PLANEJAMENTO DOEHLERT.

Fator	Efeito	Erro padrão	Limite de confiança: -95%	Limite de confiança: +95%
Média/Intercepto	95,6783	0,090532	95,44561	95,9111
(1) Temperatura (L)	1,0833	0,256064	0,42510	1,74157
Temperatura (Q)	-1,9467	0,362130	-2,87755	-1,01578
(2) Tempo (L)	-2,3208	0,248909	-2,96059	-1,68091
Tempo (Q)	-2,7583	0,271511	-3,45621	-2,06033
(3) Razão A:O (L)	4,8417	0,338741	3,97090	5,71243
Razão A:O (Q)	-6,6617	0,373275	-7,62120	-5,70213
1x2	2,3410	0,497818	1,06134	3,62070
1x3	8,8967	0,677482	7,15514	10,63819
2x3	2,2329	0,624340	0,62799	3,83782

São significativos, a 95% de confiança, os efeitos que forem maiores do que seus respectivos erros padrão multiplicados pelo t tabelado para 5 graus de liberdade (2,571). Dessa forma, todos os fatores e interações apresentados na Tabela 6 foram significativos a 95% de confiança. Uma forma de visualizar mais facilmente os efeitos dos fatores estudados e de suas interações é através do gráfico de Pareto da Figura 5, que mostra a estimativa dos efeitos padronizados pelos erros padrão.

FIGURA 5 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados Lineares (L) e Quadráticos (Q) principais e das interações dos fatores, para os resultados de rendimento da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento Dohler.



Após a análise do gráfico de Pareto, torna-se evidente que todos os fatores e suas interações foram significativos e a razão molar A:O é o fator que exerce maior influência na resposta. A Equação 5 foi ajustada aos dados da Tabela 10, a partir de um modelo quadrático, em que A, B e C correspondem aos valores codificados da temperatura (°C), do tempo (min) e da razão molar A:O, respectivamente.

$$\text{Rendimento (\%)} = 95,67833 + 0,54167A - 0,97333A^2 - 1,42029B - 2,06615B^2 + 2,79542C - 4,44137C^2 + 1,43269AB + 5,13664AC + 1,57789BC$$

Equação 5

A ANOVA (Tabela 11) foi utilizada para realizar o teste F e avaliar a significância estatística da regressão (F_{Reg}) e a significância estatística da falta de ajuste (F_{faj}). F_{Reg} consiste na razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos, e F_{faj} é calculado pela razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro.

TABELA 11. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO 5 AOS RENDIMENTOS DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE DENDÊ OBTIDOS PELO PLANEJAMENTO DOEHLERT.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	76,004	9	8,445
Resíduos	1,786	6	0,298
Falta de ajuste	1,540	1	1,540
Erro Puro	0,246	5	0,049
Total	77,790	15	5,186

O F_{Reg} calculado foi 28,34, valor maior que o F crítico a 95% de confiança ($F_{9;6} = 4,10$), o que indica que a regressão foi estatisticamente significativa a 95 % de confiança para explicar a variância dos dados. Contudo, o F_{faj} calculado foi de 31,43, valor maior que o F crítico a 95% de confiança ($F_{1;5} = 6,61$), o que indica que houve evidência estatística de falta de ajuste. Sendo assim, o ajuste do modelo deve ser verificado também graficamente, pelo gráfico de correlação (Figura 6) entre os valores estimados pelo modelo e os valores experimentais e pelo gráfico de resíduos deixados pelo modelo (Figura 7).

Na Figura 6, verifica-se que as amostras estão bem próximas da reta que é definida pela correlação, indicando que os valores preditos pelo modelo ajustado são iguais ou bem próximos aos valores observados experimentalmente. Na Figura 7, os resíduos estão aleatoriamente distribuídos próximo de zero, com aproximadamente a mesma quantidade de resíduos positivos e de resíduos negativos, o que sugere que houve pouca variação entre os valores experimentais e os valores calculados pela equação e que não há tendência sistemática na distribuição dos resíduos.

FIGURA 6 - Gráfico de correlação entre os valores de rendimento preditos pela equação e os valores observados.

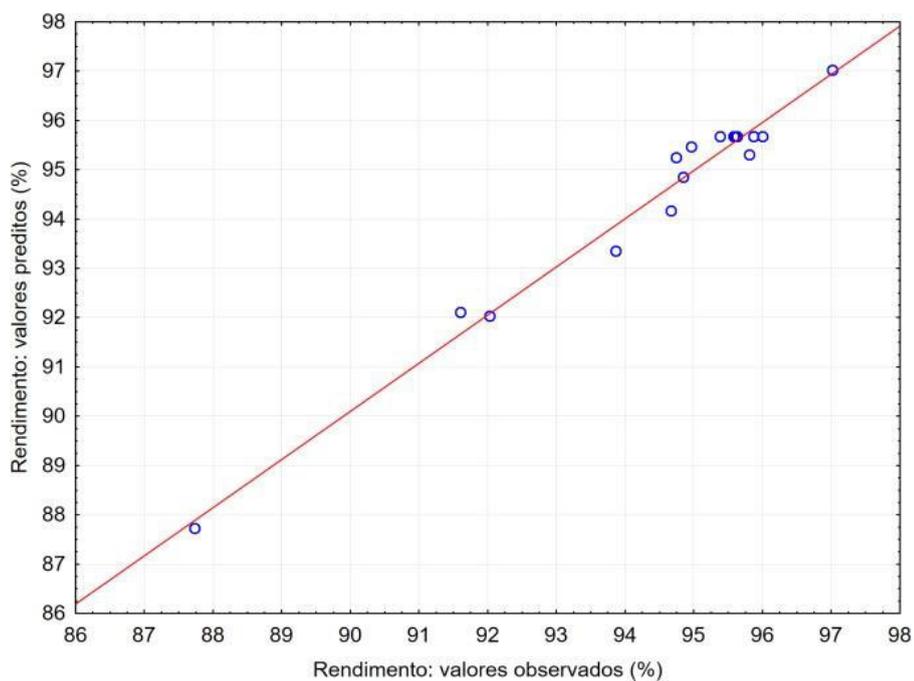
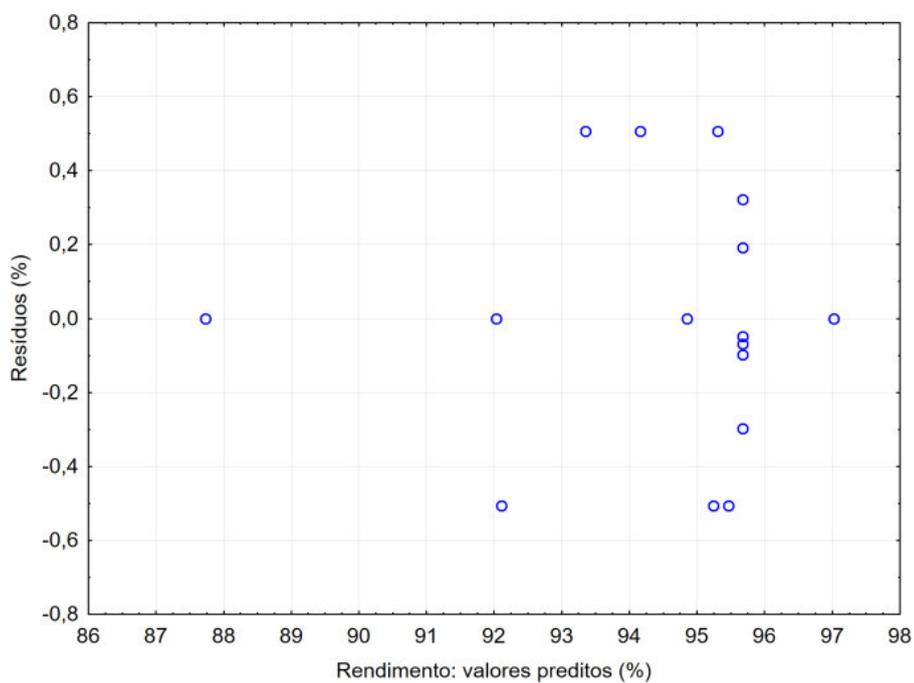


FIGURA 7 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de rendimento preditos.



Os mapas de contorno obtidos para o planejamento Doehlert estão representados na Figura 8 e 9, em níveis codificados.

FIGURA 8 - Mapas de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtidos por planejamento Doehlert, em função de temperatura e razão molar A:O.

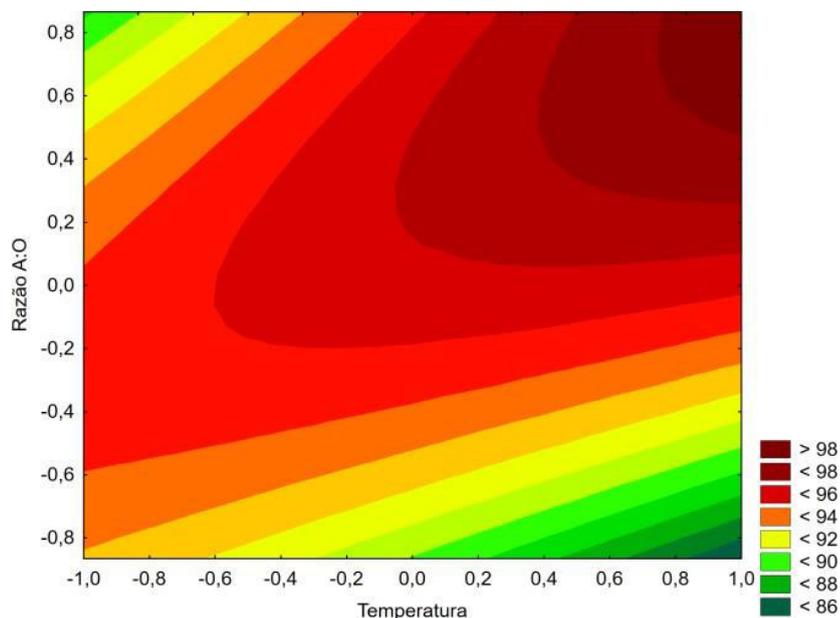
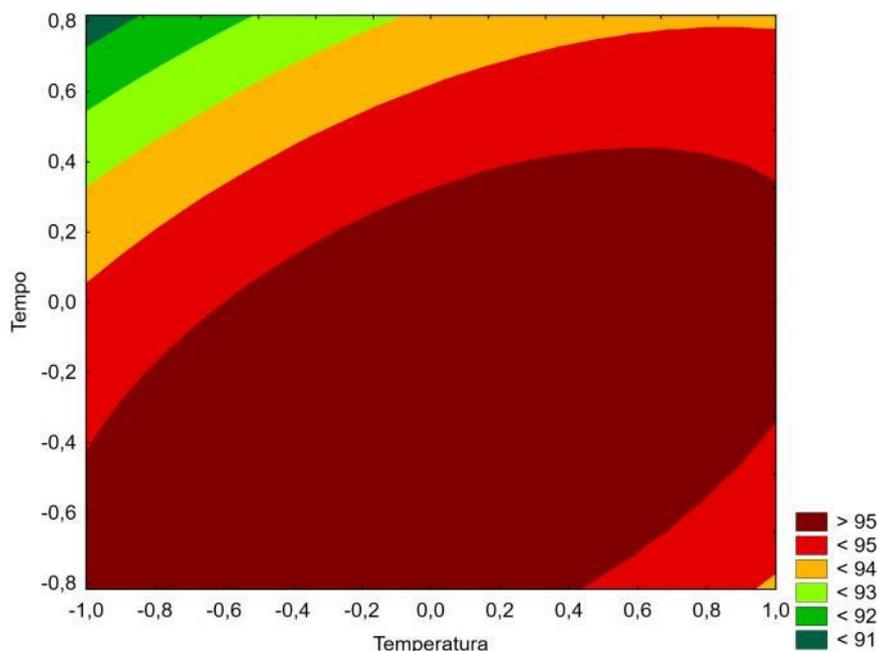


FIGURA 9 - Mapas de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtidos por planejamento Doehlert, em função de temperatura e tempo.



Na Figura 8, verifica-se que a região de maior rendimento, representada pela curva de nível de cor vermelho vinho, corresponde à temperatura no nível +1 e razão molar A:O no nível +0,866. Na Figura 9, para temperatura no nível +1, o maior rendimento ocorre no nível central do tempo (0). Esses níveis codificados correspondem aos seguintes valores experimentais: temperatura de 70 °C, razão

molar A:O de 20:1 e tempo de 105 min. Nessas condições definidas como ótimas pelo planejamento Doehlert, o rendimento da síntese de biodiesel de dendê estimado pela Equação 5 é de 98,78%.

4.2 Tratamento estatístico dos dados do planejamento Box-Behnken

O planejamento Box-Behnken consistiu de 11 pontos distintos e 6 repetições no ponto central, totalizando 17 sínteses realizadas em ordem aleatória. Os níveis codificados das condições experimentais de cada síntese estão apresentados na Tabela 12, bem como suas respectivas respostas de rendimento em massa de biodiesel.

TABELA 12. NÍVEIS CODIFICADOS E RESULTADOS DE RENDIMENTO DAS SÍNTESES DE BODIESEL DE DENDÊ DO PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN.

Temperatura	Tempo	Razão molar A:O	Rendimento (%)
0	+1	+1	96,45%
-1	+1	0	87,15%
+1	0	-1	89,53%
-1	-1	0	90,00%
+1	0	+1	97,71%
-1	0	+1	95,99%
+1	-1	0	92,76%
0	-1	-1	90,03%
0	-1	+1	94,03%
0	+1	-1	93,37%
+1	+1	0	95,12%
0	0	0	95,87%
0	0	0	96,00%
0	0	0	95,58%
0	0	0	95,61%
0	0	0	95,38%
0	0	0	95,63%

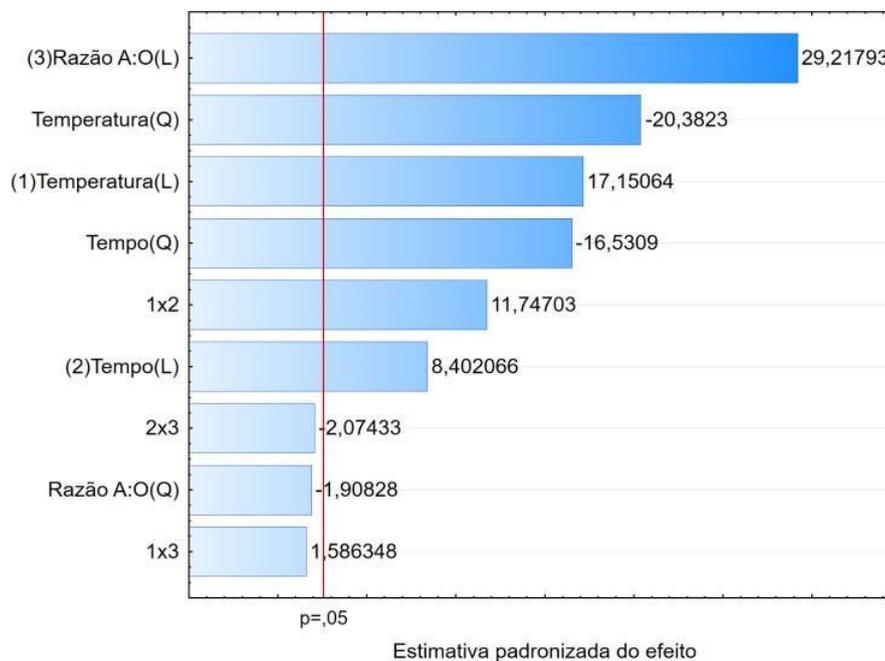
Na Tabela 13, estão apresentados os efeitos lineares e quadráticos dos fatores e interações. Seguindo-se a mesma interpretação discutida, somente serão significativos os efeitos maiores que o erro padrão multiplicados pelo t tabelado para 5 graus de liberdade a 95% de confiança ($t = 2,571$). Portanto, o efeito quadrático da razão molar A:O e os efeitos das interações 1x3 (temperatura e razão molar A:O) e 2x3 (tempo e razão molar A:O) não foram estatisticamente significativos.

TABELA 13. ESTIMATIVA DOS EFEITOS LINEARES (L) E QUADRÁTICOS (Q) PRINCIPAIS E DAS INTERAÇÕES DOS FATORES, PARA OS RESULTADOS DE RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE DENDÊ OBTIDOS PELO PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN.

Fator	Efeito	Erro padrão	Limite de confiança: -95%	Limite de confiança: +95%
Média/Intercepto	95,6783	0,090532	95,44561	95,91105
(1) Temperatura (L)	3,29375	0,192048	2,80007	3,78743
Temperatura (Q)	-4,8821	0,239526	-5,49780	-4,26636
(2) Tempo (L)	1,3175	0,156807	0,91442	1,72058
Tempo (Q)	-3,9596	0,239526	-4,57530	-3,34386
(3) Razão A:O (L)	5,6113	0,192048	5,11757	6,10493
Razão A:O (Q)	-0,4571	0,239526	-1,07280	0,15864
1x2	2,6050	0,221758	2,03495	3,17505
1x3	0,4975	0,313613	-0,30867	1,30367
2x3	-0,4600	0,221758	-1,03005	0,11005

A separação entre os fatores significativos e não-significativos é mais evidente no gráfico de Pareto da Figura 10, em que quanto mais à direita da linha vermelha o efeito estiver, mais significativo será, a um nível de significância de 5%. Pode-se observar também que o efeito linear da razão molar A:O é o que tem mais influência na resposta em estudo.

FIGURA 10 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados Lineares (L) e Quadráticos (Q) principais e das interações dos fatores, para os resultados de rendimento da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento Box-Behnken.



A Equação 6 foi ajustada a partir de um modelo quadrático com os dados da Tabela 13, em que A, B e C correspondem aos valores codificados da temperatura (°C), do tempo (min) e da razão molar A:O, respectivamente. Os termos cujos efeitos não foram significativos a 95% de confiança foram ignorados na equação.

$$Rendimento (\%) = 95,5853 + 1,67418A - 2,49160A^2 + 0,65875B - 1,97575B^2 + 2,83292 + 1,30250AB$$

Equação 6

Com os dados da ANOVA da Tabela 14, foram calculados valores de F_{Reg} de 8,68 e F_{faj} de 92,67. Como F_{Reg} foi maior que o valor de F crítico a 95% de confiança ($F_{6;10} = 3,22$), a regressão foi estatisticamente significativa. Entretanto, a falta de ajuste também foi significativa pois F_{faj} foi maior que valor maior que o F crítico a 95% de confiança ($F_{5;5} = 5,05$).

TABELA 14. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO 6 AOS RENDIMENTOS DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE DENDÊ OBTIDOS PELO PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	119,590	6	19,932
Resíduos	22,949	10	2,295
Falta de ajuste	22,703	5	4,541
Erro Puro	0,246	5	0,049
Total	142,539	16	8,909

Na Figura 11 e 12, são apresentados os gráficos de correlação e de distribuição dos resíduos, obtidos pelos resultados do planejamento Box-Behnken. No gráfico da Figura 11, observa-se que há algumas amostras relativamente dispersas em relação à reta de correlação entre os valores preditos e os valores experimentais. Esse comportamento se reflete também na distribuição dos resíduos na Figura 12 que, apesar de aleatória, apresentou resíduos de até 2,5%, bem maiores do que os resíduos obtidos para os resultados do planejamento Doehlert.

FIGURA 11 - Gráfico de correlação entre os valores de rendimento preditos pela Equação e os valores observados.

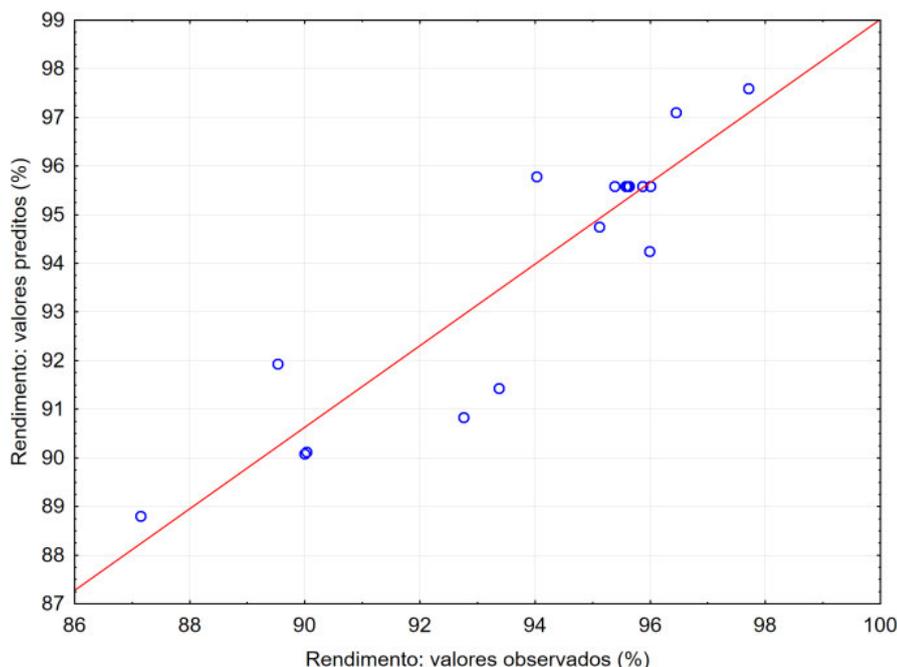
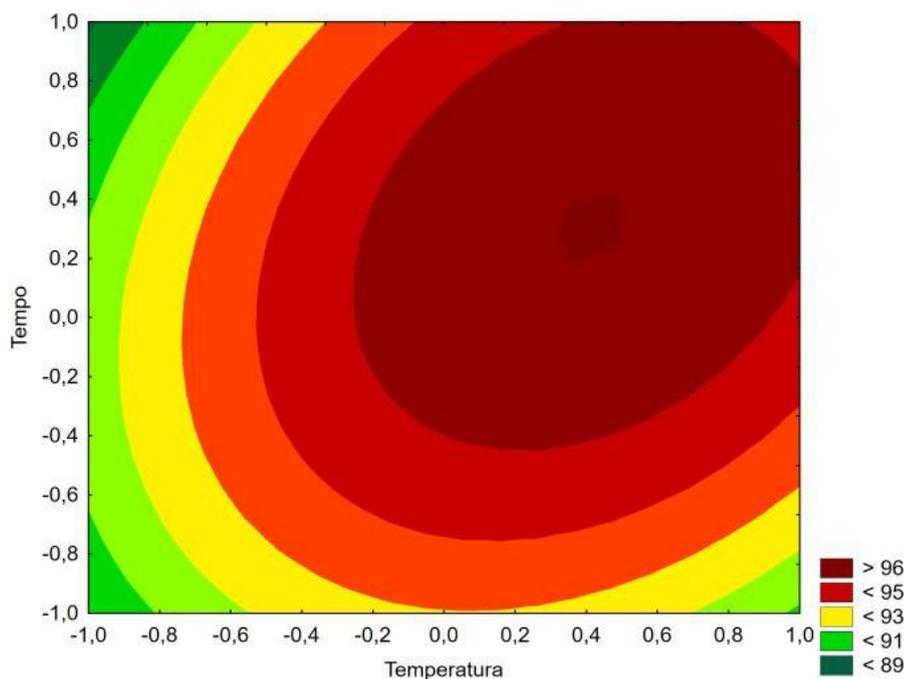


FIGURA 13 - Mapa de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtido por planejamento Box-Behnken, em função de temperatura e tempo.



4.3 Tratamento estatístico dos dados do planejamento composto central

O planejamento composto central teve 13 pontos distintos e 6 repetições no ponto central, totalizando 19 sínteses realizadas em ordem aleatória. Os níveis codificados das condições experimentais de cada síntese e suas respectivas respostas de rendimento em massa de biodiesel estão apresentados na Tabela 15.

As estimativas dos efeitos lineares e quadráticos principais e das interações entre fatores estão apresentadas na Tabela 16. A 95% de confiança, todos os efeitos estudados, com exceção do efeito quadrático do tempo, foram significativos pois foram maiores que a multiplicação do erro padrão calculado pelo valor de t tabelado para 5 graus de liberdade ($t = 2,571$).

TABELA 15. NÍVEIS CODIFICADOS E RESULTADOS DE RENDIMENTO DAS SÍNTESES DE BIODIESEL DE DENDÊ DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL.

Temperatura	Tempo	Razão molar A:O	Rendimento (%)
0	+1,68179	0	96,50%
0	-1,68179	0	97,69%
+1	+1	-1	93,34%
0	0	+1,68179	97,80%
-1,68179	0	0	95,11%
-1	-1	-1	87,53%
0	0	-1,68179	91,61%
-1	+1	-1	88,17%
-1	-1	+1	92,00%
+1	-1	+1	97,58%
+1	-1	-1	93,87%
+1	+1	+1	96,13%
+1,68179	0	0	96,00%
0	0	0	95,87%
0	0	0	96,00%
0	0	0	95,58%
0	0	0	95,61%
0	0	0	95,38%
0	0	0	95,63%

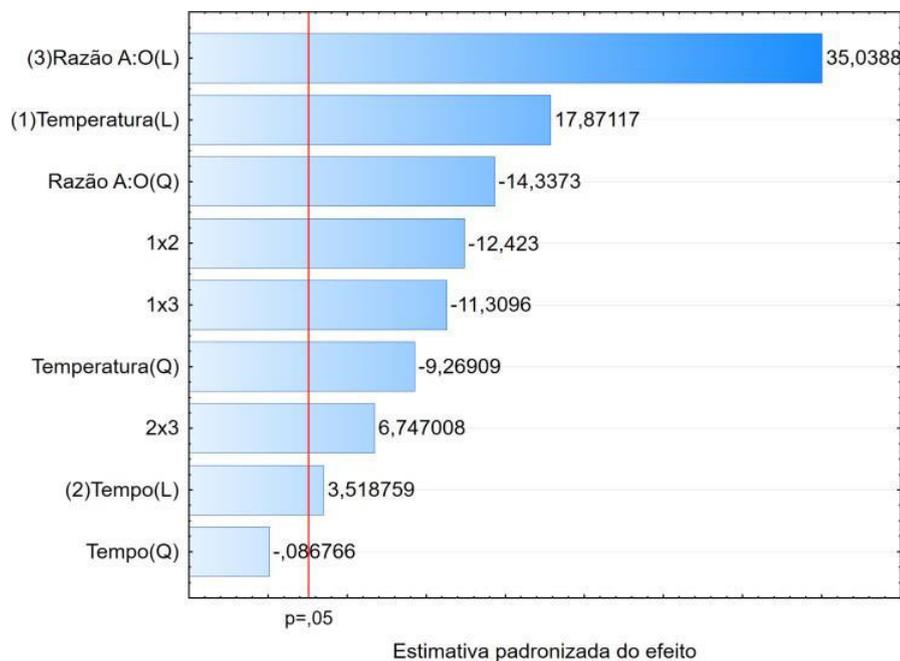
TABELA 16. ESTIMATIVA DOS EFEITOS LINEARES (L) E QUADRÁTICOS (Q) PRINCIPAIS E DAS INTERAÇÕES DOS FATORES, PARA OS RESULTADOS DE RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE DENDÊ OBTIDOS PELO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL.

Fator	Efeito	Erro padrão	Limite de confiança: -95%	Limite de confiança: +95%
Média/Intercepto	95,75576	0,090457	95,52323	95,98829
(1) Temperatura (L)	3,98701	0,223097	3,41352	4,56050
Temperatura (Q)	-3,10910	0,335427	-3,97135	-2,24686
(2) Tempo (L)	0,78503	0,223097	0,21154	1,35852
Tempo (Q)	-0,02910	0,335427	-0,89135	0,83314
(3) Razão A:O (L)	7,81708	0,223097	7,24359	8,39057
Razão A:O (Q)	-4,80910	0,335427	-5,67135	-3,94686
1 x 2	-6,46909	0,520733	-7,80767	-5,13050
1 x 3	-5,88926	0,520733	-7,22785	-4,55067
2 x 3	3,51339	0,520733	2,17480	4,85196

Os efeitos significativos a 95% de confiança são mais facilmente visualizados no gráfico de Pareto da Figura 14, onde é possível visualizar que os efeitos da razão molar A:O e da temperatura foram os mais significativos nos resultados obtidos pelo planejamento composto central, assim como ocorreu nos resultados obtidos pelo planejamento Box-Behnken.

Como o efeito quadrático do tempo não foi significativo, esse termo foi desconsiderado na obtenção da Equação 7, que foi ajustada a partir dos dados da Tabela 16. Nessa equação, A, B e C correspondem aos valores codificados da temperatura (°C), do tempo (min) e da razão molar A:O, respectivamente.

FIGURA 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados lineares (L) e quadráticos (Q) principais e das interações dos fatores, para os resultados de rendimento da síntese de biodiesel de dendê obtidos pelo planejamento composto central.



$$\text{Rendimento (\%)} = 95,7516 + 1,18493A - 0,54897A^2 + 0,23381B - 2,32446B^2 - 0,84949C - 1,14431C^2 - 1,04181AB - 0,62181AC$$

Equação 7

Os resultados da ANOVA estão apresentados na Tabela 17, a partir dos quais foram calculados os valores de F_{Reg} de 3,77 e de F_{faj} de 154,84. Ambos os valores de F calculados foram maiores que os seus respectivos valores críticos de $F_{8;10}$ (3,07) e $F_{5;5}$ (5,05) a 95% de confiança, respectivamente para a regressão e a falta de ajuste.

TABELA 17. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO 7 AOS RENDIMENTOS DA SÍNTESE DE BIODIESEL DE DENDÊ OBTIDOS PELO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	115,032	8	14,379
Resíduos	38,180	10	3,818
Falta de ajuste	37,935	5	7,587
Erro Puro	0,246	5	0,049
Total	153,213	18	8,512

A partir dos testes F realizados, a regressão e a falta de ajuste foram estatisticamente significativas. No gráfico de correlação da Figura 15, observa-se que há várias amostras dispersas em relação à reta de correlação, embora a regressão tenha sido significativa. Esse comportamento está diretamente relacionado à falta de ajuste significativa e aos resíduos de até 3% observados na Figura 16, que podem ser considerados elevados relativamente aos resultados já obtidos pelo planejamento Doehlert.

FIGURA 15 - Gráfico de correlação entre os valores de rendimento preditos pela Equação e os valores observados.

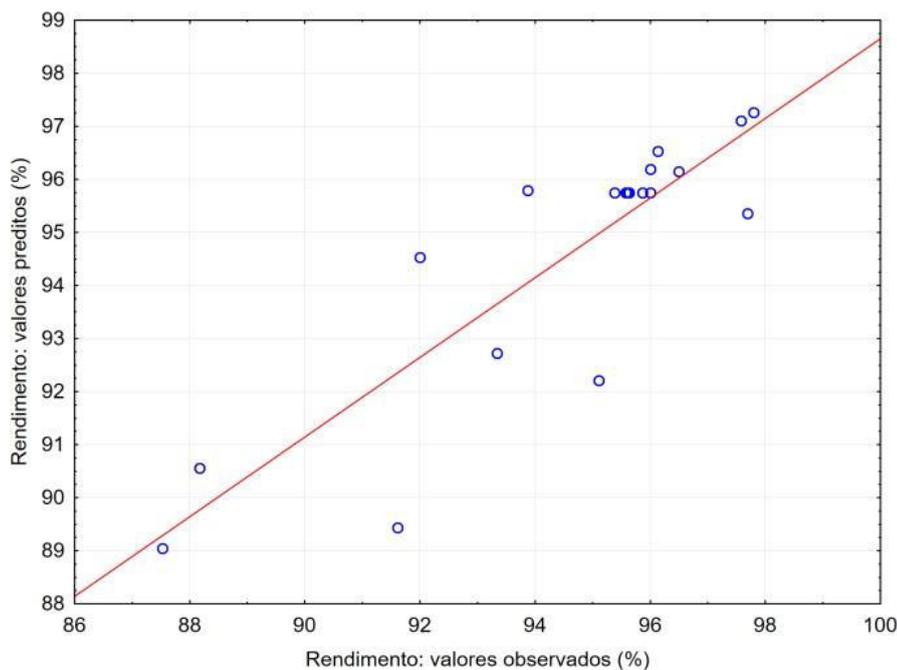
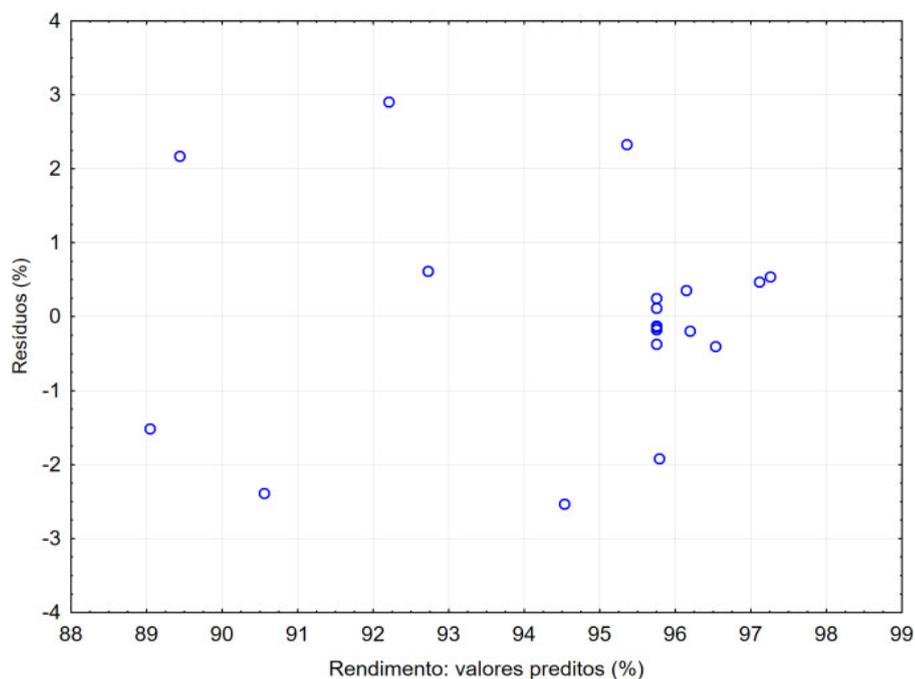


FIGURA 16 - Gráfico de distribuição dos resíduos em função dos valores de rendimento preditos.



Nas Figuras 17 e 18, estão apresentados os mapas de contorno do rendimento da transesterificação do óleo de dendê em função de temperatura e razão molar A:O (Figura 17) e de temperatura e tempo (Figura 18).

FIGURA 17 - Mapas de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtidos por planejamento composto central, em função de temperatura e razão molar A:O.

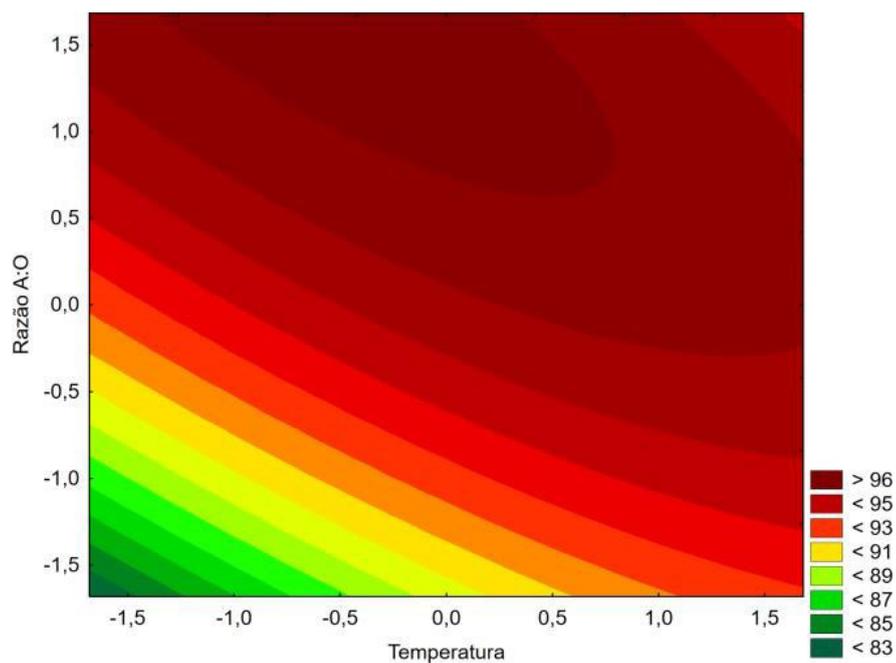
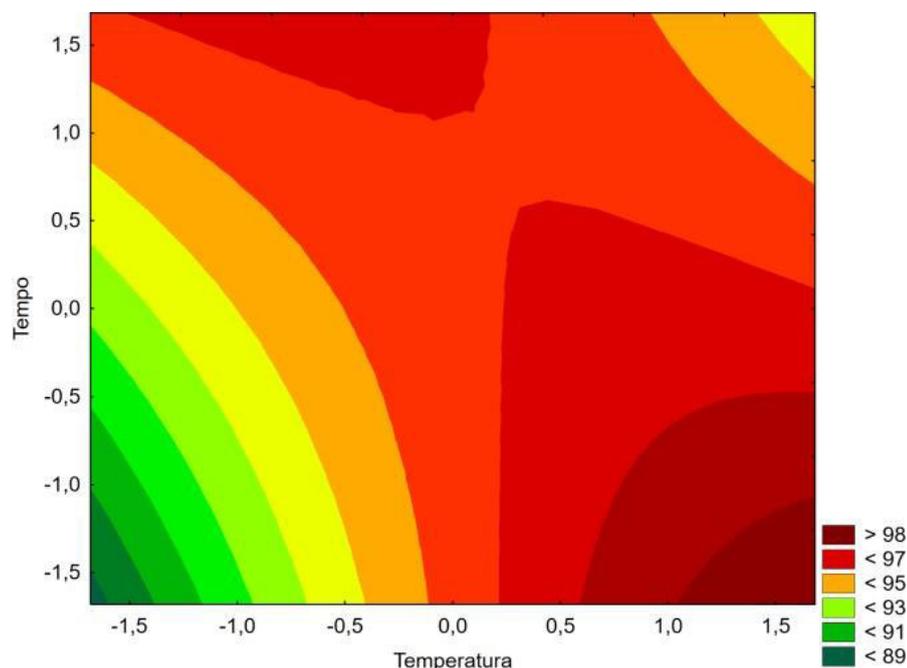


FIGURA 18 - Mapas de contorno do rendimento da síntese de biodiesel de dendê, obtidos por planejamento composto central, em função de temperatura e tempo.



Na Figura 17, verifica-se a região de maior rendimento centralizada em temperatura igual a 0 e razão molar A:O igual a +1,682, em níveis codificados. Na Figura 18, para a temperatura no nível ótimo já definido (0), o tempo no nível +1,682 leva ao maior rendimento. Esses níveis codificados levam à estimativa de rendimento de 99,41% para a síntese de biodiesel de dendê e correspondem aos seguintes níveis experimentais otimizados: temperatura de 50 °C, tempo de 180 min e razão molar A:O de 20:1.

4.4 Avaliação e comparação dos planejamentos experimentais para otimização do rendimento da síntese de biodiesel

Os parâmetros estabelecidos para comparar os três planejamentos experimentais avaliados no presente trabalho estão resumidos na Tabela 13. A eficiência de um planejamento é definida como a razão entre o número de termos de um modelo quadrático e o número de experimentos necessários para o planejamento (FERREIRA, 2015). Os números de experimentos dos planejamentos Doehlert e Box Behnken são calculados por $k^2 + k + C$, e para o planejamento composto central, utiliza-se a expressão $2k + 2k + C$, em que k é o número de fatores

e C é o número de repetições no ponto central. Para 3 fatores ($k = 3$) e um ponto central ($C = 1$), os planejamentos Doehlert e Box-Behnken têm 13 experimentos, e o planejamento composto central, 15 experimentos. Ademais, um modelo quadrático para 3 fatores tem originalmente 10 termos: $\beta_0, \beta_1x_1, \beta_2x_2, \beta_3x_3, \beta_{11}x_1^2, \beta_{22}x_2^2, \beta_{33}x_3^2, \beta_{12}x_1x_2, \beta_{13}x_1x_3, \beta_{23}x_2x_3$. Dessa forma, os planejamentos Doehlert e Box-Behnken têm a mesma eficiência de 0,77, maior que a eficiência de 0,67 para o planejamento composto central, o que indica que os dois primeiros planejamentos requerem um número menor de experimentos para ajustar um modelo quadrático.

As equações ajustadas pelos três planejamentos foram estatisticamente significativas pelo teste F , a 95% de confiança, mas a equação obtida pelo planejamento Doehlert teve maior significância de regressão em comparação com as equações dos outros planejamentos, pois teve a maior razão $F_{Reg}/F_{crítico}$. Apesar disso, todas as equações apresentaram evidência estatística de falta de ajuste. Isso se deve à baixa soma quadrática do erro puro (0,25) em comparação com as somas quadráticas totais para cada planejamento (77,790 para planejamento Doehlert, 142,539 para planejamento Box-Behnken e 153,213 para planejamento composto central).

Por um lado, um erro puro baixo é um indicativo da boa reprodutibilidade do procedimento de síntese proposto, que levou ao baixo desvio padrão dos resultados das replicatas do ponto central. Em contraposição, se torna mais difícil de obter falta de ajuste não-significativa em comparação com o erro puro (VIEGAS et al., 2018). Contudo a equação para o planejamento Doehlert teve a menor razão $F_{faj}/F_{crítico}$, indicando que esse foi o modelo que apresentou menor falta de ajuste em relação às equações dos demais planejamentos.

TABELA 18. RESUMO DOS PARÂMETROS DE COMPARAÇÃO DOS PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS DE METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE RESPOSTA AVALIADOS PARA OTIMIZAR O RENDIMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL.

Parâmetros de comparação		Planejamento Doehlert	Planejamento Box-Behnken	Planejamento composto central
Eficiência para três fatores	N. de experimentos	13	13	15
	N. de termos do modelo quadrático	10	10	10
	Eficiência	0,77	0,77	0,67
Avaliação do modelo	F_{Reg}	28,34	8,68	3,77
	$F_{Reg}/F_{crítico}$	6,91	2,70	1,23
	F_{faj}	31,43	92,67	154,84
	$F_{faj}/F_{crítico}$	4,75	18,35	30,66
	r	0,9885	0,9160	0,8665
	R^2	0,9770	0,8390	0,7508
	RMSE (%)	0,33	1,16	1,42
	MAPE (%)	0,27	0,87	1,10
Condições otimizadas e resposta estimada	Temperatura (°C)	70	58	50
	Tempo (min)	105	128	180
	Razão molar A:O	20:1	20:1	20:1
	Rendimento (%)	98,78	98,87	99,41

A equação obtida pelo planejamento Doehlert apresentou coeficiente de correlação (r) de 0,9885, indicando alta correlação entre os valores estimados pela Equação 5 e os valores experimentais de rendimento que pode ser confirmada também graficamente pela Figura 6. Além disso, foi obtido um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9770 para os resultados do planejamento Doehlert, expressando que o modelo consegue explicar 97,70% da variância total dos dados em torno da média. Esses coeficientes tiveram valores superiores aos coeficientes de correlação e de determinação obtidos para os outros planejamentos.

Quanto às condições otimizadas, os três planejamentos experimentais levaram à mesma razão molar A:O com temperaturas e rendimentos semelhantes, mas houve grande divergência no tempo ótimo de síntese. Contudo, como os resultados obtidos pelo planejamento Doehlert foram melhor avaliados e validados em comparação aos outros planejamentos, pode-se definir as seguintes condições

como ótimas para maximização do rendimento em massa da síntese de biodiesel de dendê por transesterificação: temperatura de 70 °C, tempo de 105 min e razão A:O de 20:1.

5. CONCLUSÃO

Três planejamentos experimentais de segunda ordem, apropriados para a metodologia superfície de resposta, foram avaliados para a otimização multivariada do rendimento da síntese de biodiesel de dendê a partir da transesterificação de óleo com acidez de 4,23% m/m. No total, foram realizadas 40 sínteses delineadas pelos planejamentos Doehlert, BoxBehnken- e composto central.

Após o tratamento estatístico dos resultados obtidos por cada planejamento, três grupos de parâmetros foram estabelecidos para comparação: a eficiência, a avaliação da equação e as condições otimizadas para cada planejamento. Quanto ao primeiro critério, os planejamentos Doehlert e Box-Behnken apresentaram a mesma eficiência de 0,77, superior à do planejamento composto central. Em termos de avaliação do modelo, o planejamento Doehlert se sobressaiu em todos os parâmetros avaliados, apresentando coeficientes de correlação ($r = 0,9885$) e de determinação ($R^2 = 0,9770$) maiores e raiz do erro médio quadrático ($RMSE = 0,33\%$) e erro percentual absoluto médio ($MAPE = 0,27\%$) menores em relação aos demais planejamentos.

Dessa forma, o planejamento Doehlert foi mais eficiente e proporcionou uma equação do modelo mais bem ajustada e validada para a otimização abordada no presente trabalho. As condições ótimas definidas por esse planejamento experimental foram temperatura de 70 °C, tempo de 105 min e razão A:O de 20:1, proporcionando um procedimento de síntese simples com boa reprodutibilidade (baixo erro puro) e que dispensa etapas adicionais de processamento da matéria-prima. Dentro dessas condições, foram realizadas três sínteses de biodiesel, com a média de rendimento 98,02%. Resultado bem próximo ao valor estimado pela equação ajustada, que indica a possibilidade de obter um rendimento de até 98,78% de biodiesel de dendê.

REFERÊNCIAS

- ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2018** / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro : ANP, 2018.
- BRERETON, P. W. R. G. **Experimentals Designs II**. Trends in Analytical Chemistry, v 15, nº 02, p. 63, 1996.
- BEZERRA, M. A. **Aplicação de Matriz de Doehlert na otimização de um sistema de pré-concentração em linha para a determinação de cobre usando Espectrometria de Absorção Atômica com chama**. Dissertação; curso de Pós-Graduação em Ciências-Química da Universidade Federal da Bahia, Fevereiro, 2003.
- CARASEK, E. BIANCHIN, J. N.; Mior, R; MARTENDAL, E; CARLETTO, J. S. **Otimização multivariada e aplicação do sorvente SiO₂-Nb₂O₅ para determinação em linha de Ni(II) em matriz aquosa**. *Écletica Química*. V 33. N 4. 2008.
- COSTA NETO, P.R. **Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja**. Tese; curso de Pós-Graduação em Eng. Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 531p. 2002.
- DE BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.
- DERMIBAS, A.; **Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review**. *Applied Energy*, 86, 2009, 108-117.
- FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. da S., SCABIO, A. **Biodiesel de soja-taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. *Química Nova*, 28, n. 1, 2005. 19-23.
- FERREIRA, S. L. C. **Introdução a técnicas de planejamento de experimentos**. Salvador, Bahia: Editora Vento Leste, 2015.
- GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.; Brasil, 55p. Abril 2009.
- GAULT, D. A.; **Corruption as an organizational process: Understanding the logic of the denormalization of corruption**. *Contaduría y Administración*, 2017, 827-842.
- GONZALEZ, W. A. et al. **Biodiesel e óleo vegetal in natura: soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. 168p.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 3 ed. Sao Paulo: IMESP, 1985. 245-246.

KARAOSMANOGLU, F. **Vegetable Oil Fuels: A Review**. *Energy Sources*, v. 21, nº. 3. 221- 231(11), 2007.

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

OLIVEIRA, D. V. **Estudo da influência da agitação e da quantidade de catalisador na produção de biodiesel a partir do óleo de soja e etanol**. 2014. p.68. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014.

PETROBRAS. **Sobre os preços de venda às distribuidoras da Petrobras**, 2018. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/composicao-de-precos-de-venda-as-distribuidoras/>.

SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y. A. **Chemistry and biochemistry of palm oil**. *Progress in Lipid Research*, 39, n.6, 2000. 507-558.

SAKA, S.; KUSDIANA, D.; *Fuel* 2001, 80, 225.

SAKDASRI, W; SAWANGKEAW, R. NGAMPRASERTSITH, S. **Response surface methodology for the optimization of biofuel production at a low molar ratio of supercritical methanol to used palm olein oil**. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. February, 2016. 539-548.

TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial**. *Quím. Nova*, São Paulo, 29, n. 2, 2006. 338-350.

UBRABIO. **O Biodiesel e sua Contribuição ao Desenvolvimento Brasileiro. União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene, 2013**. Disponível em: <<http://www.ubrabilio.com.br/sites/1700/1729/00000201.pdf>>. Acesso em: 10 junho 2017.

VAINSENER. **Dendê**. Fundação Joaquim Nabuco, 2016. Disponível em:<http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar/index.php?option=com_content&view=article&id=247:dende&catid=39:letra-d>.

VIEGAS, I. M. A. **Estabilidade Oxidativa de Biodieseis por Planejamento de Misturas e Modelagem Polinomial**. Dissertação para obtenção do Grau em Mestre em Química. 2016.

VIEGAS, I. M. A. et al. **Oxidative stability of biodiesel by mixture design and a four-component diagram**. *Fuel*, 219. 389-398.