

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Química

CAIO EDUARDO MELO ARANHA
VICTOR ÁVILA GARCIA

**Produção de biodiesel a partir de óleo vegetal residual:
otimização por meio de planejamento fatorial completo**

São Paulo
2020

CAIO EDUARDO MELO ARANHA

VICTOR ÁVILA GARCIA

**Produção de biodiesel a partir de óleo vegetal residual:
otimização por meio de planejamento fatorial completo**

Versão Original

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Luís Pires Camacho

São Paulo

2020

RESUMO

O presente trabalho investiga a obtenção de biodiesel por meio da utilização de óleo de fritura usado, denominado “residual”, com o uso de materiais de amplo acesso à população: soda cáustica, álcool etílico 96°GL e ácido muriático comerciais. A avaliação das amostras de biodiesel foi feita levando-se em consideração as respostas experimentais analisadas - rendimento da reação, índice de refração e viscosidade. O delineamento dos experimentos foi realizado com o emprego do planejamento fatorial completo, metodologia proposta por BOX, HUNTER e HUNTER (1978) que consiste na análise combinatória entre as variáveis manipuladas – temperatura, tempo de batelada, fração mássica de catalisador no meio reacional e proporção mássica de etanol para óleo – a fim de se mapear o efeito dessas grandezas, e das interações entre elas, sobre as respostas observadas. Objetivando encontrar as condições ótimas de reação, a determinação de modelos polinomiais, multivariáveis e estimadores das respostas foi realizada por meio da ANOVA e sucessivas iterações de otimização.

Os desempenhos observados confirmam a viabilidade técnica da geração de biodiesel a partir de óleo vegetal residual e insumos comerciais, estimulando o aprofundamento deste tema em trabalhos subsequentes. O desconhecimento do teor de contaminantes e a natureza heterogênea da soda cáustica mostraram-se a fonte mais significativa de desvios e comprometeram a qualidade e a confiabilidade do conjunto de dados obtidos. A proporção de etanol para óleo mostrou-se o mais relevante dentre os efeitos percebidos pelas respostas. A equação estimadora do rendimento revela-se com boa capacidade descritiva e preditiva, todavia, o modelo obtido para a viscosidade é limitado e oferece baixa qualidade em suas estimativas. O índice de refração, por sua vez, revela-se praticamente invariante às diversas condições experimentais abordadas, permitindo-se ser bem representado pela média simples dos valores obtidos em laboratório.

Palavras-chave: biodiesel, óleo residual, insumos comerciais, modelos polinomiais.

ABSTRACT

This thesis investigates the production of biodiesel from used cooking oil, also referred to as residual vegetal oil, and other materials easily found in local markets: caustic soda, ethanol 96% and muriatic acid. The biodiesel samples were analyzed through experimental measures – reaction yield, refractive index and viscosity. The experimental plan was developed from a statistical method called complete factorial design, proposed by BOX, HUNTER and HUNTER (1978), which consists of performing several experiments in different combinations of the manipulated variables – reaction temperature, reaction time, mass catalyst fraction and mass proportion between ethanol and oil – to observe the effect of this quantities over the results collected. Willing to determine the optimal conditions to the reaction, multivariable polynomial models describing the results were developed with the analysis of variance (ANOVA) and optimization iterations.

The performance observed confirms the viability of the production of biodiesel using residual vegetal oil and commercial products, encouraging further investigations on this topic. The uncertainties about impurities and the heterogeneity of the caustic soda have been showed as the main source of deviation, affecting the quality and reliability of the collected data. The mass proportion between ethanol and oil seems to be the most relevant variable among the others. The reaction yield equation obtained had a great performance at describing and predicting the behavior of this process. However, the viscosity equation is limited and offers low quality in its predictions. On the other hand, the refractive index seems to be barely affected by the different experimental conditions, being well represented by the simple average value of all the measures realized.

Keywords: biodiesel, residual oil, commercial reactants, polynomial models.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
1.1 Motivação	4
1.2 Objetivos	5
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 A transesterificação como rota de síntese do biodiesel	7
2.2 Metodologia de delineação dos experimentos e análise de dados	9
2.2.1 Planejamento fatorial	9
2.2.2 Método de superfície de resposta (RSM)	14
3 MÉTODO EXPERIMENTAL	15
3.1 Cenários e instrumentação	15
3.2 Procedimento experimental	18
3.2.1 Filtração do óleo	19
3.2.2 Reação de transesterificação	19
3.2.3 Lavagem	20
3.2.4 Medidas do biodiesel obtido	21
3.2.4.1 Rendimento	21
3.2.4.2 Índice de refração	21
3.2.4.3 Viscosidade	21
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS	23
4.1 Análise comparativa para diferentes catalisadores	25
4.2 Rendimento	27
4.3 Índice de refração	35
4.4 Viscosidade	38
4.5 Previsão dos pontos ótimos de transesterificação	48
4.5.1 Rendimento máximo	48
4.5.2 Viscosidade mínima	49
4.5.3 Comparação dos pontos de ótimo	50
CONCLUSÃO	52
PRÓXIMOS PASSOS E OPORTUNIDADES DE MELHORIA	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Ao longo das últimas décadas, o papel da ciência na busca por um modelo de sociedade sustentável vem se tornando cada vez maior. Os impactos sociais e ambientais decorrentes da intensa atividade econômica humana são muitas vezes problemáticos, e devem ser atenuados a fim de que os recursos naturais não sejam comprometidos.

Uma dessas práticas problemáticas é o descarte do óleo vegetal residual. Extraído de diversos tipos de planta como soja e girassol, esse produto tem inúmeras aplicações em atividades cotidianas, como por exemplo o uso doméstico em cozinhas. Porém, ao ser descartado diretamente pelo esgoto doméstico, pode prejudicar ecossistemas de corpos aquáticos e danificar tubulações. Segundo a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), estima-se que um litro de óleo pode contaminar até 25 mil litros de água.

Sabe-se que uma grande parte da sociedade brasileira não descarta corretamente o óleo vegetal, portanto é de extrema importância social e ambiental o desenvolvimento de um método acessível para seu descarte adequado e reaproveitamento.

Uma alternativa para evitar os problemas citados é converter o óleo residual em biodiesel, que pode ser utilizado para gerar energia a partir de sua combustão. O biodiesel é um combustível mais vantajoso quando comparado a outros largamente utilizados, como o petróleo e seus derivados. Além do biodiesel ser renovável e biodegradável por ser de origem vegetal, a emissão de CO₂ gerada em sua combustão é contrabalanceada pela absorção de CO₂ na fotossíntese dos corpos vegetais que geram o óleo.

Também por questões de sustentabilidade, é tendência global a busca por fontes de energia renováveis e mais limpas, visto que a matriz energética atual contribui muito com o esgotamento de recursos naturais e com a emissão de poluentes, que agravam o efeito estufa. Segundo a Empresa de Pesquisa

Energética do Governo (EPE), a produção anual de biodiesel no Brasil saltou de 2,4 para 4,3 milhões de metros cúbicos entre 2010 e 2017.

É importante também ressaltar o impacto social positivo desta alternativa. Caso se mostre viável um procedimento de baixo custo para a conversão do óleo vegetal residual em biodiesel, diversas comunidades brasileiras, sobretudo as mais pobres, podem ser beneficiadas. Grupos que vivem isolados de grandes centros urbanos, como ribeirinhos, poderiam produzir o próprio biodiesel e usá-lo como fonte de energia, além de evitar o descarte inadequado do óleo.

1.2 Objetivo

Esse trabalho se propõe a analisar a viabilidade de um procedimento facilmente replicável de conversão de óleo vegetal residual em biodiesel e suas possíveis condições ótimas. Para isso, uma amostra de óleo usado para fins culinários foi coletada. Além dessa amostra, foram usados reagentes baratos e facilmente encontrados no varejo.

O procedimento de obtenção do biodiesel consiste em uma reação em batelada seguida de lavagem e decantação. Através de um método experimental estatístico (planejamento fatorial), este procedimento foi replicado em diversas condições, sendo produzidas um total de 31 amostras de biodiesel. Quatro variáveis foram estudadas: temperatura da reação, tempo de batelada, proporção etanol/óleo e fração mássica de catalisador.

As amostras produzidas foram posteriormente analisadas através de uma medida quantitativa (rendimento) e duas medidas qualitativas (índice de refração e viscosidade). Em seguida, foram propostos modelos polinomiais que descrevem o comportamento dessas medidas em função das variáveis estudadas.

A partir destes modelos, buscou-se determinar as condições experimentais que levavam o procedimento para os melhores resultados, ou seja, a um biodiesel da maior qualidade possível na maior quantidade possível.

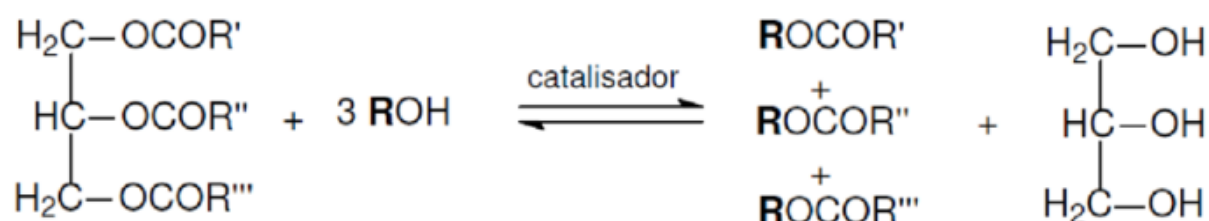
Vale ressaltar que o óleo vegetal residual também pode ser usado como fonte de energia através de sua queima. Porém, sua viscosidade alta atrapalha o desempenho de motores de combustão. Quanto menos viscoso o combustível utilizado, maior é sua qualidade. Por isso, busca-se obter um biodiesel de menor viscosidade possível, devendo ser esta significativamente inferior à do óleo de partida.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A transesterificação como rota de síntese do biodiesel

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos, produtos de um processo de transesterificação de triglicerídeos por ação de um álcool e com a presença de um catalisador ácido ou básico no meio reacional. A rota de síntese do biodiesel com o uso de catalisador é ilustrada na figura a seguir.

Figura 1 – Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel.



Fonte: MACHADO – (2013).

Os triglicerídeos são tri-ésteres obtidos por meio da lipogênese, processo metabólico realizado a partir de ácidos graxos diversos e glicerol (1,2,3-propanotriol), com o objetivo de armazená-los, como reserva energética celular, na forma de óleo e gordura (KERSTEN, 2001). A disponibilidade dos triglicerídeos para a população se dá pelos óleos alimentares e alimentos gordurosos, que são processados a partir de animais ricos em gordura como boi, porco, peixes e aves, e oleaginosas - vegetais com alto teor celular de triglicerídeos - como soja, palma, canola e milho.

A utilização de óleos de cozinha, em especial os gastos no preparo de alimentos, são dessa forma pertinentes como fonte de triglicerídeos para a produção de biodiesel tanto devido à sua abundância e disponibilidade para a população, como na possibilidade de substituição parcial do petrodiesel como combustível e, sobretudo, na redução do impacto ambiental associado à sua disposição inadequada - o óleo residual pode trazer prejuízos graves aos corpos aquáticos como a eutrofização e a impermeabilização dos leitos dos rios e terrenos, e o seu descarte pelo esgoto doméstico traz problemas higiênicos e sanitários às residências e estabelecimentos comerciais, uma vez que sua impregnação nas

paredes das tubulações favorece o entupimento, gera mau cheiro e atrai pragas urbanas como baratas e ratos.

Diferentes álcoois podem ser utilizados para a transesterificação dos triglicerídeos. Todavia, dentre os mais disponíveis para o público geral, o etanol e o isopropanol (álcool isopropílico) geram um biodiesel com propriedades físico-químicas mais desejáveis em comparação ao gerado no uso de metanol - o éster etílico apresenta menor viscosidade, maior tempo de estabilidade oxidativa e menor teor mássico de glicerina que o éster metílico (KANITKAR et al., 2011). No Brasil, a oferta de etanol é muito grande e a sua disponibilidade comercial e preço garantem à população amplo acesso sobre ele. Para este trabalho optou-se por utilizar o álcool etílico 96° GL comercializado em mercados e mercearias para a realização dos experimentos, uma vez que o procedimento deve ser de fácil reprodução.

Diferentes tipos de catalisador podem também ser utilizados para promover a transesterificação, determinando em certos casos diferentes mecanismos reacionais, chamados de rotas, dentre as quais as mais relevantes são a rota ácida (catalisador ácido) e a rota alcalina (catalisador alcalino). A catálise ácida utiliza catalisadores do tipo ácido de Brönsted e proporciona conversões maiores de óleo em biodiesel devido à ausência de processos de saponificação, no entanto, esta rota é consideravelmente mais longa e requer condições reacionais mais severas, exigindo para a etanolise temperaturas acima de 75°C, 18h de tempo de batelada e pode induzir a corrosão de equipamentos, não sendo esta, portanto, a rota usualmente adotada em escala industrial. A catálise alcalina, por sua vez, é significativamente mais rápida que a ácida, pode ser conduzida a temperaturas menores e seus catalisadores são menos agressivos. Todavia, a presença de água pode hidrolisar os ésteres alquílicos formados e induzir sua saponificação, apresentando redução na eficiência da reação de transesterificação e dificultando a separação do glicerol devido à formação de emulsões; a utilização de álcoois anidros ou com grau GL° próximo de 100 se faz necessária para garantir que haja baixo teor de água no meio reacional (SCHUCHARDT et al., 1997).

Dadas as vantagens e limitações de cada mecanismo supracitado e ponderando pela necessidade de um procedimento fácil e acessível, decidiu-se por adotar a rota alcalina e utilizar o hidróxido de sódio como catalisador, um composto

alcalino forte que pode ser encontrado facilmente na forma de soda cáustica comercial.

2.2 Metodologia de delineação dos experimentos e análise de dados

2.2.1 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial completo é um procedimento de *design* de experimentos no qual dois ou mais fatores, ou variáveis independentes, são discretizados em níveis, e os pontos experimentais a serem realizados correspondem a todas as combinações possíveis desses valores discretos. É uma ferramenta que permite uma grande economia no número de experimentos necessários para a determinação do efeito de diferentes fatores em uma ou mais variáveis controladas, definidas como “resposta” e que neste trabalho serão o rendimento, o índice de refração e a viscosidade do biodiesel, e que facilita a interpretação dos resultados alcançados na delineação do experimento, mesmo considerando um intervalo limitado de valores (BOX, HUNTER, HUNTER, 2005).

Os intervalos de estudo de cada variável e a média dos respectivos intervalos são mostradas a seguir.

Tabela 1 – Variáveis originais e intervalos de exploração.

Variáveis manipuladas	Menor valor (LI)	Maior valor (LS)	Média (μ)
Temperatura (°C)	45	60	52.5
Tempo de reação (h)	1	2	1.5
Proporção de catalisador (%m)	3	6	4.5
Proporção etanol-óleo (g etanol / g óleo)	6	12	9

A discretização das variáveis manipuladas deste trabalho - temperatura (T), tempo de batelada (D), proporção mássica de NaOH no meio reacional (C) e proporção mássica etanol-óleo (P) - foi realizada por meio da expressão a seguir,

considerando os limites numéricos LI e LS e a média dos respectivos intervalos de estudo:

$$X_i = \frac{(x_i) - \mu_i}{LS_i - \mu_i} \quad (1)$$

em que X_i é a variável manipulada i na forma discretizada, x_i um valor qualquer da variável manipulada i contido no seu intervalo de estudo, μ_i a média do intervalo de estudo da variável i e LS_i o limite superior do intervalo de estudo da variável i . Aplicando essa transformação para os fatores estudados, obtém-se a discretização necessária para o planejamento fatorial completo dos experimentos.

Tabela 2 – Discretização de variáveis para pontos de vértice.

Discretização	Fator			
	T (°C)	D (h)	C (%)	P (g etanol / g oleo)
+1	60	2	6	12
-1	45	1	3	6

Com isso, a quantidade de experimentos a ser realizada para o estudo dos efeitos desses fatores sobre a produção de biodiesel será, a princípio, o número de níveis discretizados (2), elevado pelo número de fatores analisados (4) - dessa maneira, $2^4 = 16$ experimentos. Esse procedimento permitirá determinar a intensidade do efeito de cada fator sobre as respostas observadas, bem como os efeitos relacionados à interação entre eles, e um modelo polinomial multivariável de primeiro grau, onde os efeitos dos fatores ou da interação entre fatores é considerado linear, pode ser obtido por meio de ferramentas de análise estatística, como a ANOVA. Para um sistema experimental com quatro variáveis controladas, o modelo citado será do formato:

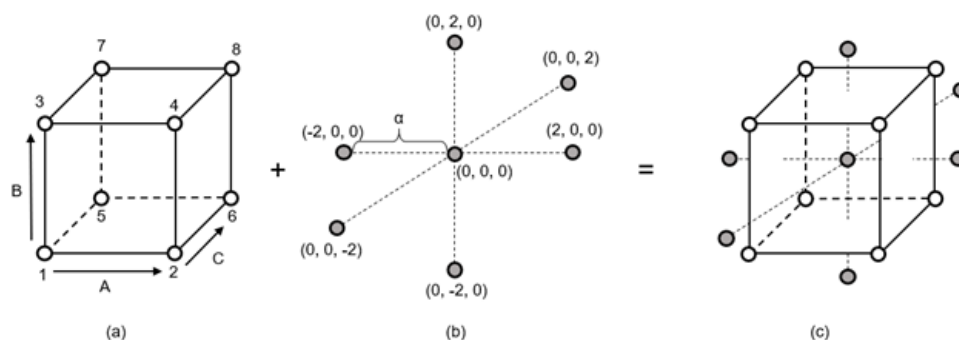
$$y = b_0 + b_1T + b_2D + b_3C + b_4P + b_{12}TD + b_{13}TC + b_{14}TP + b_{23}DC + b_{24}DP + b_{34}CP + b_{123}TDC + b_{124}TDP + b_{134}TCP + b_{234}DCP + b_{1234}TDCP \quad (2)$$

sendo b_i o coeficiente numérico do fator i ou da interação entre fatores na equação.

Todavia, deve-se considerar a possibilidade de os efeitos não assumirem um comportamento linear no intervalo estudado, podendo, portanto, acrescentar curvatura ao modelo. Para se analisar essa possibilidade, mais pontos experimentais devem ser acrescentados ao *design* do experimento e a equação multivariável polinomial se tornará quadrática, comportando assim a possibilidade de não-linearidade.

A avaliação da curvatura é realizada por meio do “delineamento de composto central” (CCD), técnica na qual se define uma distância α a partir do centro do espaço geométrico definido pelos fatores, no caso, em quatro dimensões ($T = \pm 1$, $D = \pm 1$, $C = \pm 1$, $P = \pm 1$). A partir do ponto central ($T = 0$, $D = 0$, $C = 0$, $P = 0$), são definidos “pontos-estrela” do tipo $(T, D, C, P) = [(\pm\alpha, 0, 0, 0), (0, \pm\alpha, 0, 0), (0, 0, \pm\alpha, 0)]$ e $(0, 0, 0, \pm\alpha]$, em que $\alpha = (2^k)^{1/4}$ sendo k o número de fatores. Para este trabalho, com $k = 4$, $\alpha = 2$. A figura a seguir ilustra geometricamente o procedimento de CCD para um *design* de 2^3 experimentos (BOX, HUNTER, HUNTER, 2005).

Figura 2 – Interpretação geométrica para um planejamento fatorial de 2^3 experimentos.



Ponto	Fator codificado			Coordenadas
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	(-1, -1, -1)
2	+1	-1	-1	(+1, -1, -1)
3	-1	+1	-1	(-1, +1, -1)
4	+1	+1	-1	(+1, +1, -1)
5	-1	-1	+1	(-1, -1, +1)
6	+1	-1	+1	(+1, -1, +1)
7	-1	+1	+1	(-1, +1, +1)
8	+1	+1	+1	(+1, +1, +1)

Fonte: BOX, HUNTER, HUNTER (2005), adaptado pelos autores.

Os pontos-estrela e o ponto central foram definidos para as variáveis deste estudo da seguinte forma:

Tabela 3 – Discretização de variáveis para pontos centrais e estrela.

Discretização	Fator			
	T (°C)	D (h)	C (%)	P (g etanol / g óleo)
+2	67.5	2.5	7.5	15
0	52.5	1.5	4.5	9
-2	37.5	0.5	1.5	3

Dessa forma, o número de pontos experimentais a serem realizados para a avaliação completa do modelo será 31; 16 (2^4) do planejamento fatorial completo; mais 8 (2 x 4) pontos-estrela para análise da curvatura do modelo; e mais 7 que serão repetições do ponto central. Os experimentos delineados estão descritos na tabela 4.

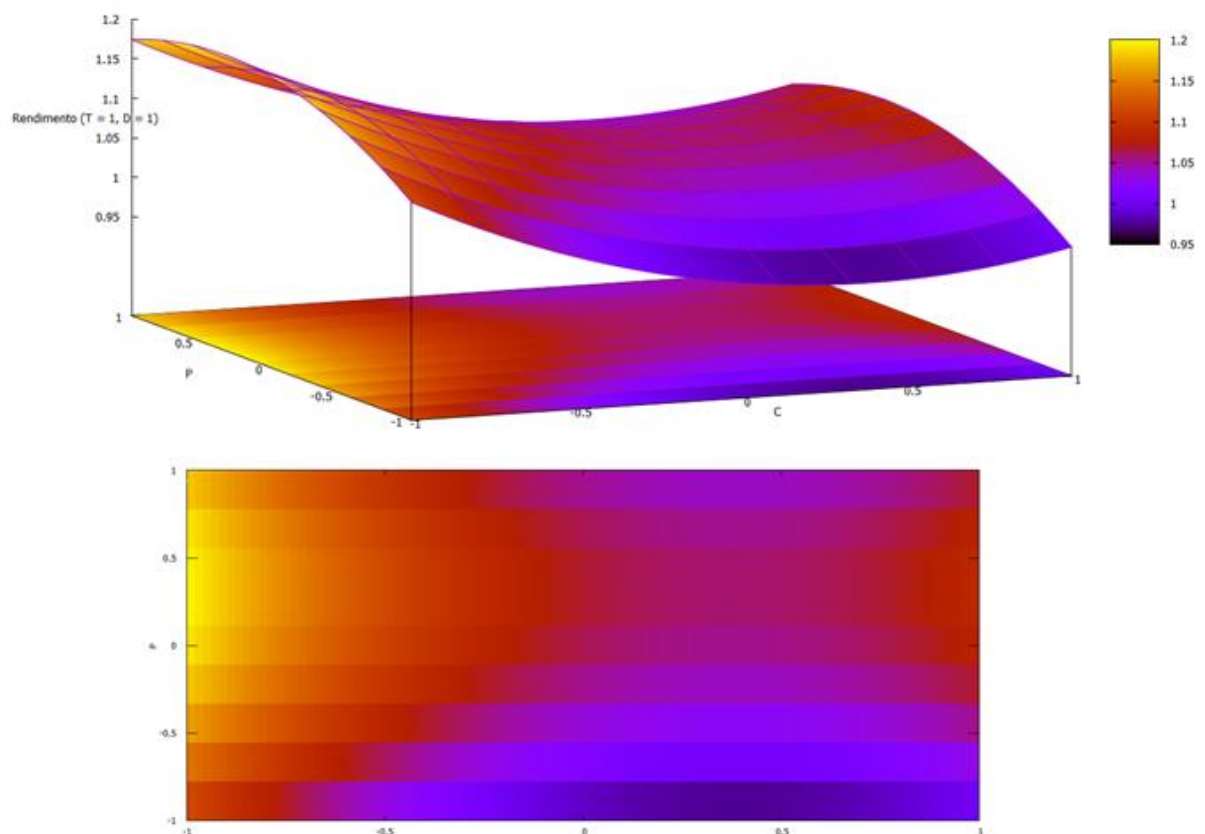
Tabela 4 – Planejamento fatorial completo com variáveis originais e discretizadas.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Proporção mássica de catalisador (%)	Proporção mássica de etanol para óleo (%)
1	45 (-1)	1 (-1)	4.5 (-1)	6 (-1)
2	60 (1)	1 (-1)	4.5 (-1)	6 (-1)
3	45 (-1)	2 (1)	4.5 (-1)	6 (-1)
4	45 (-1)	1 (-1)	9 (1)	6 (-1)
5	45 (-1)	1 (-1)	4.5 (-1)	12 (1)
6	60 (1)	2 (1)	4.5 (-1)	6 (-1)
7	60 (1)	1 (-1)	9 (1)	6 (-1)
8	60 (1)	1 (-1)	4.5 (-1)	12 (1)
9	45 (-1)	2 (1)	9 (1)	6 (-1)
10	45 (-1)	2 (1)	4.5 (-1)	12 (1)
11	45 (-1)	1 (-1)	9 (1)	12 (1)
12	60 (1)	2 (1)	9 (1)	6 (-1)
13	60 (1)	2 (1)	4.5 (-1)	12 (1)
14	60 (1)	1 (-1)	9 (1)	12 (1)
15	45 (-1)	2 (1)	9 (1)	12 (1)
16	60 (1)	2 (1)	9 (1)	12 (1)
17	67.5 (2)	1.5 (0)	6.75 (0)	9 (0)
18	37.5 (-2)	1.5 (0)	6.75 (0)	9 (0)
19	52.5 (0)	2.5 (2)	6.75 (0)	9 (0)
20	52.5 (0)	0.5 (-2)	6.75 (0)	9 (0)
21	52.5 (0)	1.5 (0)	11.25 (2)	9 (0)
22	52.5 (0)	1.5 (0)	2.25 (-2)	9 (0)
23	52.5 (0)	1.5 (0)	6.75 (0)	15 (2)
24	52.5 (0)	1.5 (0)	6.75 (0)	3 (-2)
25	52.5 (0)	1.5 (0)	6.75 (0)	9 (0)
26	52.5 (0)	1.5 (0)	6.75 (0)	9 (0)
27	52.5 (0)	1.5 (0)	6.75 (0)	9 (0)
28	52.5 (0)	1.5 (0)	6.75 (0)	9 (0)
29	52.5 (0)	1.5 (0)	6.75 (0)	9 (0)
30	52.5 (0)	1.5 (0)	6.75 (0)	9 (0)
31	52.5 (0)	1.5 (0)	6.75 (0)	9 (0)

2.2.2 Método de superfície de resposta (RSM)

Os modelos aproximadores determinados a partir das respostas obtidas permitirão a construção de “superfícies de resposta”, gráficos n-dimensionais que plotam a variável manipulada em função dos fatores controlados. Por meio da RSM será possível identificar os pontos de inflexão, máximo e mínimo dos modelos, permitindo a identificação das condições ótimas para a obtenção, no caso, do máximo rendimento e da menor viscosidade. Para efeitos de ilustração, uma análise utilizando RSM foi empregada para a avaliação do rendimento em função de C e P para as condições de $T = 1$ e $D = 1$ e a superfície mostrada na figura 3 foi obtida.

Figura 3 - Exemplo de aplicação da Superfície de Resposta.



Fonte: os autores

A superfície e o mapa 2D obtido permitem identificar os pontos de máximo e mínimo rendimento estimados pelo modelo sob as condições definidas, embasando uma possível avaliação das melhores condições experimentais que trarão o maior rendimento e/ou a menor viscosidade possíveis. O *software* utilizado para a aplicação da modelagem estatística e do RSM é o *Stat-Ease*.

3 MÉTODO EXPERIMENTAL

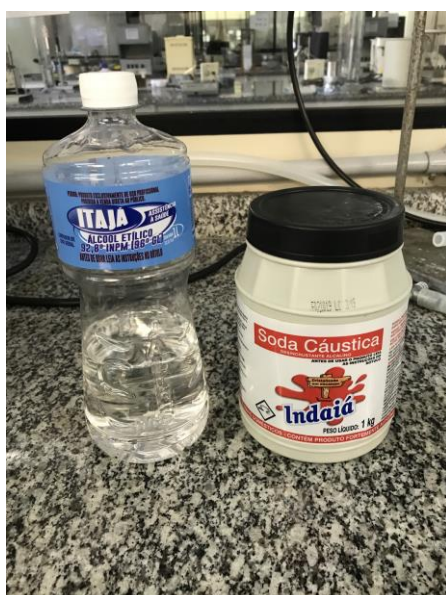
3.1 Cenários e instrumentação

Este trabalho foi realizado nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A proposta deste projeto é obter o biodiesel a partir de materiais baratos e de fácil acesso, possibilitando que o processo estudado seja replicado em diversos locais onde há coleta de óleo usado. Desta forma, os materiais utilizados foram:

- Óleo residual de fritura (obtido no Restaurante Sweden, na Cidade Universitária);
- Etanol hidratado 96° GL comercial (Marcas: Tupi e Itajá);
- Soda cáustica comercial (Marcas: Linhal e Idaiá);
- Água destilada
- Ácido muriático comercial “Desincrustante Ácido Limpinho” (Marca: Linhal)

Figuras 4 e 5 – Etanol e soda cáustica comerciais utilizados; ácido muriático comercial.



Na etapa reacional do experimento foi utilizado um reator encamisado do tipo batelada. Um banho termostático de temperatura ajustável era ligado à camisa do reator através de tubos flexíveis, promovendo a circulação contínua de água quente para o aquecimento do sistema. Na parte superior do reator eram conectados também um agitador mecânico, um condensador e um termopar, além de um orifício com tampa que permite a inserção dos reagentes.

Esse tipo de reator foi escolhido com o intuito de obterem-se as melhores condições de produção do biodiesel. Porém, vale a pena ressaltar que esse tipo de reator não deve ser utilizado em aplicações externas desse procedimento, como em diversos locais com postos de coleta de óleo.

Figura 6 – Montagem do reator em batelada.

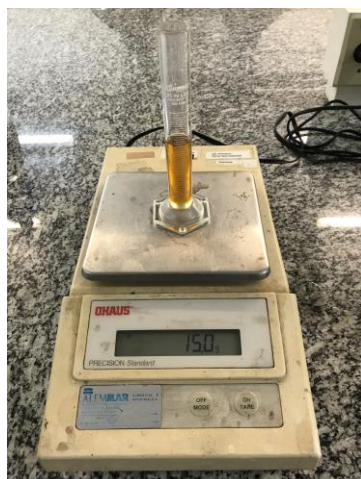


Figura 7 – Banho térmico em funcionamento.



Para medidas de massa, foi utilizada uma balança analítica da marca *Ohaus* com precisão de 0,1g. Para medidas de viscosidade, foi utilizado um viscosímetro *Brookfield LVDV* com *spindle* SC4-18. Por fim, para medidas de índice de refração, foi utilizado um refratômetro de Abbe RL3.

Figuras 8 e 9 – Balança analítica em uso para medição de massa de óleo; Refratômetro de Abbe.



É importante pontuar que a amostra de óleo residual é a mesma que foi utilizada no trabalho anterior de obtenção de biodiesel (MARTINS e LIMA, 2019). Isso possibilita posteriores comparações entre os resultados obtidos nos dois trabalhos.

A soda cáustica comercial é usada como catalisador na reação, pois contém aproximadamente 50% em massa de hidróxido de sódio. Por outro lado, no trabalho anterior já citado, foi utilizado hidróxido de sódio PA (de laboratório), com pureza superior a 97%.

Vale também ressaltar que este material apresenta caráter bastante heterogêneo, sendo composto por inúmeras partículas sólidas de diversos tamanhos, como mostra a figura a seguir.

Figura 10 – Aspecto heterogêneo da soda cáustica comercial utilizada.



3.2 Procedimento experimental

O método experimental é dividido em quatro etapas. Na primeira, o óleo coletado é filtrado. Em seguida, este óleo, o etanol e a soda cáustica são colocados num reator para a obtenção do biodiesel. Numa terceira etapa, a mistura proveniente do reator é encaminhada para um processo de lavagem, na qual o biodiesel é separado dos outros componentes presentes. Por fim, são medidas diferentes propriedades do biodiesel obtido.

3.2.1 Filtração do óleo

Com o objetivo de eliminar impurezas de sua composição, o óleo coletado foi filtrado. Esse procedimento foi realizado pelos autores do trabalho anterior (MARTINS e LIMA, 2019) logo após a coleta da amostra.

3.2.2 Reação de transesterificação

Inicialmente, utilizava-se a balança analítica para medir as massas desejadas dos três componentes (óleo, etanol e soda cáustica) para cada amostra. Com o banho térmico e agitação ligados, o etanol e a soda cáustica eram introduzidos no reator, enquanto uma proveta contendo o óleo era colocada em contato com o banho. Após vinte minutos, verificando-se a dissolução da soda no etanol e atingindo-se a temperatura desejada para a reação, o óleo era introduzido no reator, momento que se iniciava a contagem do tempo de reação.

Após decorrido o tempo desejado, toda a mistura final era retirada pela parte de baixo do reator, sendo colocada num balão volumétrico posteriormente fechado.

Figuras 11 e 12 – Reator em funcionamento; coleta da mistura final após a reação.



3.2.3 Lavagem

A mistura proveniente do reator era colocada num balão de decantação, onde eram adicionadas três gotas de fenolftaleína. Neste momento era possível observar que a mistura adquiria coloração parcialmente rosa, indicando um meio básico (pelo excesso de NaOH proveniente do catalisador).

Em seguida, eram adicionados à mistura 100 mL de água destilada e 50 mL de ácido muriático. Agitando-se o balão, verificava-se que a mistura perdia a coloração rosa, indicando a neutralização da base. Caso contrário, o procedimento era repetido adicionando-se novamente as mesmas quantidades de água destilada e de ácido muriático.

A mistura era deixada para decantar por pelo menos 24 horas. Após decorrido esse tempo, verificava-se uma nítida separação do biodiesel, presente na fase superior do balão. Assim, a fase inferior era descartada e a fase superior era coletada num frasco fechado.

Figuras 13 e 14 – Aspecto da mistura reacional após a adição de fenolftaleína; amostras lavadas em decantação.



3.2.4 Medidas do biodiesel obtido

3.2.4.1 Rendimento

Para a análise do rendimento de cada amostra, utilizou-se a balança analítica para medir a massa de biodiesel obtida. Assim, o rendimento pode ser calculado pelo quociente da massa de biodiesel coletada pela massa de óleo colocada no reator:

$$Rendimento = \frac{m_{final\ biodiesel}}{m_{inicial\ óleo}} \quad (3)$$

3.2.4.2 Índice de refração

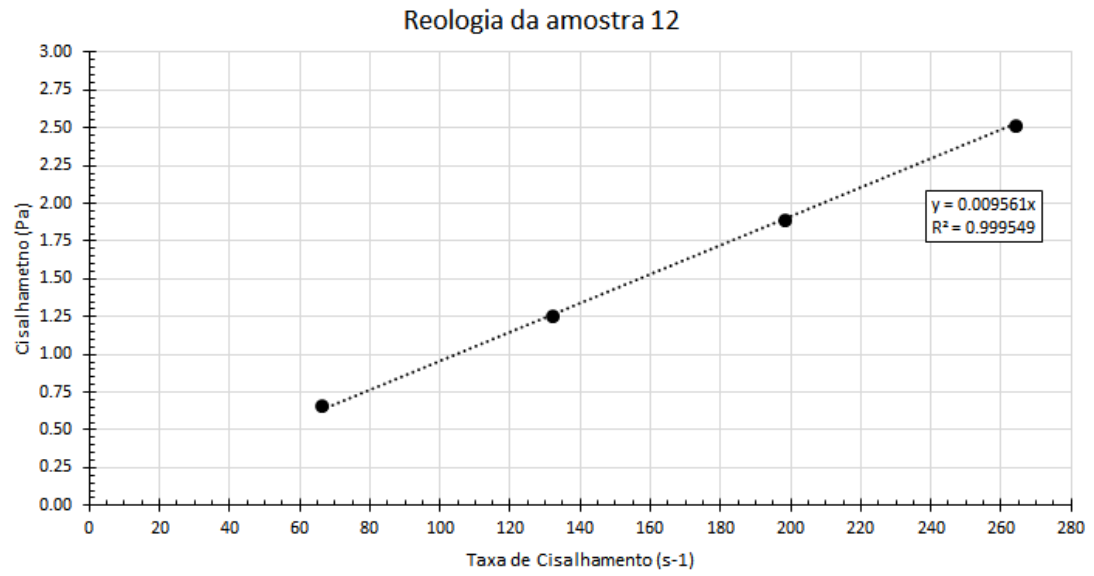
Utilizando-se o refratômetro de Abbe, o índice de refração de cada amostra foi medido duas vezes. Assim, o valor considerado nos resultados foi dado pela média aritmética dessas duas medidas.

3.2.4.3. Viscosidade

Para cada amostra, foi realizado um ensaio num reômetro de cilindros coaxiais. Em cada um desses ensaios, foram selecionados quatro valores de taxa de cisalhamento, para que fossem registrados os correspondentes valores de tensão de cisalhamento. Considerando que as amostras analisadas são fluidos newtonianos, hipótese posteriormente confirmada, a viscosidade μ destas possui valor constante, que é dado pelo quociente da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento.

Com os quatro pontos obtidos colocados num gráfico, é gerada uma regressão linear, cuja reta deve passar pela origem do sistema de coordenadas. Assim, a viscosidade pode ser obtida a partir do coeficiente angular dessa reta. Um exemplo deste procedimento pode ser verificado na figura a seguir:

Figura 15 – Exemplo de regressão linear realizada para determinar a viscosidade da amostra 12.



4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS

Os dados coletados de rendimento e índice de refração, junto com os valores de viscosidade obtidos pela regressão linear da curva de reologia de cada amostra, são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Rendimento, índice de refração e viscosidade, com o respectivo coeficiente de determinação da regressão linear do perfil reológico, para cada amostra e para o óleo residual

Amostra	T	D	C	P	Rendimento (g óleo/ g biodiesel)	Índice de refração	Viscosidade (cP)	R ² para viscosidade
1	-1	-1	-1	-1	0.949	1.454	10.253	99.95%
2	1	-1	-1	-1	0.694	1.445	10.992	99.93%
3	-1	1	-1	-1	0.905	1.444	10.432	99.77%
4	-1	-1	1	-1	0.960	1.45	10.198	99.85%
5	-1	-1	-1	1	1.056	1.447	8.066	99.82%
6	1	1	-1	-1	1.145	1.438	8.348	99.88%
7	1	-1	1	-1	0.454	1.449	14.305	99.91%
8	1	-1	-1	1	1.153	1.45	9.610	99.77%
9	-1	1	1	-1	0.240	1.455	14.168	99.97%
10	-1	1	-1	1	1.006	1.444	7.783	99.81%
11	-1	-1	1	1	1.021	1.443	9.510	99.90%
12	1	1	1	-1	0.949	1.442	9.561	99.95%
13	1	1	-1	1	1.136	1.439	9.135	99.77%
14	1	-1	1	1	1.186	1.44	7.491	99.55%
15	-1	1	1	1	1.101	1.44	8.798	99.84%
16	1	1	1	1	1.108	1.44	8.505	99.90%
17	2	0	0	0	0.945	1.452	10.258	99.99%
18	-2	0	0	0	1.041	1.439	6.465	99.92%
19	0	2	0	0	1.081	1.445	8.404	99.96%
20	0	-2	0	0	0.869	1.436	7.919	99.97%
21 [†]	0	0	2	0	0.000	-	-	-
22	0	0	-2	0	1.253	1.43	7.287	99.99%
23	0	0	0	2	0.965	1.45	9.934	99.98%
24	0	0	0	-2	0.956	1.45	9.313	99.97%
25	0	0	0	0	3.077 [‡]	1.458	16.512	99.98%
26	0	0	0	0	0.754	1.439	6.894	99.98%
27	0	0	0	0	1.105	1.432	7.846	99.96%
28	0	0	0	0	1.064	1.435	7.510	99.96%
29	0	0	0	0	1.123	1.444	8.619	99.98%
30	0	0	0	0	1.056	1.448	8.662	99.96%
31	0	0	0	0	1.075	1.439	8.222	99.95%
Óleo residual	-	-	-	-	-	1.471	57.411	99.99%

† A amostra 21 apresentou saponificação total, não havendo geração de biodiesel. ‡ A amostra 25 se apresenta como *outlier*, indicando que houve um problema na síntese ou na lavagem do biodiesel.

Para todos os efeitos esses pontos foram descartados para a obtenção dos modelos polinomiais multivariáveis.

Os valores de viscosidade obtidos para todas as amostras são menores que a viscosidade do óleo residual, permitindo concluir que houve a reação de transesterificação desejada.

4.1 Análise comparativa para diferentes catalisadores

No trabalho precedente (MARTINS e LIMA, 2019), foram realizados os experimentos de pontos vértice - de números 1 a 16 - nas mesmas condições experimentais. Porém, enquanto no presente trabalho as reações foram conduzidas com catalisador comercial, o trabalho anterior use deu com o uso de catalisador de laboratório de alta pureza.

Levando isso em conta, foi possível comparar o desempenho de cada ponto experimental com diferentes catalisadores. Como no trabalho anterior não foi medido o rendimento das amostras, só foi possível comparar os valores de índice de refração e viscosidade. Os resultados de ambos os trabalhos podem ser vistos na tabela a seguir.

Tabela 6 - Comparativo de pontos de vértice para diferentes tipos de catalisador.

Ponto	T	D	C	P	Índice de refração @ 21°C (ARANHA, GARCIA)	Viscosidade (cP) @ 25°C (ARANHA, GARCIA)	Índice de refração @ 21°C (MARTINS, LIMA)	Viscosidade (cP) @ 21°C (MARTINS, LIMA)
1	-1	-1	-1	-1	1.454	10.253	1.449	6.300
2	1	-1	-1	-1	1.445	10.992	1.459	17.860
3	-1	1	-1	-1	1.444	10.432	1.460	17.390
4	-1	-1	1	-1	1.450	10.198	1.448	7.900
5	-1	-1	-1	1	1.447	8.066	1.446	7.250
6	1	1	-1	-1	1.438	8.348	1.458	18.040
7	1	-1	1	-1	1.449	14.305	1.446	7.900
8	1	-1	-1	1	1.450	9.610	1.456	14.920
9	-1	1	1	-1	1.455	14.168	1.449	9.110
10	-1	1	-1	1	1.444	7.783	1.457	14.340
11	-1	-1	1	1	1.443	9.510	1.449	6.130
12	1	1	1	-1	1.442	9.561	1.451	9.350
13	1	1	-1	1	1.439	9.135	1.457	16.100
14	1	-1	1	1	1.440	7.491	1.445	7.290
15	-1	1	1	1	1.440	8.798	1.448	8.580
16	1	1	1	1	1.440	8.505	1.449	8.830
Média e desvio padrão					1.445 ± 0.005	9.822 ± 1.989	1.452 ± 0.005	11.081 ± 4.469

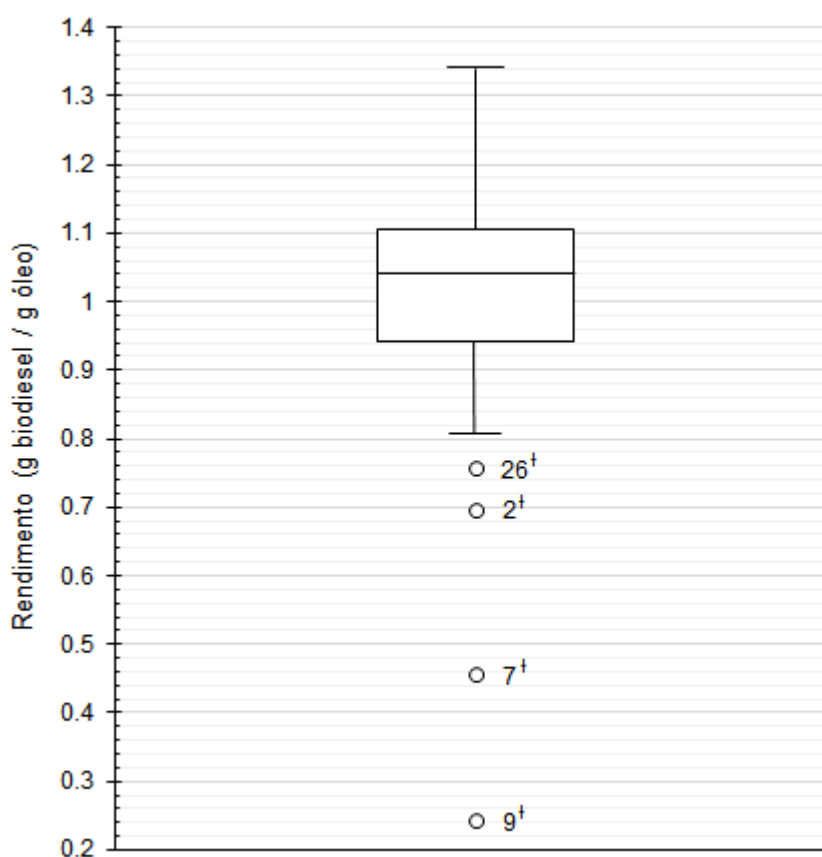
Quanto ao índice de refração, observa-se que os valores são muito próximos. Considerando a precisão de medida do refratômetro, é possível inferir que a diferença entre os catalisadores não influenciou os valores de índice de refração das amostras de biodiesel produzidas.

Já no tocante à viscosidade, observa-se que a média dos valores do presente trabalho foi ligeiramente menor que a média dos valores do trabalho anterior. Isso significaria que, em média, o biodiesel produzido com o catalisador comercial foi menos viscoso, ou seja, de maior qualidade. Esse indício é surpreendente, pois esperava-se que o biodiesel produzido com catalisador de laboratório fosse de maior qualidade, pois o catalisador comercial contém muitas impurezas. Nota-se também que o desvio padrão da viscosidade registrado no trabalho anterior é mais que duas vezes maior em relação ao do presente trabalho. Isso pode indicar que o trabalho presente foi menos afetado por erros experimentais.

4.2 Rendimento

A fim de se visualizar a dispersão dos rendimentos obtidos, um gráfico *boxplot* foi construído.

Figura 16 – Diagrama *boxplot* para o rendimento



A assimetria do *boxplot* do rendimento apresenta um valor de -2.03, e a sua curtose, 4.84. Uma assimetria negativa revela que a curva de frequência dos valores observados de rendimento é mais caudalosa à esquerda da distribuição, e a média dos valores é menor que a mediana e a moda do conjunto de dados. Por sua vez, uma curtose positiva caracteriza uma curva leptocúrtica (curva de “caudas pesadas”), indicando que sua curva de distribuição é mais afunilada e com um pico maior que a distribuição normal.

Com essas características, é possível afirmar que o rendimento é bastante dependente das condições experimentais, e que os efeitos exercidos pelos

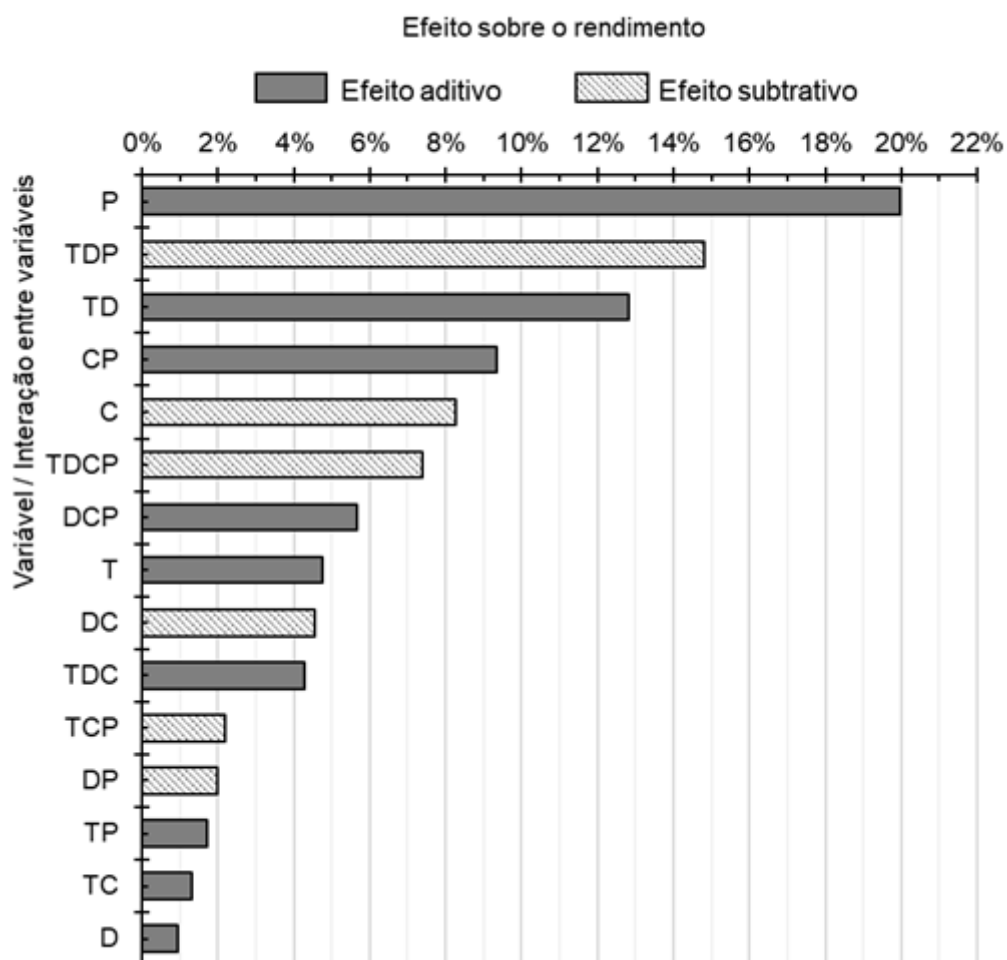
parâmetros e possíveis interações entre eles merece uma investigação mais detalhada. Dessa forma, seguindo a metodologia do planejamento fatorial completo, as variáveis e respectivos efeitos sobre o rendimento foram descritas na tabela 7.

Tabela 8 – Relação das variáveis independentes e possíveis interações e seu efeito sobre o rendimento

Variável	Efeito sobre o rendimento
T	7.36%
D	1.46%
C	-12.80%
P	30.89%
TD	19.82%
TC	2.05%
TP	2.65%
DC	-7.03%
DP	-3.09%
CP	14.43%
TDC	6.60%
TDP	-22.90%
TCP	-3.39%
DCP	8.75%
TDCP	-11.41%

É possível observar que a proporção de etanol para óleo é o parâmetro de maior influência no rendimento da reação. A fim de se visualizar a ponderação dos efeitos em ordem decrescente, em módulo, um gráfico de Pareto foi construído e segue na figura 17.

Figura 17 – Gráfico de Pareto do efeito de cada variável ou interação entre variáveis sobre o rendimento

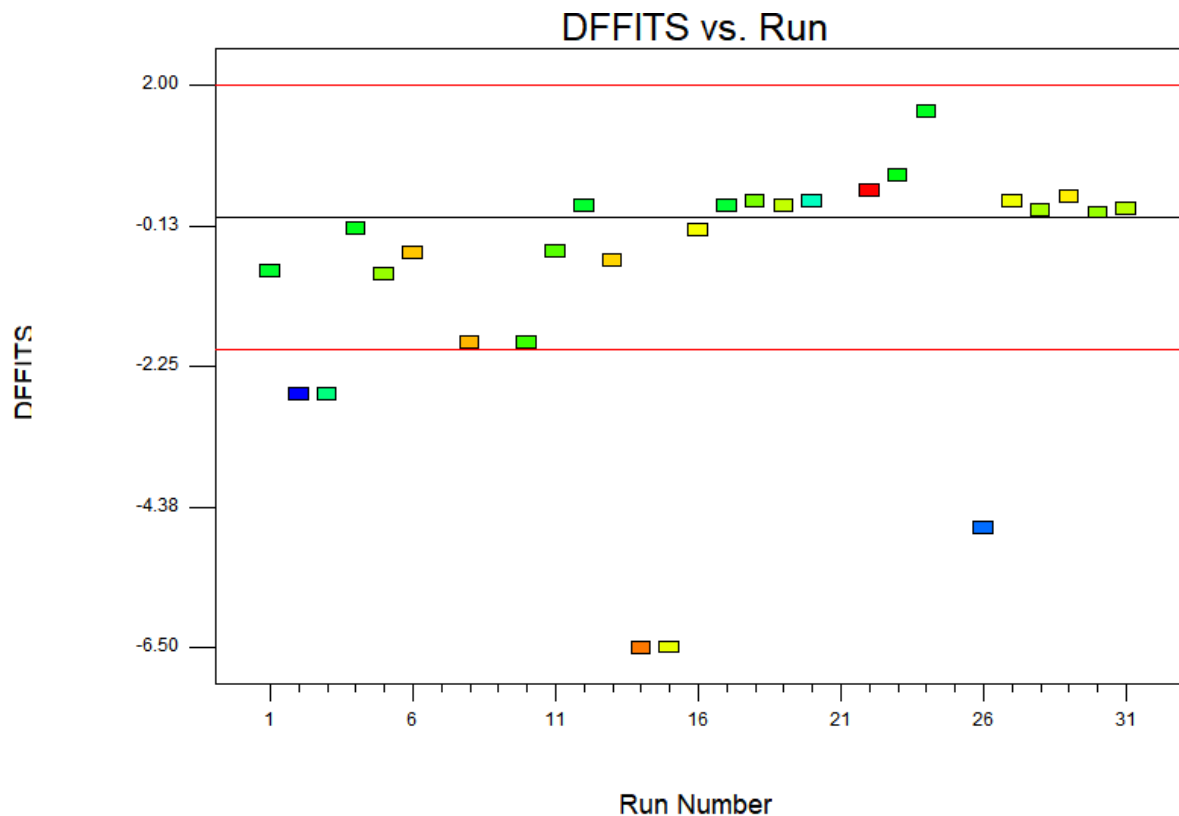


A obtenção do modelo polinomial multivariável aproximador foi realizado por meio da ANOVA do conjunto de dados, inicialmente utilizando-se intervalo de confiança 95% e com todos os efeitos listados na figura 17 incluídos na equação. Nesta primeira situação o valor-p obtido para a equação aponta que o modelo não é estatisticamente significativo para descrever o conjunto de dados obtidos, e os diversos coeficientes b_{ij} apresentavam desvio-padrão suficientemente alto para não descartar a possibilidade de assumirem valor nulo. Em vista dessa situação, foi necessário “relaxar” o modelo com a adoção de um intervalo de confiança suficiente para que o modelo se torne significativo, o que foi possível para IC = 80%.

Definido o novo intervalo de confiança, o próximo passo foi a rejeição de pontos experimentais considerados *outliers*, que apontavam problemas na condução

do experimento e que trazem prejuízo ao *fitting* do modelo. Este procedimento foi realizado de maneira iterativa, utilizando o gráfico diagnóstico DFFITS - medida da influência do ponto sobre o valor previsto pelo modelo. Valores fora da margem aceitável induzem maiores desvios nos cálculos dos coeficientes do modelo e, por isso, eram desconsiderados para melhorá-lo. A figura 18 ilustra uma das iterações realizadas com o DFFITS.

Figura 18 – DFFITS em função do número da amostra



Os coeficientes respectivos a cada fator e interação de fatores do modelo eram reavaliados para cada iteração realizada com o DFFITS. O valor e o desvio-padrão obtidos pela ANOVA poderiam indicar a possibilidade de haver troca de sinal do coeficiente, concluindo, portanto, que pode assumir valor nulo. Assim, os parâmetros cujos coeficientes poderiam ser zero eram retirados do modelo, uma vez que reduziam com grande efeito seu coeficientes de determinação ajustado (R^2 -adj), e uma nova simulação com ANOVA era realizada.

Realizadas as correções necessárias, finalmente obteve-se um modelo estatisticamente relevante e com coeficientes que não incorrem no risco de serem zero. A tabela 9 traz um sumário da equação obtida.

Tabela 9 – ANOVA do rendimento

Fonte	Soma de Quadrados (SQs)	Graus de Liberdade (GL)	QM	Valor-F	Valor-P
Modelo	0.5899	13	0.0454	17.61	< 0.0001
T	0.0527	1	0.0527	20.45	0.0009
D	0.1517	1	0.1517	58.89	< 0.0001
C	0.0121	1	0.0121	4.70	0.0529
P	0.0206	1	0.0206	8.01	0.0164
TD	0.0050	1	0.0050	1.96	0.1894
TC	0.0331	1	0.0331	12.84	0.0043
TP	0.0489	1	0.0489	19.00	0.0011
DC	0.0100	1	0.0100	3.89	0.0741
DP	0.0515	1	0.0515	20.00	0.0009
T ²	0.0118	1	0.0118	4.58	0.0557
D ²	0.0181	1	0.0181	7.03	0.0225
C ²	0.0273	1	0.0273	10.59	0.0077
P ²	0.0240	1	0.0240	9.32	0.0110
Residual	0.0283	11	0.0026		
Lack of Fit	0.0251	7	0.0036	4.457867665	0.0836
Pure Error	0.0032	4	0.0008		

Sumário do modelo

R ²	95.42%
R ² -ajustado	90.00%
R ² -previsto	64.20%
PRESS	0.22
Adeq. Precision	20.607

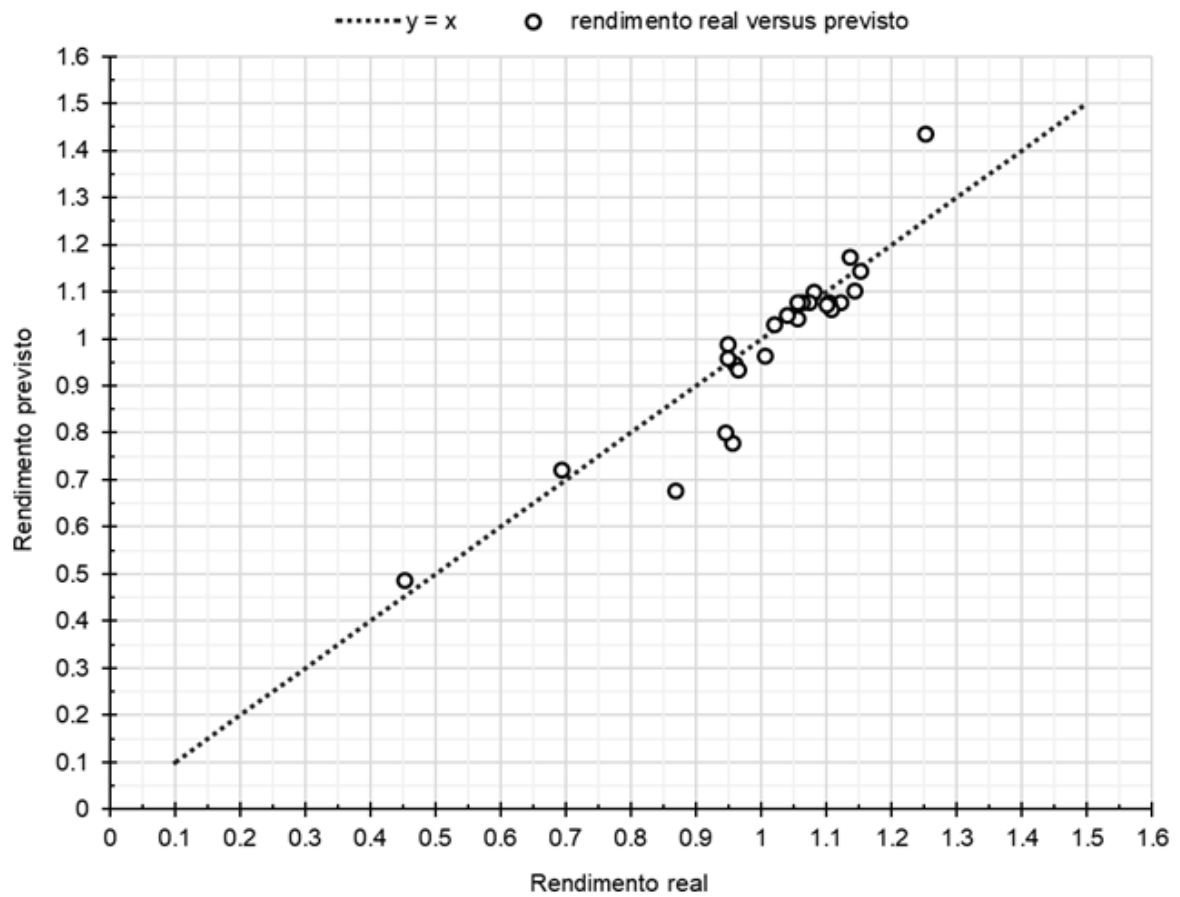
Fator	Estimativa do coeficiente	GL	Desvio Padrão	80% Intervalo de Confiança	80% Intervalo de Confiança
				Low	High
Intercepto	1.077826	1	0.020279	1.050176	1.105476
T	-0.062452	1	0.013809	-0.081280	-0.043625
D	0.105973	1	0.013809	0.087145	0.124800
C	-0.031490	1	0.014523	-0.051291	-0.011689
P	0.039087	1	0.013809	0.020260	0.057915
TD	0.027291	1	0.019510	0.000690	0.053892
TC	-0.055396	1	0.015459	-0.076474	-0.034319
TP	0.085035	1	0.019510	0.058434	0.111636
DC	0.030508	1	0.015459	0.009430	0.051586
DP	-0.087263	1	0.019510	-0.113865	-0.060662
T ²	-0.038221	1	0.017867	-0.062581	-0.013861
D ²	-0.047388	1	0.017867	-0.071748	-0.023028
C ²	0.073539	1	0.022601	0.042723	0.104354
P ²	-0.054538	1	0.017867	-0.078898	-0.030177

A retirada dos pontos 3, 9, 14, 21, 25 e 26 permitiu a delineação de um modelo que se adequa ao conjunto dos dados obtidos. O Valor-F de 16.77 implica que o modelo é estatisticamente significativo, pois há apenas 0.01% de chance da adequação do modelo ser aleatória. Os valores-P de cada termo são menores que 0.02, significando que são de fato significativos para a equação. O R^2 -adj aponta uma bom ajuste do modelo aos dados experimentais, e o termo de *Adequate Precision*, maior que 4.0, indica uma qualidade adequada da resposta em relação ao erro e o modelo pode ser usado para navegar a superfície de resposta.

Todavia, não é possível descartar a hipótese de que a falta de adequação do modelo é devido a desvios aleatórios - o valor-p do *Lack of Fit* indica que há apenas 8.36% de chance que a diferença do modelo aos dados experimentais ocorre de maneira randômica, apontando para uma possibilidade de sua otimização. O valor de R^2 -previsto, que mede a qualidade da previsão do modelo para observações diferentes das consideradas na regressão, está com uma diferença de 0.258 do R^2 -ajustado, um valor acima do 0.200 considerado como razoável (RIDGE, ENDA e KUDENKO, 2006). Isso é reflexo da alta variação na qualidade dos dados coletados - o desconhecimento do teor de impurezas e a natureza heterogênea da soda cáustica comercial traz uma incerteza considerável no teor de hidróxido de sódio que participa da reação, e os contaminantes presentes no ácido muriático contribuem ainda mais para a redução da qualidade dos dados de, sobretudo, rendimento e viscosidade. No entanto, os problemas identificados nesses materiais não invalidam o procedimento experimental tampouco a modelagem realizada, uma vez que a utilização de insumos de fácil acesso à população, de qualidade inferior aos de grau laboratorial de pureza, faz parte do objetivo principal deste trabalho.

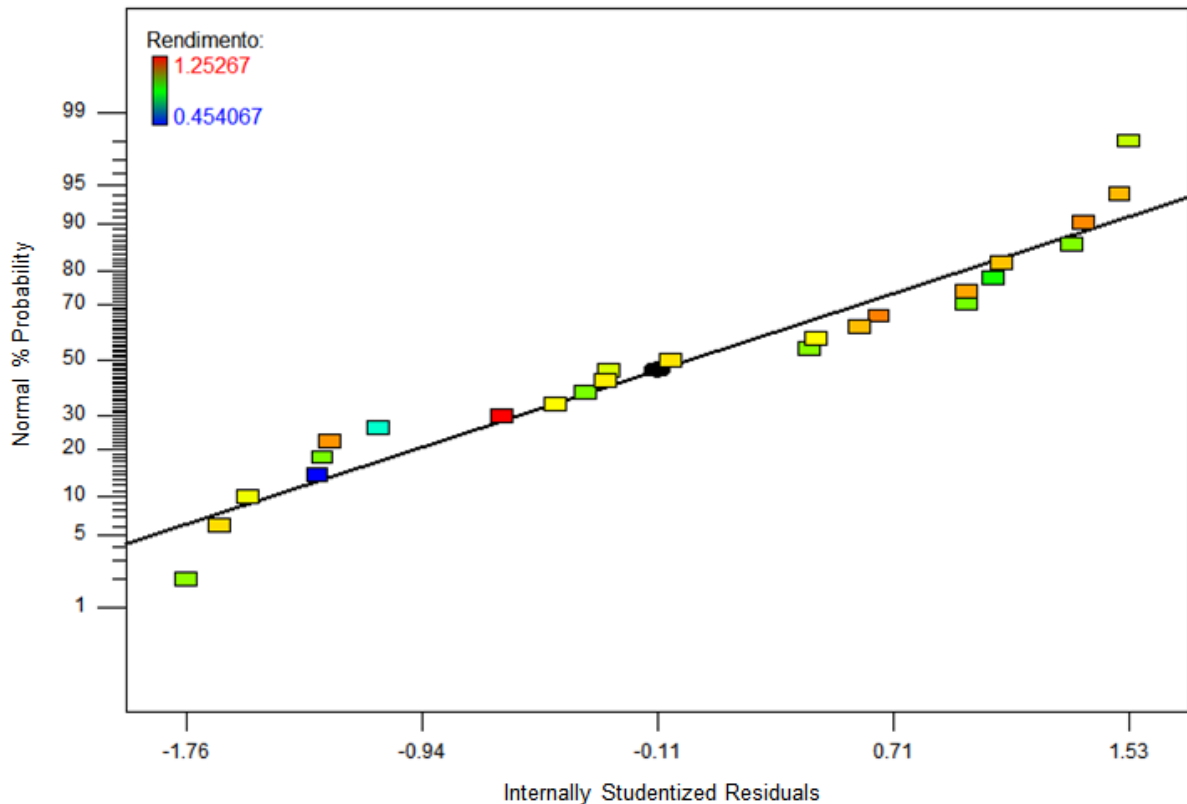
O modelo obtido fornece o conjunto de respostas mostrado no gráfico abaixo. Para efeitos de melhor visualização de seu desempenho na previsão do rendimento, as suas predições foram plotadas em função do rendimento obtido experimentalmente.

Figura 19 – Dispersão dos pontos de rendimento previsto pelo modelo em função do rendimento observado



A alta frequência de pontos próximos à curva $y = x$ indica que o modelo prevê um rendimento bastante próximo ao observado. A fim de se compreender a dispersão dos resíduos do modelo e verificar a normalidade ou não de sua distribuição, o gráfico ilustrado na figura 20 foi traçado.

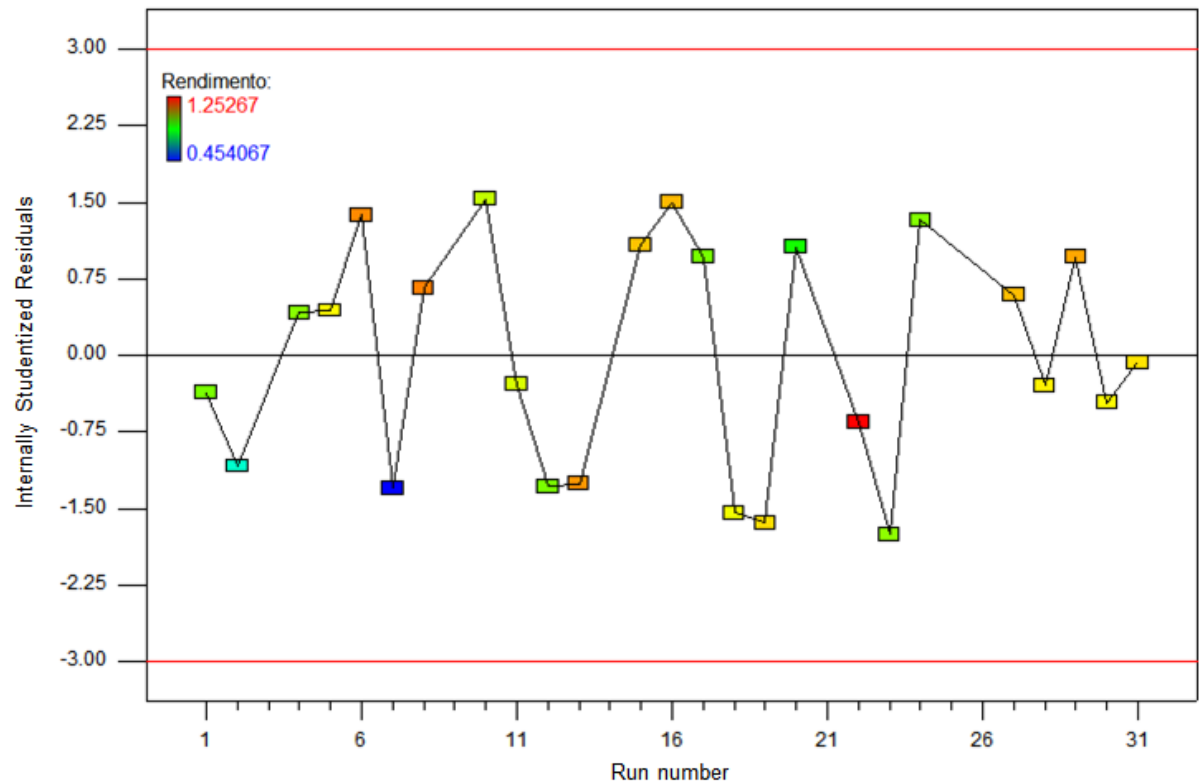
Figura 20 – Distribuição normal dos resíduos do modelo do rendimento



A distribuição dos resíduos observada para o modelo coincide com o diagnóstico obtido com a avaliação do gráfico *boxplot* do rendimento observado - a presença de valores residuais muito baixos e muito altos sobre o rendimento gera uma curva de caudas pesadas, e isso é observado pela fuga da linearidade dos resíduos às margens da sua distribuição de frequência.

A verificação da presença de erros sistemáticos ao procedimento experimental foi realizada por meio da figura 21.

Figura 21 – Distribuição dos resíduos do rendimento por amostra de biodiesel coletada

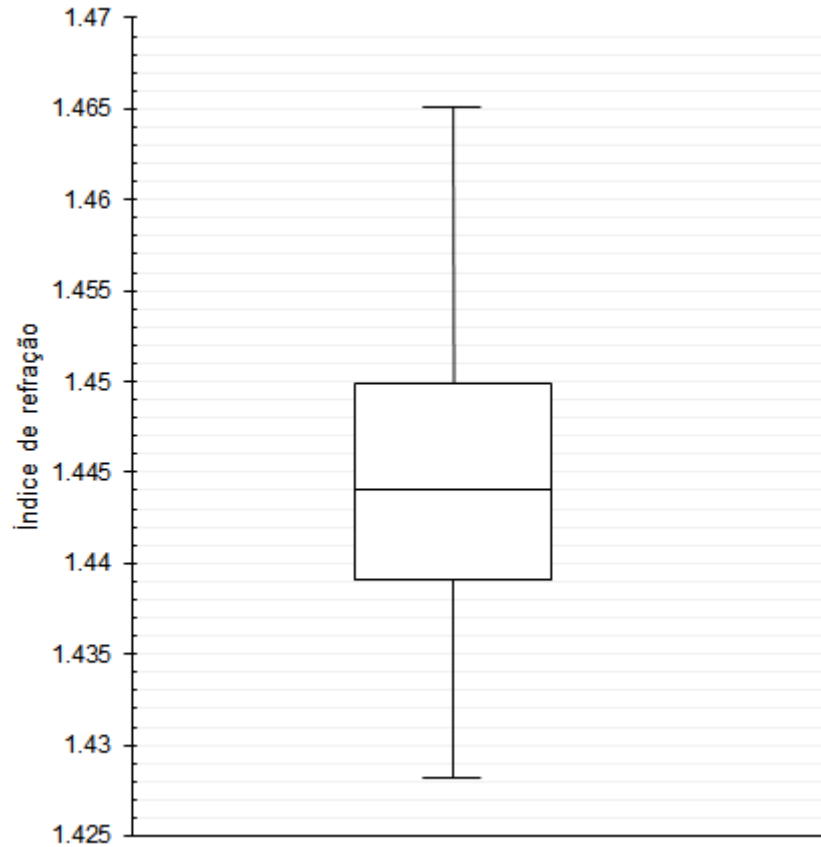


A evolução dos erros conforme a condução dos experimentos não revela nenhuma tendência significativa, permitindo concluir que os erros foram aleatórios.

4.3 Índice de refração

A avaliação inicial da dispersão do índice de refração foi realizada a partir da sua distribuição em um gráfico *boxplot*, mostrado na figura 22.

Figura 22 – Diagrama *boxplot* para o índice de refração



A dispersão observada possui uma assimetria de 0.0516 e curtose de -0.447. Uma assimetria próxima de zero e o baixo valor da curtose revelam que os valores maiores e menores que a média estão simetricamente distribuídos e as caudas de sua curva de frequência não são pesadas, revelando, portanto, uma distribuição próxima da gaussiana.

Essas características podem ser um indício de que as condições experimentais são pouco relevantes em comparação aos desvios experimentais e erros de medições das respostas observadas para o índice de refração.

Para efeitos de verificação, a obtenção de um modelo estimador foi avaliada e segue na ANOVA da tabela 10.

Tabela 10 – Análise ANOVA do índice de refração

Fonte	Soma de Quadrados (SQs)	Graus de Liberdade (GL)	QM	Valor-F	Valor-P
Model	0.0007	14	4.81E-05	1.43	0.2562
T	1.22E-05	1	1.22E-05	0.36	0.5569
D	2.71E-05	1	2.71E-05	0.80	0.3849
C	3.47E-08	1	3.47E-08	0.00	0.9749
P	5.78E-05	1	5.78E-05	1.72	0.2112
TD	1.23E-05	1	1.23E-05	0.36	0.556
TC	0.00E+00	1	0.00E+00	0.00	1.000
TP	3.60E-05	1	3.60E-05	1.07	0.3186
DC	4.23E-05	1	4.23E-05	1.26	0.2814
DP	2.50E-07	1	2.50E-07	0.01	0.9325
CP	6.40E-05	1	6.40E-05	1.90	0.1896
T ²	9.68E-05	1	9.68E-05	2.87	0.1121
D ²	6.49E-06	1	6.49E-06	0.19	0.6673
C ²	1.01E-04	1	1.01E-04	3.01	0.1047
P ²	2.69E-04	1	2.69E-04	7.99	0.0135
Residual	4.71E-04	1.40E+01	3.37E-05		
Lack of Fit	3.02E-04	9.00E+00	3.35E-05	0.99	0.5358
Pure Error	1.70E-04	5.00E+00	3.39E-05		

Sumário do modelo

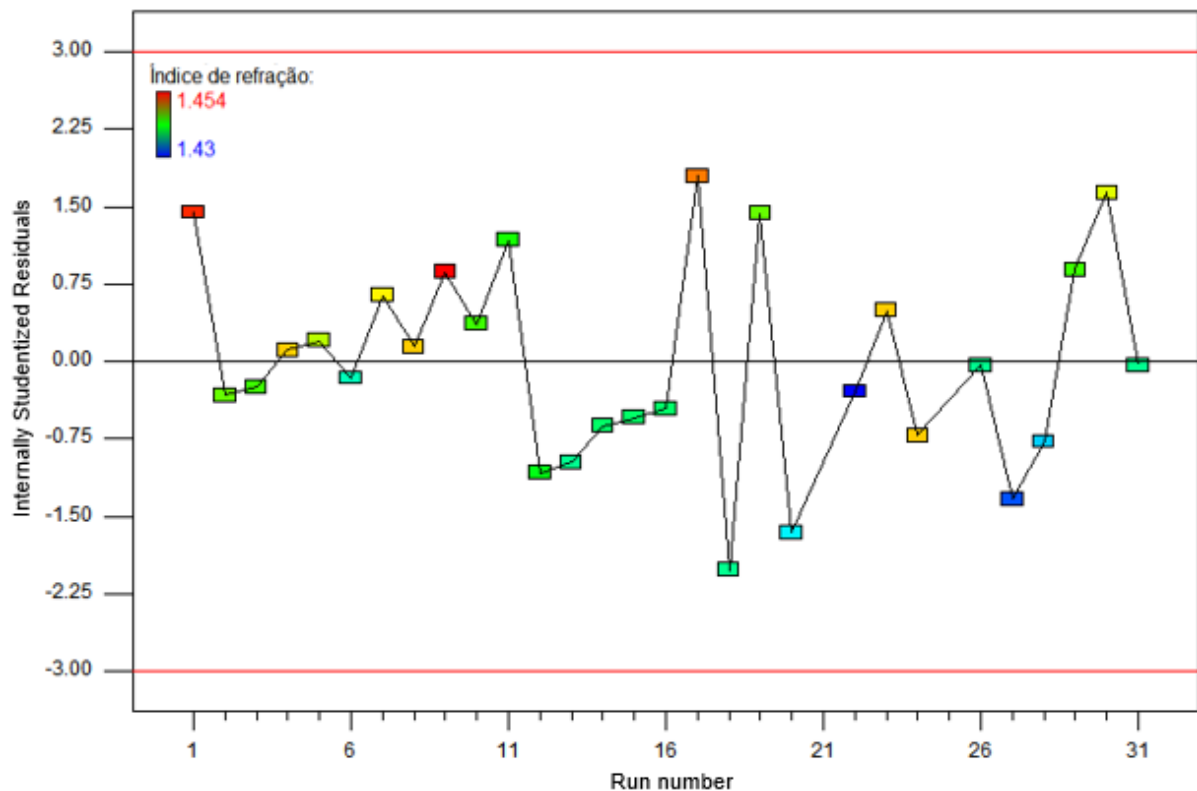
R ²	58.84%
R ² -ajustado	17.68%
R ² -previsto	-67.80%
PRESS	1.92E-03
Adeq. Precision	5.262

Fator	Estimativa do coeficiente	GL	Desvio Padrão	80% Intervalo de Confiança	80% Intervalo de Confiança
				Low	High
Intercepto	1.44E+00	1.00E+00	2.13E-03	1.44E+00	1.44E+00
T	-7.81E-04	1.00E+00	1.30E-03	-2.53E-03	9.64E-04
D	-1.16E-03	1.00E+00	1.30E-03	-2.91E-03	5.81E-04
C	-4.57E-05	1.00E+00	1.43E-03	-1.96E-03	1.87E-03
P	-1.70E-03	1.00E+00	1.30E-03	-3.45E-03	4.50E-05
TD	-8.75E-04	1.00E+00	1.45E-03	-2.83E-03	1.08E-03
TC	0.00E+00	1.00E+00	1.45E-03	-1.95E-03	1.95E-03
TP	1.50E-03	1.00E+00	1.45E-03	-4.51E-04	3.45E-03
DC	1.63E-03	1.00E+00	1.45E-03	-3.26E-04	3.58E-03
DP	1.25E-04	1.00E+00	1.45E-03	-1.83E-03	2.08E-03
CP	-2.00E-03	1.00E+00	1.45E-03	-3.95E-03	-4.91E-05
T ²	3.37E-03	1.00E+00	1.99E-03	6.97E-04	6.05E-03
D ²	8.74E-04	1.00E+00	1.99E-03	-1.80E-03	3.55E-03
C ²	-4.18E-03	1.00E+00	2.41E-03	-7.43E-03	-9.40E-04
P ²	5.62E-03	1.00E+00	1.99E-03	2.95E-03	8.30E-03

Os coeficientes obtidos por meio da ANOVA revelam que podem assumir valores nulos e estão de três a cinco ordens de grandeza menos significativos que o valor do intercepto, indicando, portanto, que o índice de refração do modelo pode ser definido pela sua média: $IR = 1.44$.

A avaliação da presença de erros sistemáticos foi avaliada pelo gráfico da figura 23.

Figura 23 – Distribuição dos resíduos do índice de refração por amostra coletada

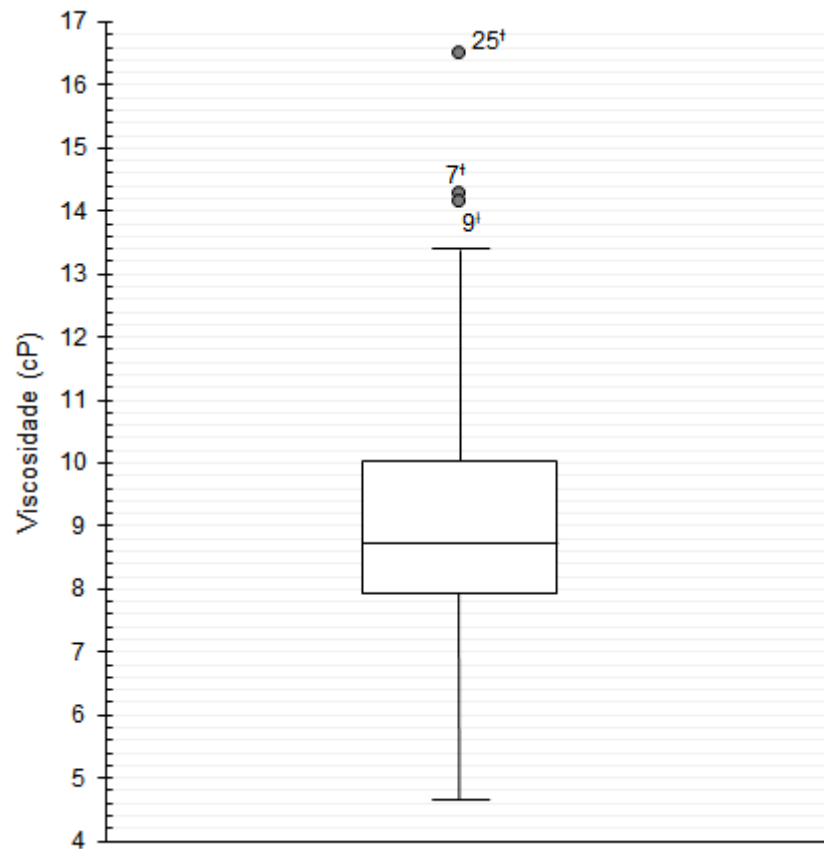


A dispersão não aponta para desvios sistemático de procedimento, qualidade ou medição, portanto, conclui-se que foram aleatórios.

4.4 Viscosidade

O diagrama *boxplot* traçado para a viscosidade segue na figura 24.

Figura 24 – Diagrama *boxplot* para a viscosidade



† Amostras correspondentes às viscosidades observadas como *outliers*

A distribuição de frequência dos valores da viscosidade fornece uma assimetria de 1.735 e uma curtose de 3.323. Uma assimetria positiva indica que a curva de frequência dos valores observados de viscosidade é mais caudalosa à direita da distribuição, implicando que a mediana e a moda são menores que a média dos dados. Assim como o rendimento, a curtose positiva caracteriza uma curva leptocúrtica.

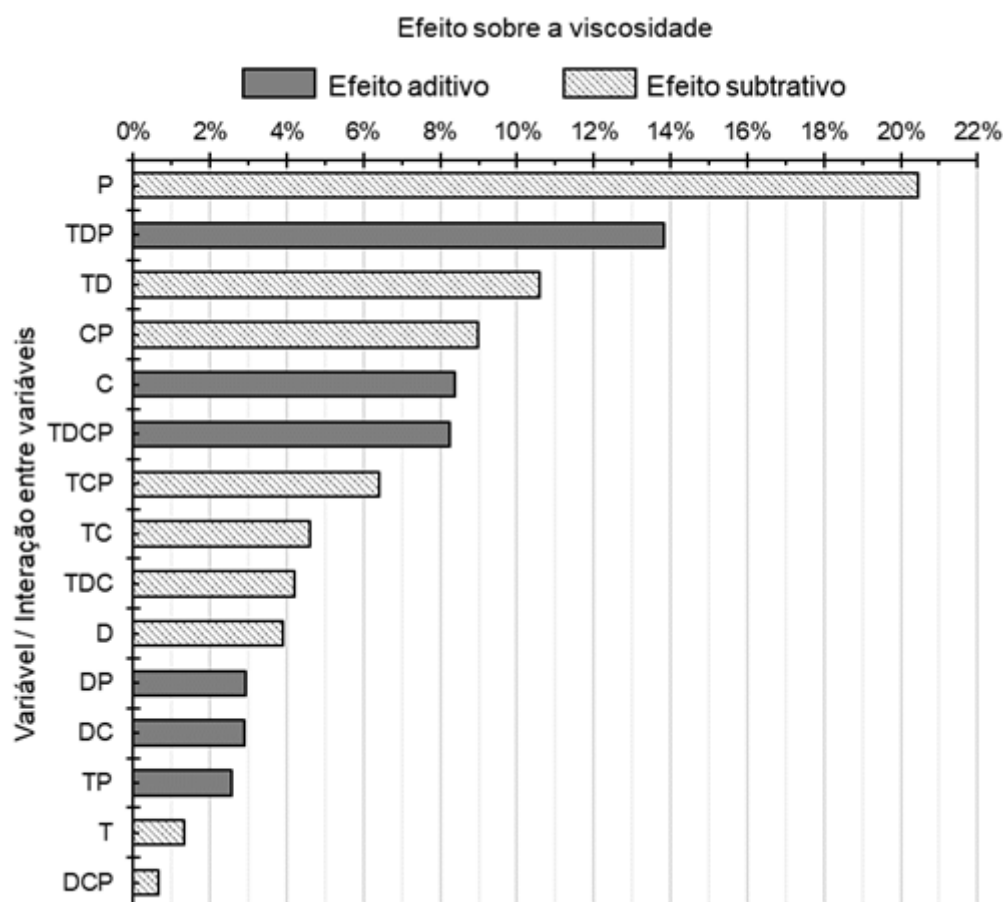
O comportamento registrado permite inferir, portanto, que há efeitos significativos das condições experimentais sobre a viscosidade. Dessa forma, os efeitos de cada fator e de possíveis interações entre fatores foram determinadas e estão listadas na tabela 11.

Tabela 11 – Relação das variáveis independentes e possíveis interações e seu efeito sobre a viscosidade

Variável	Efeito sobre a viscosidade
T	-15.77%
D	-46.19%
C	98.97%
P	-242%
TD	-125.04%
TC	-54.54%
TP	30.36%
DC	34.39%
DP	34.79%
CP	-106.21%
TDC	-49.66%
TDP	163.39%
TCP	-75.66%
DCP	-7.89%
TDCP	97.61%

A tabela evidencia que a proporção mássica de etanol para óleo é o fator mais relevante na redução da viscosidade. Para melhor visualização da influência de cada combinação dentro dos efeitos observados, sua distribuição de Pareto foi construída e segue no gráfico da figura 25.

Figura 25 – Gráfico de Pareto do efeito de cada variável ou interação entre variáveis sobre a viscosidade



A avaliação por Pareto do efeito de cada variável ou combinação de variáveis sobre a viscosidade, combinado com o diagnóstico possibilitado pelo *boxplot*, validam a pertinência de se obter um modelo polinomial estimador para esta resposta.

A determinação e otimização dessa equação multivariável preditora foi realizada por meio da ANOVA, seguindo as investigações e consequentes inferências feitas a partir do rendimento. Conhecidas as limitações da qualidade dos dados obtidos, o intervalo de confiança foi definido para 80%, e os pontos 21 e 25, descartados da regressão. A partir dessas premissas uma ANOVA foi realizada para a obtenção dos coeficientes numéricos respectivos aos fatores e combinações de fatores evidenciados na figura 25, verificando os respectivos valores-P e a possibilidade de assumirem valores nulos, diagnosticando a qualidade do modelo com os coeficientes R^2 , R^2 -ajustado, R^2 -previsto e a razão do sinal para o ruído

(*Adeq. Precision*), e detectando a presença de pontos que comprometem a regressão com a definição do DFFITS. A primeira avaliação do DFFITS evidenciou que os pontos 7, 9, 11 e 14 são *outliers* e prejudicam a regressão do modelo, e com isso foram descartados desta análise.

Após sucessivas iterações de otimização do modelo até a definição de um modelo estatisticamente satisfatório, definiu-se um modelo com a performance evidenciada na tabela 12.

Tabela 12 – Primeira avaliação ANOVA da viscosidade

Fonte	Soma de Quadrados (SQs)	Graus de Liberdade (GL)	QM	Valor-F	Valor-P
Model	28.8929	13	2.2225	5.1403	0.0051
T	7.4626	1	7.4626	17.2597	0.0016
C	6.4316	1	6.4316	14.8752	0.0027
TC	2.5495	1	2.5495	5.8966	0.0335
TP	6.5897	1	6.5897	15.2407	0.0025
DC	1.4382	1	1.4382	3.3262	0.0954
DP	0.9199	1	0.9199	2.1276	0.1726
CP	5.3880	1	5.3880	12.4615	0.0047
C ²	3.6228	1	3.6228	8.3788	0.0146
P ²	7.0106	1	7.0106	16.2142	0.0020
TDC	0.6808	1	0.6808	1.5746	0.2356
TDP	7.8907	1	7.8907	18.2497	0.0013
TCP	2.0435	1	2.0435	4.7262	0.0524
TDCP	11.2267	1	11.2267	25.9653	0.0003
Residual	4.7561	11	0.4324		
Lack of Fit	2.4085	6	0.4014	0.8550	0.5799
Pure Error	2.3476	5	0.4695		

Sumário do modelo

R ²	85.87%
R ² -ajustado	69.16%
R ² -previsto	N/A [†]
PRESS	N/A [†]
Adeq. Precision	8.956

[†] existência de pontos com alavancagem igual a 1.000

Fator	Estimativa do coeficiente	GL	Desvio Padrão	80% Intervalo de Confiança	80% Intervalo de Confiança
				Low	High
Intercepto	8.079899	1	0.207936	7.796393	8.363405
T	0.963143	1	0.231833	0.647055	1.279230
C	-1.186124	1	0.307538	-1.605430	-0.766817
TC	0.674796	1	0.277890	0.295913	1.053679
TP	1.196324	1	0.306440	0.778514	1.614135
DC	0.422816	1	0.231832	0.106728	0.738903
DP	0.327787	1	0.224722	0.021395	0.634180
CP	0.793287	1	0.224722	0.486895	1.099680
C ²	-0.962839	1	0.332632	-1.416359	-0.509319
P ²	0.907968	1	0.225487	0.600531	1.215404
TDC	0.282403	1	0.225056	-0.024444	0.589251
TDP	-1.705774	1	0.399294	-2.250184	-1.161364
TCP	0.666199	1	0.306440	0.248389	1.084010
TDCP	-2.034649	1	0.399294	-2.579059	-1.490239

O modelo obtido para a viscosidade apresenta um alto valor de R² e R²-ajustado, apontando que a equação obtida apresenta alta adequação aos dados. Todavia, alguns elementos do conjunto de dados apresentam alavancagem muito

elevada e o R^2 -previsto assumia valor negativo, indicando que a equação apresenta um *overfitting* relevante e não responde para valores de T, D, C e P diferentes dos abordados em experimento. Ou seja: não é um modelo preditivo, apenas descritivo.

O ponto de partida para a resolução desse problema foi a identificação dos pontos que ofereciam a máxima alavancagem possível para o conjunto de dados. A primeira investigação aponta que o ponto 4 oferecia uma alavancagem muito alta para o modelo e por isso foi descartado da nova iteração. Em seguida, os parâmetros considerados na equação foram revisados um a um, mantendo aqueles que possuem significância estatística para o modelo por meio da avaliação de seu valor-P e que melhoram o valor de R^2 -previsto, mesmo em detrimento ao coeficiente de correlação ajustado.

Finalizadas as iterações, a tabela 13 foi obtida.

Tabela 13 – ANOVA do modelo da viscosidade

Fonte	Soma de Quadrados (SQs)	Graus de Liberdade (GL)	QM	Valor-F	Valor-P
Modelo	18.0069	4	4.501725	6.34	0.0020
T	4.44553	1	4.44553	6.26139	0.0216
CP	2.49719	1	2.49719	3.51722	0.0762
P ²	8.13945	1	8.13945	11.46418	0.0031
TCP	3.35689	1	3.35689	4.72808	0.0425
Residual	13.4898	19	0.70999		
Lack of Fit	11.1422	14	0.79587	1.70	0.2920
Pure Error	2.3476	5	0.46951		

Sumário do modelo	
R ²	57.17%
R ² -ajustado	48.15%
R ² -previsto	25.61%
PRESS	23.43
Adeq. Precision	6.8136

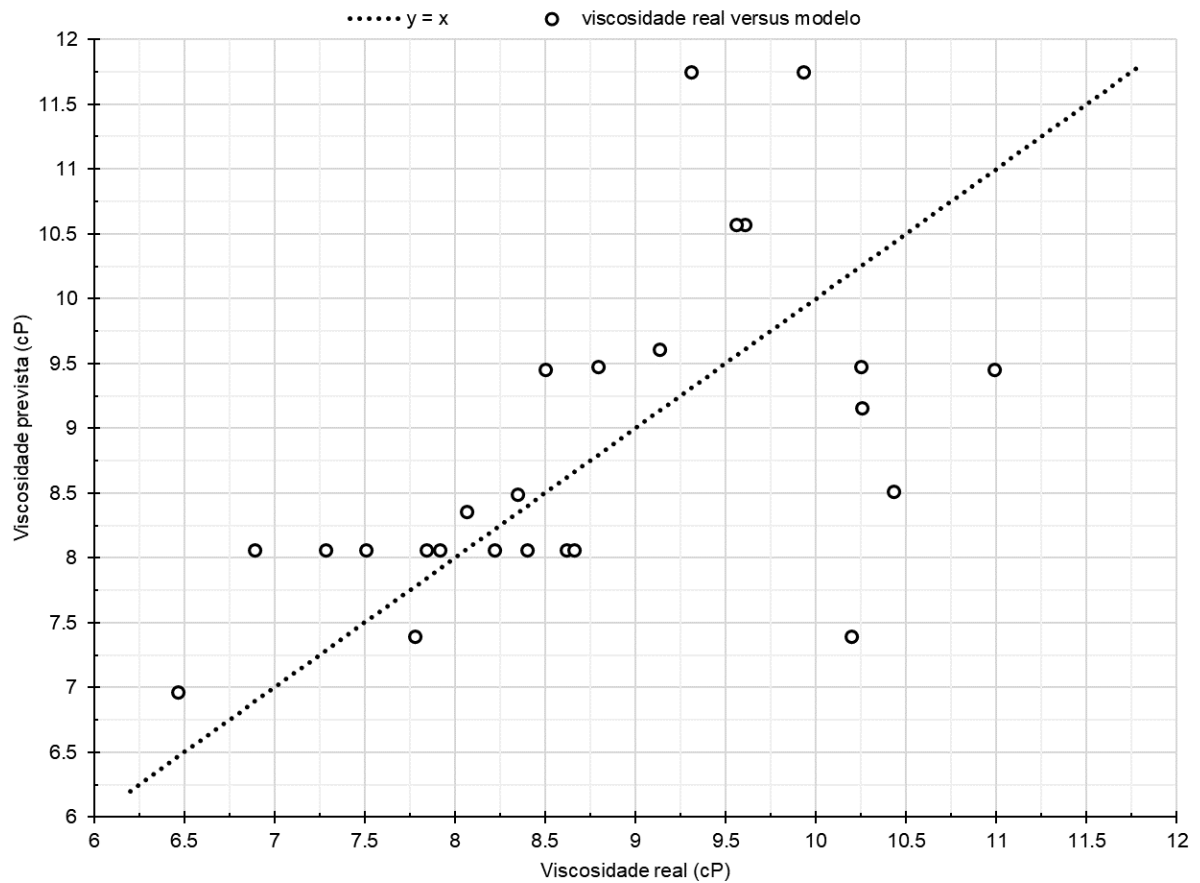
Fator	Estimativa do coeficiente	GL	Desvio Padrão	80% Intervalo de Confiança	80% Intervalo de Confiança
				Low	High
Intercepto	8.0583877	1	0.2417889	7.737358	8.379418
T	0.5495875	1	0.2196349	0.257972	0.841203
DC	0.4819406	1	0.2569768	0.140745	0.823136
P ²	0.9216267	1	0.2721971	0.560223	1.283030
TCP	-0.5587740	1	0.2569768	-0.899969	-0.217579

O novo modelo admite poucos termos e seus coeficientes R^2 -ajustado e R^2 -previsto indicam uma qualidade descritiva medíocre e pouco preditiva, além de possuírem uma diferença maior que 20% entre eles. Por outro lado, o valor-P do *Lack of Fit* indica que a falta de adequação da equação não é significativa ante os erros inerentes ao conjunto de dados e a proporção da resposta ao ruído (*Adequate Precision*) de 6.81 indica uma razão adequada da estimativa sobre o erro, possibilitando a construção de uma superfície de resposta adequada para este modelo.

Por meio dessas avaliações é possível argumentar que o maior prejuízo para as análises estatísticas surgem da qualidade certamente dúbia dos insumos utilizados na condução dos experimentos, como discutido para a equação estimadora do rendimento. O alto teor de contaminantes e o aspecto heterogêneo da soda cáustica impõem considerável incerteza sobre o valor real de hidróxido de sódio presente no meio reacional, e as impurezas presentes no ácido muriático prejudicam a qualidade da lavagem do biodiesel.

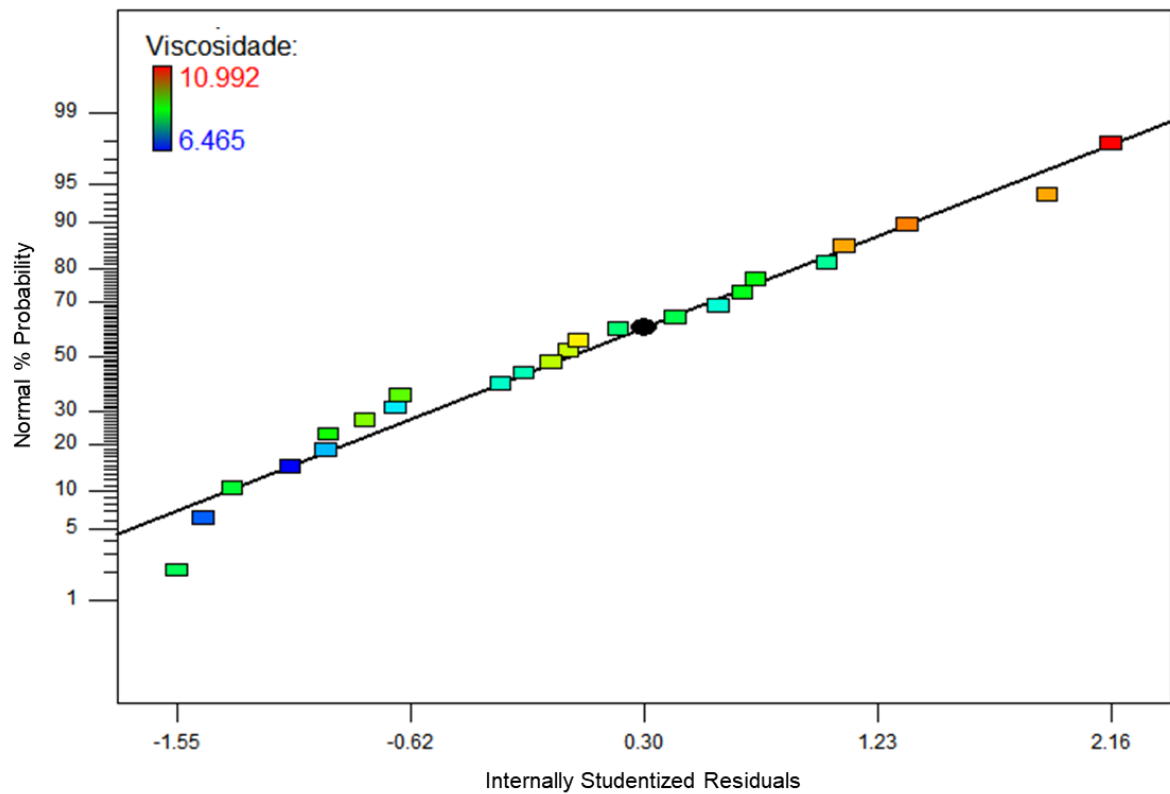
A equação descrita prevê as respostas observadas no gráfico abaixo e, para efeitos de comparação de sua performance, seus valores foram plotados em função da viscosidade observada experimentalmente para cada ponto conduzido em laboratório e seguem na figura 26.

Figura 26 – Dispersão dos pontos de viscosidade previsto pelo modelo em função da viscosidade observada



A distribuição dos pontos da viscosidade prevista em função da viscosidade real ao redor da reta $y = x$ confirmam a capacidade descritiva limitada do modelo. A verificação da distribuição dos resíduos do modelo segue no gráfico da figura 27.

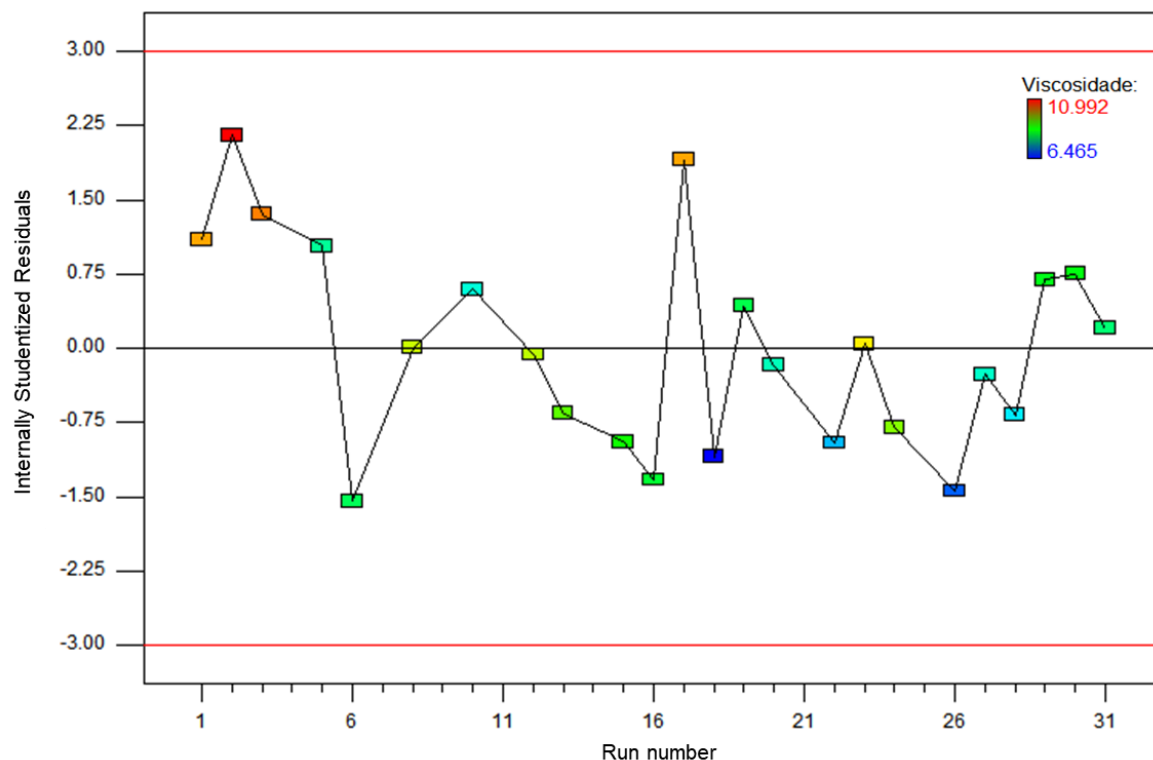
Figura 27 – Distribuição normal dos resíduos do modelo da viscosidade



O perfil da distribuição dos resíduos é condizente com a curva leptocúrtica - valores residuais muito baixos e muito altos sobre a viscosidade induziram uma distribuição de caudas pesadas, o que se reflete na não-linearidade dos resíduos às margens da sua distribuição de frequência.

A verificação de erros sistemáticos foi realizada por meio da análise dos desvios ao longo da condução dos experimentos, a qual pode ser verificada no gráfico da figura 28.

Figura 28 – Distribuição dos resíduos da viscosidade por amostra de biodiesel coletada



A ausência de tendências significativas indica que os desvios são causados de maneira aleatória.

4.5 Previsão dos pontos ótimos de transesterificação

Para determinar as condições ótimas de produção, é necessário identificar quais valores das quatro variáveis abordadas tornam o processo mais eficiente (máximo rendimento) e quais valores fornecem um biodiesel de maior qualidade (mínima viscosidade), considerando os modelos polinomiais obtidos neste trabalho. Os resultados a seguir foram calculados com o auxílio do software *Mathematica*.

4.5.1 Rendimento máximo

Como determinado anteriormente, o polinômio que representa o comportamento do rendimento em função das variáveis estudadas na forma discretizada é:

$$\begin{aligned} \text{Rendimento}(T, D, C, P) = & 1.077826 - 0.062452T + 0.105973D + 0.031490C + \\ & 0.039087P + 0.027291TD - 0.055396TC + 0.085035TP + 0.030508DC - \\ & 0.087263DP - 0.038221T^2 - 0.047388D^2 + 0.073539C^2 - 0.054538P^2 \end{aligned} \quad (4)$$

Analisando as derivadas parciais dessa função, nota-se que há apenas um ponto crítico, ou seja, que torna o vetor gradiente nulo:

$$(T, D, C, P) = (-32.6, 33.0, -18.9, -51.5) \quad (5)$$

Esse ponto está muito distante do intervalo de estudo, e implica em variáveis reais sem significado físico, como proporções mássicas negativas e temperatura muito baixa (-192°C). Essa forte divergência do modelo polinomial indica que o intervalo de estudo escolhido deve estar próximo do ponto de ótimo.

Com isto, optou-se por determinar o ponto de máximo rendimento dentro do intervalo estudado:

$$(T, D, C, P) = (-2, 2, 2, -2) \quad (6)$$

Nas variáveis originais, esse ponto corresponde a:

$$(T, D, C, P) = (37.5^\circ\text{C}, 2.5\text{h}, 7.5\%, 3 \text{ g}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{óleo}}) \quad (7)$$

O valor de rendimento ($\text{g}_{\text{biodiesel}}/\text{g}_{\text{óleo}}$) correspondente a esse ponto é:

$$\text{Rendimento}(-2; 2; 2; -2) = 1.931 \quad (8)$$

4.5.2 Viscosidade mínima

Como determinado anteriormente, o polinômio que representa o comportamento da viscosidade em função das variáveis estudadas na forma discretizada é:

$$\mu(T, C, P) = 8.06 + 0.55T + 0.48CP + 0.92C^2 - 0.55TCP \quad (9)$$

Vale ressaltar que, no modelo proposto, a viscosidade independe do tempo de batelada D. O ponto de mínima viscosidade dentro do intervalo estudado é:

$$(T, C, P) = (-2, -1.72, 2) \quad (10)$$

O valor de viscosidade em cP correspondente a esse ponto é:

$$\mu(-2, -1.72, 2) = 4.26 \text{ cP} \quad (11)$$

Como este valor de viscosidade é válido para qualquer valor de D dentro do intervalo de estudo, opta-se por escolher o valor de D que fornece o rendimento máximo. Assim, o ponto de viscosidade mínima é:

$$(T, D, C, P) = (-2, -1.85, -1.72, 2) \quad (12)$$

Nas variáveis originais, esse ponto corresponde a:

$$(T, D, C, P) = (37.5^{\circ}\text{C}, 0.575\text{h}, 1.92\%, 15 \text{ g}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{óleo}}) \quad (13)$$

4.5.3 Comparação dos pontos de ótimo

Analisando os valores de viscosidade e rendimento para os dois pontos de ótimo encontrados, tem-se o desempenho expresso na tabela 14:

Tabela 14 – Comparativo de valores para pontos de ótimo.

	Ponto				Viscosidade	Rendimento
	T	D	C	P		
Max. Rendimento	-2	2	2	-2	4,32	1,931
Min. Viscosidade	-2	-1,85	-1,72	2	4,26	0,813
Diferença	-	-	-	-	1%	137%

É possível observar que o valor de viscosidade do ponto de máximo rendimento é muito próximo da mínima viscosidade, enquanto o valor de rendimento do ponto de mínima viscosidade é menos da metade do máximo rendimento. Assim, o ponto de máximo rendimento pode ser considerado o ponto ótimo global para a produção de biodiesel.

É importante ressaltar que o ponto escolhido se encontra no limite do intervalo estudado, por isso ainda restam dúvidas quanto à representatividade do

modelo elaborado para essas condições. Numa etapa posterior do estudo, recomenda-se que o procedimento reacional seja reproduzido nas condições de ambos estes pontos ótimos, assim será possível verificar se os resultados reais refletem os gerados pelo modelo.

CONCLUSÃO

A elevada redução da viscosidade observada para todos os produtos das reações, com exceção dos pontos experimentais 21 e 25, confirmam a viabilidade de se produzir biodiesel com a utilização de óleo residual de fritura e matérias-primas de ampla disponibilidade ao público.

Os experimentos realizados permitiram a coleta de uma quantidade suficiente de respostas para a definição dos modelos preditivos e a comparação com os valores de IR e viscosidade obtidos pelo trabalho anterior (MARTINS e LIMA, 2019).

O volume de dados possibilitou a realização das análises estatísticas pertinentes, sobretudo a ANOVA, para a caracterização quantitativa e qualitativa da performance e das limitações de cada modelo para descrever o conjunto de dados experimentais e prever para novas condições.

A comparação das respostas obtidas neste trabalho com as verificadas em MARTINS e LIMA revelou inesperadamente que a qualidade do biodiesel obtido, em termos de viscosidade, foi maior com a utilização de matérias-primas comerciais do que as de alto grau de pureza. Isso pode ser atribuído a problemas de procedimento ou de medição ao trabalho anterior.

Por meio do planejamento fatorial completo, a análise dos efeitos de cada variável e interação de variáveis para as respostas estudadas identificou que a proporção mássica de etanol para óleo (P), e a interação entre temperatura, tempo de batelada e proporção etanol/óleo (TDP) são os fatores que mais exercem influência sobre o rendimento e a viscosidade.

“P” possui um efeito aditivo sobre o rendimento e subtrativo sobre a viscosidade, indicando que o uso de altas proporções de álcool sobre o óleo usado é benéfico tanto para a geração de volumes maiores de biodiesel e execução de um processo mais eficiente, como também na obtenção de um combustível de baixa viscosidade. Por outro lado, “TDP”, e em menor grau a proporção mássica de catalisador (C), possuem um efeito antagônico ao “P”, possuindo interferência subtrativa sobre o rendimento e aditiva sobre a viscosidade.

A análise do perfil de dispersão do rendimento por meio do *boxplot* verificou a influência significativa das condições experimentais diferentes sobre essa resposta, corroborando a pertinência de se obter uma equação polinomial multivariável para essa resposta. O modelo obtido pela ANOVA possui boa capacidade descritiva e preditiva ($R^2\text{-adj} = 90.00\%$ e $R^2\text{-pred} = 64.20\%$), adotando-se 80% de intervalo de confiança.

A maior limitação do modelo do rendimento vem do *Lack of Fit* que, apesar de baixo, é significativo e afeta a diferença entre $R^2\text{-adj}$ e $R^2\text{-pred}$, que está acima dos 20% usualmente aceitos para a avaliação por RSM; essa discrepância vem, em menor parte, da possibilidade de se otimizar o modelo por meio da redução do número de termos e descarte de pontos de alavancagem muito elevada, e em maior parte pela elevada variação da qualidade dos materiais utilizados em laboratório, o que traz um distúrbio não-controlável e relevante sobre os dados e que não é, a princípio, estatisticamente previsível. A incorporação de técnicas analíticas para a avaliação da qualidade do biodiesel, como cromatografia, pode trazer meios de predição do teor real de hidróxido de sódio e contaminantes no meio reacional, beneficiando o modelo do rendimento por meio do aumento de confiança do conjunto de dados.

A avaliação do índice de refração aponta uma influência praticamente desprezível da temperatura, tempo de batelada, proporção mássica de catalisador no meio reacional e proporção mássica de etanol para óleo ante o erro de medição do refratômetro de Abbé, e a ANOVA confirma tal diagnóstico com a definição de coeficientes de três a quatro ordens de grandeza menores que a média e que podem assumir valor nulo. Dessa forma, o IR é melhor representado – tanto de maneira descritiva quanto preditiva – pela média dos valores obtidos experimentalmente.

O modelo estimador obtido para a viscosidade é bastante reduzido em termos do número de parâmetros considerados, apresenta significativa dificuldade em descrever os valores experimentais e possui baixa capacidade preditiva. Detectou-se que a melhoria do $R^2\text{-ajustado}$ por meio da adição de mais termos à equação reduz ou elimina a capacidade preditiva do modelo, expressa por $R^2\text{-pred}$, e por isso

decidiu-se reduzir seu *fitting* ao conjunto de dados considerados para regressão em prol de uma melhoria, ainda que pouca, do poder de predição dessa equação.

Por fim, a avaliação dos gradientes e dos pontos de máximo e mínimo dos modelos determinados revelam que as condições experimentais (T, D, C, P) = (-2, 2, 2, -2) permitem o máximo rendimento e oferecem uma viscosidade muito próxima da mínima, definindo, portanto, um ponto de ótimo possivelmente global. Todavia, as limitações preditivas podem oferecer um desvio considerável e a condução de reações sob tais condições deve ser realizada para a verificação desses modelos.

PRÓXIMOS PASSOS E OPORTUNIDADES DE MELHORIA

Ao longo deste trabalho, percebeu-se que a maior limitação à qualidade dos dados e das medições vem do desconhecimento do teor real de hidróxido de sódio na soda cáustica comercial e dos contaminantes que nela e no ácido muriático estão presentes. Embora procedimentos de titulação da soda foram realizados para a verificação do teor de base presente, a necessidade de redução do nível de confiança dos modelos e a capacidade reduzida de previsão da viscosidade evidenciam que o conjunto de dados sofreu considerável distúrbio vindo da falta de controle de qualidade dos insumos.

A ausência de procedimentos analíticos sobre o biodiesel também se revela relevante para a qualidade das respostas. A avaliação do índice de refração e da viscosidade não permite a caracterização qualitativa e quantitativa das impurezas e do óleo não reagido presentes no biodiesel.

As limitações supracitadas indicam que há algumas oportunidades de melhoria deste trabalho, por meio da:

- caracterização físico-química da soda cáustica, com uma possibilidade de homogeneização de seu aspecto;
- caracterização físico-química do ácido muriático;
- avaliação do poder calorífico do biodiesel; e

- cromatografia, espectrofotometria UV/VIS e outras técnicas analíticas para caracterização do biodiesel.

Os próximos passos sugeridos são a repetição dos pontos experimentais cujos valores de rendimento foram máximos, e de viscosidade, mínimos, a implementação dos procedimentos de análise da qualidade dos insumos, a determinação da composição do biodiesel gerado e a condução de experimentos na condição definida pelas equações estimadoras para o maior rendimento e menor viscosidade, de forma a obter uma superfície de resposta completa e verificar a validade dos modelos aqui obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S; HUNTER, W. G. Statistics for Experimenters: design, discovery and innovation. 2nd Edition. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. TOLEDO, R.T. Fundamentals of food process engineering, Chapman & Hall, New York, 1991.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). Reciclagem de Óleo. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaId=82>. Acessado em 14 Abr. 2020.

KANITKAR, A.; BALASUBRAMANIAN, S.; LIMA, M. BOLDOR, D. A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 7896–7902. 2011.

KERSTEN, S. Mechanisms of nutritional and hormonal regulation of lipogenesis. *EMBO reports*, 2(4), 282–286. <https://doi.org/10.1093/embo-reports/kve071>. 2001.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press, Copyright 2005.

MACHADO, S.A. Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica. 2013. 135 f Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MARTINS, O. F. D. C.; LIMA, P. V. P. Produção de Biodiesel a Partir de Óleo Vegetal Residual: Otimização por Meio de Planejamento Fatorial. Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Potencial dos Recursos Energéticos no Horizonte 2050. Nota Técnica PR 04/18. Rio de Janeiro, 2018.

RIDGE, E. KUDENKO, D. Sequential Experiment Designs for Screening and Tuning Parameters of Stochastic Heuristics. Dept. of Computer Science, University of York, York YO10 5DD, Reino Unido, 2006.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.