



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FELIPE YASSUO SAVADA

**MODELO PREDITIVO PARA DETERMINAR A MASSA DE
ANTIOXIDANTE A SER ADICIONADA EM BIODIESEL
COMERCIAL**

Londrina
2021

FELIPE YASSUO SAVADA

**MODELO PREDITIVO PARA DETERMINAR A MASSA DE
ANTIOXIDANTE A SER ADICIONADA EM BIODIESEL
COMERCIAL**

Dissertação apresentada ao Departamento de
Química da Universidade Estadual de Londrina,
como requisito à obtenção do título de Mestre
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dionisio Borsato

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Savada, Felipe Yassuo.

MODELO PREDITIVO PARA DETERMINAR A MASSA DE ANTIOXIDANTE A SER ADICIONADA EM BIODIESEL COMERCIAL / Felipe Yassuo Savada. - Londrina, 2021.
58 f.

Orientador: Dionisio Borsato.

Coorientador: Karina Benassi Angilelli.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

Inclui bibliografia.

1. Biodiesel - Tese. 2. Antioxidante - Tese. 3. Regressão Múltipla - Tese. 4. Redes Neurais - Tese. I. Borsato, Dionisio. II. Benassi Angilelli, Karina. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

FELIPE YASSUO SAVADA

**MODELO PREDITIVO PARA DETERMINAR A MASSA DE
ANTIOXIDANTE A SER ADICIONADA EM BIODIESEL
COMERCIAL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Orientador. Dr. Dionisio Borsato
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Mario Henrique Montazzolli Killner
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra Sandra Regina Masetto Antunes
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG

Londrina, 19 de Agosto de 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor doutor Dionisio Borsato pela orientação e Karina Benassi Angilelli pela coorientação, ajuda e todo o apoio para a realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina pela formação.

A Universidade Estadual de Londrina pela estrutura dos laboratórios e equipamentos.

A minha família, namorada e todos os meus amigos que me ajudaram nas etapas fora da pesquisa, em especial ao meu pai que não pode estar presente para essa etapa.

Aos amigos de laboratório pela colaboração em práticas ou apenas convivência no ambiente laboratorial.

A banca avaliadora por disponibilizar tempo e auxílio para a avaliação deste trabalho.

SAVADA, Felipe Yassuo. **Modelo preditivo para determinar a massa de antioxidante a ser adicionada em biodiesel comercial**. 2021. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

Amostras de biodiesel foram submetidas a análise de estabilidade oxidativa, massa específica, ponto de fulgor, índice de acidez, teor de água, viscosidade e ponto de névoa e fluidez para avaliar o efeito desses parâmetros na quantidade de antioxidante BHA e BHT, a ser adicionada ao biodiesel, para que o valor do período de indução (PI) se apresentasse dentro das normas estabelecidas pela legislação vigente. Os resultados obtidos foram apresentados em forma de capítulos. No primeiro, propondo uma equação para cada aditivo, tendo a massa de antioxidante como termo dependente e os parâmetros de conformidade como termos independentes, obtendo assim, equações de regressão múltipla sem intercepto. As equações obtidas foram significativas em nível de 5 % e apresentaram coeficientes de determinação (R^2) igual a 0,9790 e 0,9770, comprovando a sua capacidade de predição. As massas previstas para adição mínima foram 0,59% e 0,64% para BHA, BHT respectivamente. No segundo capítulo os dados foram tabulados e apresentados ao módulo de regressão da rede neural do tipo *perceptron* de múltiplas camadas (MLP). Para o treinamento das redes foram utilizadas 200 épocas, taxa de aprendizagem de 0,05 e uma subdivisão aleatória das amostras, em três grupos: 70% para treinamento, 15% para teste e 15% para validação. A massa de BHA e de BHT foi considerada como variável dependente e os demais parâmetros como variáveis independentes. As 6 amostras de biodiesel utilizadas foram consideradas como variáveis discretas (Z). Para cada antioxidante foram treinadas 200 redes e as 6 com melhor desempenho, foram destacadas. A capacidade de previsão da rede foi analisada, e aquelas com melhor desempenho apresentaram de 4 a 11 e 9 a 19 camadas ocultas para os modelos do BHA e do BHT, respectivamente. O teste de Tukey aplicado às médias mostrou haver diferença significativa, em nível de 5 %, entre o valor da massa de BHA utilizada e o valor médio modelado para duas amostras do treinamento e nenhuma diferença no mesmo nível de significância para teste e validação. Para a massa de BHT o mesmo comportamento foi verificado. A análise sensitiva mostrou que a variável período de indução seguida de Z foram as mais importantes na construção dos modelos. Os modelos de regressão múltipla e de redes *perceptron* de múltiplas camadas se mostram úteis para prever a massa de antioxidante necessária para satisfazer os valores delimitados por lei brasileira.

Palavras-chave: biodiesel; BHA; BHT; regressão múltipla; redes neurais.

SAVADA, Felipe Yassuo. **Predictive mathematical modeling for determining the mass to be added of antioxidant in comercial biodiesel**. 2021. 68 p. Dissertation (Master's in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

Biodiesel samples were subjected to analysis of oxidative stability, density, flash point, acid value, water content, viscosity and flow and cloud point to evaluate the effect of these parameters on the amount of antioxidant BHA and BHT, to be added to biodiesel, so that the value of the induction period was within the standards approved by the current legislation. The results obtained are displayed in the form of chapters. In the first one, proposing an equation for each additive, having the antioxidant mass as the dependent term and the compliance parameters as independent terms, multiple regression equations without an intercept were obtained. The equations were significative at values lower at the 5% level and coefficients of determination (R^2) equal to 0.9790 and 0.9770 for BHA, BHT respectively, proving their predictive capacity. The predicted masses were 0,59% e 0,64% for the antioxidants BHA, BHT respectively. In the second chapter, the data obtained was tabulated and the regression module of the multilayer perceptron neural network (MLP) type was applied. For the training of the networks 200 epochs were given at learning rates of 5% a random subdivision of the networks was used, the data was split in three groups: 70% for training, 15% for testing and 15% for validation. Antioxidant mass was considered as a dependent variable and the other parameters as independent. The 6 biodiesel samples used were evaluated as discrete (Z) variables. For each antioxidant, 200 nets were trained and 6 with the best performance were highlighted. The predictive capacity of the network was analyzed, and the equations with the best performances were the ones with 4 to 11 and 9 to 19 hidden layers for the BHA and BHT models, respectively. Tukey's test used for means shows a significant difference, at a 5% level, between the BHA mass value used and the mean value modeled for only two samples in the training quota and no difference at the same level of significance for testing and validation. For BHT the same behavior was found. Sensitive analysis revealed that the discrete variable induction period (IP) followed by Z were the most important in the construction of the models. Regression models and multilayer perceptron networks showed ability to predict mass of antioxidant required to satisfy the values delimited by Brazilian law.

Key words: biodiesel; BHA; BHT; multiple regression; neural networks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura química do BHA.....	18
Figura 2 -	Estrutura química do BHT	19
Figura 3 -	Fotografia do equipamento para método Rancimat®, modelo 873	27
Figura 4 -	Período de indução descrito pela oxidação do biodiesel.....	27
Figura 5 -	Diagrama de Pareto para a equação de massa BHA.....	38
Figura 6 -	Diagrama de Pareto para a equação de massa BHT	40
Figura 7 -	Superfícies de resposta relacionando a massa de BHA e período de indução com ponto de fulgor (a), ponto de névoa (b), teor de água (c), viscosidade (d) e índice de acidez (e)	42
Figura 8 -	Superfícies de resposta relacionando a massa de BHT e período de indução com teor de água (a), ponto de fulgor (b), ponto de névoa (c), índice de acidez (d) e viscosidade (e)	45
Figura 9 -	Otimização dos parâmetros do biodiesel para o BHA	47
Figura 10 -	Otimização dos parâmetros do biodiesel para o BHT	48
Figura 11 -	Matriz de gráficos com os parâmetros obtidos com adição de BHA ao biodiesel.....	52
Figura 12 -	Matriz de gráficos com os parâmetros obtidos com adição de BHT ao biodiesel	53
Figura 13 -	Estabilização do erro e número de épocas utilizadas pela rede para BHA (a) e para o BHT (b) para treinamento e teste da rede ..	56

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Concentração de BHA (% m/m) e valores dos parâmetros físico-químicos analisados para cada amostra de biodiesel na ausência e presença do antioxidante34
- Tabela 2** - Concentração de BHT (% m/m) e valores dos parâmetros físico-químicos analisados para cada amostra de biodiesel na ausência e presença do antioxidante36
- Tabela 3** - Limites inferior e superior dos valores dos parâmetros, valor médio, desvio padrão e % (m/m) de BHA e de BHT usados pelas redes para treinamento, teste e validação55
- Tabela 4** - Concentração de BHA (% m/m), arquiteturas das melhores redes neurais, concentrações preditas, desvio padrão (StdD), estatística p do teste de Tukey (T) e do teste de Levene's (L).....59
- Tabela 5** - Concentração de BHT (% m/m), arquiteturas das melhores redes neurais, concentrações preditas, desvio padrão (StdD), estatística p do teste de Tukey (T) e do teste de Levene's (L).....60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BHA	2-terc-butil-4-hidroxianisol
BHT	di-terc-butil metil fenol
PI	Período de Indução
ME	Massa Específica
PF	Ponto de Fulgor
IA	Índice de Acidez
TA	Teor de Água
PN	Ponto de Névoa
F	Ponto de Fluidez
V	Viscosidade Cinemática
RNA	Rede Neural Artificial
MLP	Multilayer Perceptron
SOM	Self-Organizing Maps
OPEC	Organisation of the Petroleum Exporting Countries

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	BIODIESEL	15
2.2	ESTABILIDADE OXIDATIVA	16
2.3	ANTIOXIDANTES	17
2.4	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	20
2.5	REDE NEURAL ARTIFICIAL.....	21
2.6	JUSTIFICATIVA.....	22
3	OBJETIVOS	24
3.1	OBJETIVO GERAL	24
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	BIODIESEL	25
4.1.1	Obtenção das Amostras	25
4.1.2	Análise dos Parâmetros.....	25
4.1.3	Massa Específica (ME).....	25
4.1.4	Ponto de Fulgor (PF)	25
4.1.5	Índice de Acidez (IA).....	25
4.1.6	Teor de Água (TA).....	26
4.1.7	Ponto de Névoa (PN) e Ponto de Fluidez (F)	26
4.1.8	Viscosidade Cinemática (V).....	26
4.1.9	Estabilidade à Oxidação (PI)	26
4.2	ANTIOXIDANTES	28
4.3	MODELAGEM MATEMÁTICA POR REGRESSÃO MÚLTIPLA.....	28
4.4	MODELAGEM MATEMÁTICA POR REDES NEURAS ARTIFICIAIS.....	28
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO MODELO MATEMÁTICO.....	29
	CAPÍTULO 1	30
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31

	CONCLUSÕES	49
	CAPÍTULO 2	50
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
	CONCLUSÕES	61
5	CONCLUSÃO GERAL	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

A alta demanda energética e os problemas ambientais atuais mostram a necessidade de fontes de energias renováveis, que podem trazer menor impacto ao meio ambiente. O biodiesel aparece como uma das alternativas para substituir o óleo diesel, minimizando dependência de importação e uso de petróleo e reduzindo o impacto causado pela poluição dos gases produzidos na combustão como o dióxido de carbono e óxido sulfuroso (GALVAN, D. *et al.*, 2020; CHENDYNSKI, L. T. *et al.*, 2020).

O governo brasileiro, através da Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, tornou obrigatório a adição do biodiesel em diesel comum como forma de incentivo a utilização de combustíveis de fontes renováveis. A adição iniciou em 6% no ano de 2014, foi aumentado seu valor com o passar do tempo e alterações na lei base (BRASIL, 2014^a; BRASIL, 2016).

A projeção de consumo mundial de diesel pode chegar ao valor de 5,7 milhões de barris por dia em 2040, segundo a previsão da *Organisation of the Petroleum Exporting Countries* (OPEC, 2016). O modo como isso afetará o nosso país, nos próximos anos, dependerá de como a legislação irá estimar a adição de biodiesel no diesel comum. Logo, o consumo do biocombustível aumentará em conjunto com o aumento previsto pela OPEC, aumentando necessidade de pesquisas relacionadas à melhora da produção, armazenamento e transporte de biodiesel (GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M., 2018).

No Brasil, em 2018, as três matérias primas mais utilizadas para a síntese do biodiesel foram o óleo de soja (67,8%), gordura bovina (15,6 %) e gordura de porco (2,4%). A escolha está relacionada com a sua disponibilidade, preço, ao clima e a economia da região produtora (BRASIL, 2019a).

Devido à magnitude das plantações de soja em solos brasileiros, é fácil reconhecer porque é a principal matéria prima para a produção de biodiesel. O óleo de soja apresenta quantidade significativa de ácidos graxos com alto grau de insaturação, característica desfavorável do ponto de vista técnico, que são incorporadas ao biodiesel durante seu processo de síntese. Um dos métodos mais utilizados para a síntese do biodiesel é a transesterificação alcoólica com catalisador básico. A síntese ocorre a partir da reação de gorduras animais ou óleo vegetal com um álcool de cadeia curta, usualmente metanol, gerando como produto final ésteres e

o glicerol. O éster produzido caracteriza o biodiesel, necessitando assim da retirada dos subprodutos presentes no sistema reacional e o catalisador (MA, F.; HANNA, M. A., 1999).

Reações químicas indesejáveis à manutenção da qualidade do produto B100 favorecem a reação de oxidação, alteram assim a qualidade do biodiesel e suas misturas, dificultando seu armazenamento por longos períodos devido a diminuição da estabilidade oxidativa (ORIVES, J. R. *et al*, 2014a; KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R., 2018; KUMAR, N., 2017).

O uso de óleos vegetais, como o óleo de soja, pode prejudicar o setor de alimentos devido à alta demanda pela indústria que produz biodiesel. Portanto, muitas matérias-primas, incluindo qualquer óleo vegetal viável, óleo de fritura e gorduras animais, como sebo bovino, porco, e gorduras de aves, também têm sido amplamente utilizadas na produção do biodiesel (ORIVES, J. R. 2014b).

Um fator importante a ser considerado é a composição da matéria prima utilizada. O óleo de soja apresenta, em média, 84% de ácidos graxos insaturados como o ácido oleico, ácido linoleico e linolênico. Com a variação de matéria prima utilizada na síntese, mudam-se as características apresentadas pelo produto e a estabilidade à oxidação é um dos parâmetros a serem respeitados para a comercialização do biodiesel. A reação de oxidação, que ocorre nos carbonos insaturados dos ésteres, produz radicais livres e subprodutos que alteram as suas características físico químicas e está relacionada com a composição dos ésteres do biodiesel (DE ALMEIDA, V. F. *et al.*, 2015). Mantovani *et al.* (2018) em seu estudo avaliou e comprovou, usando a técnica de ressonância paramagnética por spin trapping, a produção de radicais livres em amostras de biodiesel ao longo de seu armazenamento provenientes das reações ocorridas nas insaturações dos ésteres.

A reação de oxidação do biodiesel pode ser acelerada pela exposição à luz, calor, presença de íons diluídos ou até contato com os metais dos tanques ou recipientes de armazenamento. A contaminação do biodiesel por íons metálicos foi estudada por Chendynski *et al.* (2019) que avaliou a degradação causada por ligas comumente utilizadas nesses recipientes como o aço prata, aço carbono e cobre. Spacino *et al.*, (2020a; 2020b) estudaram o efeito dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} e Co^{2+} , como catalisadores da reação de oxidação do biodiesel.

De modo a evitar a alteração das características do biodiesel, ocasionada pela reação de oxidação, são adicionadas moléculas antioxidantes

capazes de reagir com os radicais livres formados retardando ou inibindo a reação de oxidação (CHENDYNSKI *et al.*, 2020). Dentre os antioxidantes mais utilizados em biodiesel temos o butilhidroanisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT) e o tercbutilhidroquinona (TBHQ) (MAIA, E. C. R. *et al.*, 2011; BORSATO, D. *et al.*, 2010).

Como os ésteres que compõem o biodiesel são susceptíveis ao processo de oxidação e, as normas vigentes estabelecem a obrigatoriedade da adição de antioxidante ao biodiesel, vários autores tem utilizado em seus trabalhos de pesquisa, a adição dos antioxidantes BHA e BHT em biodiesel. Silva e colaboradores (2018) adicionaram ao biodiesel, isoladamente e em misturas, os antioxidantes BHA, BHT e TBHQ. O período de indução (PI), valor que determina a estabilidade à oxidação, e o fator de proteção relativo foram avaliados pelo método acelerado Rancimat[®] nas temperaturas de 110, 115, 120 e 125 °C. Os resultados obtidos mostraram que o BHA e BHT, atenderam ao parâmetro de estabilidade oxidativa mínima, a 110 °C, estabelecido, na época, pela Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP).

Buosi *et al.* (2016), aplicaram o BHA e o BHT em biodiesel de óleo de soja fazendo uma comparação entre antioxidantes sintéticos e extratos naturais. Os valores obtidos, para o período de indução, no ensaio Rancimat a 110 °C, foram maiores que os estabelecidos pela legislação brasileira e européia. Maia, E.C.R. *et al.* (2011) estudaram o efeito do BHA e BHT na constante de velocidade e na energia de ativação da reação de oxidação do biodiesel.

A determinação de parâmetros físico químicos do biodiesel, como estabilidade oxidativa, ponto de fulgor (PF), viscosidade (V), massa específica (ME), dentre outros, são obrigatórios para a comercialização do biocombustível. O conhecimento dos dados físico químicos do biodiesel possibilita estabelecer modelos matemáticos preditivos que permitem avaliar o efeito dos parâmetros, e estimar a massa de antioxidante a ser adicionada ao biodiesel e, com isso, atender a Resolução nº 798 da ANP que dispõe sobre a obrigatoriedade de adição de antioxidante em biodiesel (KRISNANGKURA, K.; YIMSUWAN, T.; PAIRINTRA, R., 2006; PHAM, M. T. *et al.*, 2018; BRASIL, 2019b; ALVISO, D.; ARTANA, G.; DURIEZ, T.; 2020; MAIRIZAL, A. Q. *et al.*, 2020).

As Redes Neurais Artificiais (RNAs) são ferramentas de estudo comumente utilizadas na modelagem e classificação de amostras (Bona *et al.* 2012). Existem diversos tipos de redes neurais, e as mais utilizadas no processamento de

dados são as redes de base radial, *perceptron* de múltiplas camadas e os mapas auto organizáveis (HAYKIN, S., 2001; BISHOP, C. M., 2007).

Dentre as citadas, a rede *perceptron* de múltiplas camadas, ou *multilayer perceptron* (MLP) tem como principal utilização a modelagem e classificação de padrões. A forma de operação dessa rede se dá a partir de uma camada inicial, de entrada, com um neurônio para cada variável utilizada. Uma ou mais camadas intermediárias, formando fronteiras de decisão variando em quantidade de neurônios, e uma camada de saída que depende de quantos parâmetros serão classificados e como serão representados (BORSATO *et al.*, 2011).

O objetivo desta pesquisa foi obter equações matemáticas com capacidade preditiva a partir de regressão múltipla e redes neurais do tipo *perceptron* de múltiplas camadas para estimar a massa de BHA e BHT que deve ser adicionada ao biodiesel para que possa atender, pelo menos, o período de indução mínimo estabelecido pela legislação vigente.

Esta dissertação está sendo apresentada em forma de artigos científicos designados como capítulos. O Capítulo 1 teve como objetivo, a partir de regressão múltipla, obter equações matemáticas preditivas que podem estimar a massa de antioxidante a ser adicionada em amostras de biodiesel comercial, para atingir período de indução que atenda a legislação vigente.

O Capítulo 2 teve como objetivo aplicar as redes neurais do tipo *perceptron* de múltiplas camadas (MLP) na modelagem da variável dependente massa de BHA e BHT que deve ser adicionada ao biodiesel para que ele atinja um determinado valor do período de indução.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

O uso de óleos vegetais para combustão em motores é conhecido desde 1893, demonstrado pelo estudo de Rudolf Christian Karl Diesel (1858-1913). Apesar de renovável, o óleo vegetal apresenta características que podem ser prejudiciais ao motor de combustão interna. HUMELNICU (2019) demonstrou que dependendo da sua origem o coeficiente de fricção pode ser muito elevado ou muito baixo, podendo assim causar danos às peças por problemas no sistema de injeção do motor, necessitando assim de uma mistura com diesel comum ou sua utilização alternativa em forma de biodiesel.

Para contornar essas características indesejadas, produz-se o biodiesel a partir de óleos e gorduras. A transesterificação dos triglicerídeos presentes nos óleos e gorduras, com álcool de cadeia curta, produz metil ésteres e o glicerol que é um subproduto dessa reação com potencial de comercialização. Essa reação se dá em três passos no sistema com a formação de intermediários de monoglicerídeos e diglicerídeos derivados da cadeia carbônica (GALVAN, D. *et al.*, 2020).

De modo a fomentar o consumo, produção e pesquisa sobre o biodiesel, o governo brasileiro decretou a adição obrigatória do mesmo em diesel comum, com a adição iniciando na porcentagem de 6% a partir de 2014, aumentando seu valor com o passar do tempo. Tal iniciativa foi implementada pois não haviam mudanças impactantes no rendimento de motores de combustão interna que usavam essa mistura (BRASIL, 2014a; BRASIL, 2016).

Raman e colaboradores demonstraram os efeitos de substituição do diesel comum pelo biodiesel em valores partindo de 25% até volume total. Foi constatado que as perdas de eficiência térmica se mostraram pequenas o suficiente para que não fosse danosa ao motor, houve também mudanças na temperatura de exaustão, consumo de combustível, pressão interna de cilindro de combustão e emissões de gases sendo alteradas pela adição do biodiesel. Apesar das alterações, ainda há a possibilidade de substituição pela alternativa renovável (RAMAN, L. A. *et al.*, 2019).

Segundo relatório do Ministério de Minas e Energia do Brasil, a produção de biodiesel alcançou o valor de 5,4 milhões de m³ em todo o País em 2018,

produção aproximadamente 25% maior do que no ano anterior, reflexo da atualização da legislação. A maior produtora no país foi a região centro oeste com 2,215 milhões de m³, porém, o estado de maior produção nacional não está nessa região. O Rio Grande do Sul lidera a produção de B100 por estado com 1,5 milhão de m³ produzidos no ano, correspondente a 27,7% da produção nacional (BRASIL, 2018).

A origem natural da matéria prima para a produção do B100 acaba por fazer com que o produto final também tenha algumas de suas características indesejadas, a capacidade de auto oxidação de suas cadeias de ésteres é a principal característica a ser levada em consideração ao comparar com o diesel de fonte petrolífera. As insaturações nas cadeias dos triglicerídeos que são carregadas para os ésteres do biodiesel vem dos ácidos oleico, ácido linoleico e linolênico que apresentam sítios ativos para a auto oxidação (ISSARIYAKUL, T; DALAI, A. K., 2014).

2.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Um fator importante para se considerar para a utilização do biodiesel, é sua estabilidade oxidativa. No processo da reação de transesterificação são transferidas para o produto final, características da matéria prima utilizada para a produção do biodiesel, uma delas é a capacidade de auto oxidação dos óleos e gorduras utilizados. A medição da estabilidade à oxidação do biodiesel então é importante para que se tenha conhecimento das reações de oxidação e assim evitar com que se percam as qualidades do biodiesel. Diversos métodos são utilizados para monitorar a oxidação, alguns analisam os produtos de oxidação outros a presença de componentes que podem ser oxidados. Há também métodos que quantificam produtos a partir da reação acelerada de oxidação de uma amostra do biodiesel e assim podendo avaliar a resistência à reação (PULLEN, J.; SAEED, K., 2012).

A reação de oxidação pode ser acelerada pela exposição à luz, presença de íons diluídos ou até contato com íons metálicos dos recipientes de armazenamento. A contaminação do biodiesel por íons metálicos provenientes do armazenamento foi estudada por Chendynski *et al.* (2019) que avaliou a degradação causada por ligas comumente utilizadas nesses recipientes como o aço polido, aço carbono e cobre. O estudo comprovou que a ação dos íons cobre causaram maior degradação dos ésteres do biodiesel.

Outro estudo avaliou a dissolução de íons metálicos em biodiesel a

partir de sua corrosividade em alguns tipos de aço, caracterizando essa ação em diferentes materiais. O estudo de Alves, (2019) também observou a redução de período de indução devido a presença das partículas metálicas agora dissolvidas no biodiesel após a dispersão do material que sofreu corrosão.

Um dos passos da reação de oxidação do biodiesel é a produção de radicais livres, sua produção foi comprovada por técnica de ressonância paramagnética que avaliou o processo em amostras de biodiesel comercial, notou-se um maior tempo até a produção de radicais livres em biodiesel de maior período de indução. O estudo avaliou essa produção a partir da técnica de spin trapping e foi possível correlacionar as etapas de reação com os dados obtidos (MANTOVANI, A. C. G. *et al.*, 2018).

Apenas pela escolha da matéria prima dos óleos utilizados é difícil alcançar ou superar o período de indução (PI) de 8 horas, valor mínimo estabelecido pela legislação europeia, que segue a norma EN14214 (2020). Devido as características da maior parte das culturas utilizadas é necessário então aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel pela adição de antioxidantes, que diminuem a velocidade de reação de auto oxidação do biocombustível (TANG, H. *et al.*, 2008a).

Outro estudo do processo da reação de auto oxidação foi feito utilizando o método de PetroOxy. Considerado mais rápido na obtenção de resultados, é uma opção ao método Rancimat[®]. Além da obtenção dos dados por esse método, houve também a tentativa de correlacionar com a metodologia Rancimat[®]. Isso foi feito para que assim fossem analisados os parâmetros de ambos os tipos de ensaios de modo a gerar um entendimento melhor do processo de oxidação do biodiesel. Entretanto, não houve uma boa correlação entre os modelos gerados e assim impossibilitou a utilização dessas correlações para entender o processo de oxidação do biodiesel (BOTELLA, L. *et al.*, 2014).

2.3 ANTIOXIDANTES

Compostos denominados antioxidantes são componentes que podem atuar de forma a inibir ou reduzir a ocorrência de reações de oxidação em soluções. Isso ocorre com a atuação nas etapas de iniciação ou propagação da reação em cadeia de oxidação do biodiesel. Podem ser classificados como naturais ou sintéticos dependendo de sua origem. Esses compostos podem atuar como antioxidantes

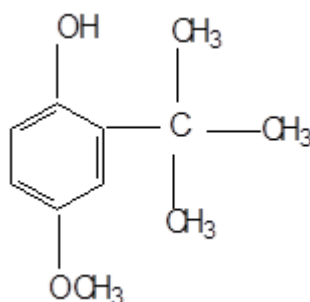
primários, inibindo a formação de radicais livres, ou secundários como quelante de íons metálicos, removedor de oxigênio ou de forma sinérgica, dependendo da forma de sua atuação na reação de oxidação (CHENDYNSKI, L. T. *et al.*, 2020).

Antioxidantes sintéticos são comumente utilizados em diversas áreas de consumo, já foram feitos estudos comparando a proteção oferecida por esses compostos de modo a respeitar legislação tanto no Brasil quanto normas europeias, alguns desses estudos realizaram até misturas para avaliar comportamentos sinérgicos entre os compostos. A tentativa foi para avaliar se a mistura entre antioxidantes comerciais poderia gerar uma adição menor total necessária de modo a justificar a utilização de compostos diferentes (TANG, H. *et al.*, 2008b).

A busca por possíveis substituições dos compostos sintéticos têm tomado a frente na área de pesquisa sobre biodiesel, porém, sua utilização se dá em situações muito específicas, visto que a atividade antioxidante é afetada pela composição do solvente (RODRIGUES, J. S. *et al.*, 2020).

O butil hidroxianisol (BHA) é uma mistura de dois isômeros, 3-terc-butil-4-hidroxianisol e 2-terc-butil-4-hidroxianisol, com o componente comercial, abrangendo um mínimo de 90% do isômero 3-BHA terciário (AURAND, L. W.; BOONE, N. H.; GIDDINGS, G. G., 1977).

Figura 1 - Estrutura química do BHA



Fonte: O próprio autor.

É bastante utilizado pela sua resistência a altas temperaturas no processamento e por ser insolúvel em água e solúvel no biodiesel (GAVA, A. J., 1977).

O BHA é normalmente comercializado em combinação com outros antioxidantes e/ou sinergistas e o solvente frequentemente empregado é o propileno glicol. O BHA deve ser protegido da luz, aconselhando-se o armazenamento em recipientes fechados (ANTUNES, A. J.; CANHOS, V. P., 1984). A ação antioxidante

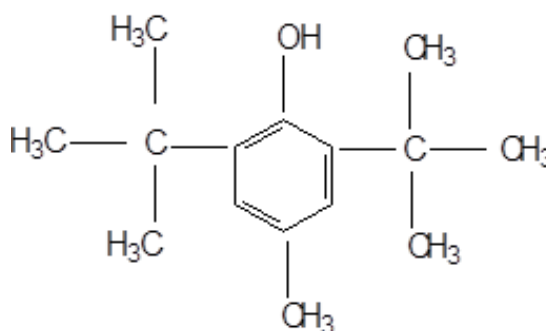
do 3-BHA é mais acentuada do que a do isômero 2, existindo, porém, evidências de sinergismo quando os isômeros são usados em conjunto. Assim, misturas que contêm uma alta proporção de 3-BHA são praticamente tão efetivas quanto seria o 3-BHA puro.

Em produtos panificáveis (confeitaria, etc.) a aplicação do BHA é bastante indicada pelo fato de resistir bem às eventuais condições de panificação (cozimento em forno) e de fritura. Outra vantagem é a sua estabilidade em valores de pH acima de 7,0 (ANTUNES, A. J.; CANHOS, V. P., 1984).

As gorduras animais são em geral, eficientemente protegidas pela aplicação de combinações de antioxidantes que empregam BHA. Algumas vezes estas formulações podem conter ainda um sequestrante como o ácido cítrico ou EDTA (ANTUNES, A. J.; CANHOS, V. P., 1984).

O butil hidroxitolueno (BHT), primeiramente foi usado em aplicações não comestíveis (OHLSON, R, 1973). Foi originalmente desenvolvido para proteger produtos de petróleo da oxidação (RITACO, M.; DI LUCIANO, V., 1977), e passou a ser usado, em 1954, nos Estados Unidos em óleos comestíveis (GUNSTONE, F. D.; NORRIS, F. A., 1983). É um dos antioxidantes predominantes na indústria e é disponível comercialmente como substância pura, ou em mistura com outros antioxidantes com ou sem sinergistas (OHLSON, R., 1973).

Figura 2 - Estrutura química do BHT



Fonte: O próprio autor.

Em gorduras isoladas o BHT é menos efetivo do que os galatos, mas por outro lado, é pouco melhor do que o BHA, muito embora as atividades relativas do BHT e BHA variam amplamente. Até concentrações de 0,01% o BHT não acarreta nenhum tipo de odor, gosto ou desenvolvimento de cor, quando adicionado às

gorduras. As concentrações a partir de 0,02% um odor fenólico é detectável. De um modo geral, aplicam-se aqui as mesmas considerações feitas para o BHA (ANTUNES, A. J.; CANHOS, V. P., 1984).

Buosi *et al.* (2016), aplicaram o BHA e o BHT em biodiesel de óleo de soja fazendo uma comparação entre antioxidantes sintéticos e naturais e os valores obtidos, para o período de indução, no ensaio Rancimat a 110 °C, foram maiores que os estabelecidos pela ANP e a norma européia. Maia *et al.* (2011) estudaram o efeito do BHA e BHT na constante de velocidade e na energia de ativação da reação de oxidação do biodiesel.

2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem de dados experimentais é importante pois possibilita a estimativa de parâmetros a partir do estabelecimento de uma equação matemática modelada a partir de um grupo de dados prévio. As equações podem descrever modelos para essas previsões de modo a comprovar a correlação da equação matemática com dados experimentais, podendo ser utilizadas para prever valores da variável dependente da equação a partir dos valores dos parâmetros independentes (MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G., 2012.).

O conhecimento de como as características da matéria prima afetam parâmetros como viscosidade e massa específica é necessário para melhorar a qualidade do biocombustível. Porém, diversos modelos demonstram imprecisão em algumas situações, como o estudo de Krisnangkura (2006), que não pôde relacionar valores com o modelo gerado quando o biodiesel é utilizado em baixas temperaturas.

O B100 teve já teve modelada a viscosidade e massa específica em mistura com diesel comum. O aumento desses dois parâmetros é esperado na mistura devido ao valor de massa molecular maior do biodiesel do que no diesel. Pham e colaboradores (2018), descreveram que para essa mistura a massa específica e viscosidade cinemática apresentaram uma relação inversa com a temperatura e ao se misturar diesel comum com biodiesel, ambos os parâmetros da mistura aumentam com o aumento da fração do biocombustível. As equações deste trabalho tiveram coeficientes de determinação altos, comprovando assim a relação entre os valores experimentais obtidos e o modelo e também uma possível previsão de viscosidade e massa específica de possíveis misturas.

ALVISO e colaboradores (2020) obtiveram regressões matemáticas utilizando o algoritmo genético com o intuito de prever parâmetros físico-químicos comumente analisados no controle de qualidade. De modo a conseguir as melhores respostas, utilizaram-se de 7 parâmetros físico químicos analisados das amostras de biodiesel construindo uma equação para cada um deles separadamente. A escolha do melhor modelo de regressão se deu pelo melhor valor de correlação para os dados. A modelagem utilizou-se de equações cúbicas e quadráticas, porém, a regressão linear foi a que se apresentou mais significativa. Uma vantagem do método linear é a correlação entre os parâmetros da equação, facilmente observada para assim ser estudado, sendo uma resposta direta entre as composições de parcela de insaturação, variando a partir da matéria prima utilizada para a síntese do biodiesel. Demonstra-se assim outro exemplo no qual é possível prever valores de parâmetros do biodiesel a partir de outras características.

Em outro estudo, a partir da utilização de dezessete misturas de sete óleos utilizados para a síntese do biodiesel, houve a modelagem para prever parâmetros de conformidade. Encontrou-se boas relações do modelo com os valores práticos obtidos para quase todas as variáveis. O modelo foi pior para a predição dos parâmetros de ponto de fulgor e estabilidade oxidativa do biodiesel, mostrando uma boa relação com os outros parâmetros avaliados no estudo (MAIRIZAL, A. Q. *et al.*, 2020).

2.5 REDE NEURAL ARTIFICIAL

A rede neural artificial do tipo *perceptron* de múltiplas camadas é uma ferramenta amplamente utilizada para modelagem e classificação de padrões. A arquitetura deste tipo de rede consiste em uma camada de entrada com um neurônio para cada variável utilizada, uma ou mais camadas intermediárias, formando fronteiras de decisão com uma quantidade de neurônios a serem definidos, e uma camada de saída que depende de quantos parâmetros serão classificados e como serão representados (BORSATO *et al.*, 2011).

Segundo Bona *et al.* (2012), a Rede Neural Artificial (RNAs) é uma das ferramentas de estudo que tem ganhado grande importância e tem obtido sucesso na modelagem de classificação de amostras. Existem vários tipos de redes neurais como *Multilayer Perceptron* (MLP), redes de base radial, *Self-Organizing Maps* (SOM)

entre outras (HAYKIN, S., 2001; BISHOP, C. M., 2007).

As RNAs reproduzem as operações lógicas que o cérebro realiza em várias tarefas. Nas últimas décadas, essa ferramenta se destacou no reconhecimento e a classificação de padrões (BORSATO, D. *et al.*, 2009; NOBREGA, M. M.; BONA, E.; YAMASHITA, F., 2013; LINK, J. V. *et al.*, 2014). Além disso, pode ser aplicado em várias áreas, como saúde (READ, S. J. *et al.*, 2010; KARELINA, K. *et al.*, 2015.), alimentos (DEBSKA, B.; GUZOWSKA-ŚWIDER, B., 2011) e engenharia (HAYKIN, S., 2001; VUKOVIĆ, N.; MILJKOVIĆ, Z., 2015; KOSIC, D., 2015).

O treinamento supervisionado é realizado por meio de algoritmo de retropropagação baseado no aprendizado por correção de erros (HAYKIN, S., 2001; BISHOP, C. M., 2007). Basicamente, ocorre quando o conjunto de pares denominado entrada e saída realizam duas etapas entre as diferentes camadas da rede: uma etapa para frente denominada propagação e uma para trás, denominada retropropagação. Especificamente, a resposta real da rede é subtraída da resposta esperada para produzir um sinal de erro. O sinal de erro é retropropagado pela rede, ajustando os pesos sinápticos para que a resposta da rede se mova para mais perto da resposta esperada, por minimização do erro (BISHOP, C. M., 2007). Quando a resposta não corresponde ao esperado pela rede, o procedimento é repetido várias vezes até que o conjunto de entrada-saída atinja maior precisão (HAYKIN, S., 2001; BORSATO, D. *et al.*, 2009).

2.6 JUSTIFICATIVA

A resolução ANP nº 798/2019, de 1º de agosto de 2019 (BRASIL, 2019b), além da alteração do valor da estabilidade à oxidação para 12 horas determina também, em seu artigo 1º, a obrigatoriedade da aditivação do biodiesel com antioxidantes pelos produtores, independente da matéria-prima utilizada na fabricação desse biocombustível, e o encaminhamento de comunicação formal para a agência reguladora quanto ao tipo, dosagem, quantidade de aditivo utilizado e adquirido, e quando ocorrerem mudanças nas condições de aditivação (BRASIL, 2019b).

Portanto, estabelecer modelos matemáticos preditivos, que utilizam como variáveis independentes os parâmetros físico-químicos normalmente analisados nas indústrias produtoras, será de grande utilidade para avaliar a quantidade de antioxidante BHA ou BHT que deve ser adicionado ao biodiesel, para

que ele atinja, pelo menos, o valor mínimo estabelecido pela agência reguladora, antes de sua comercialização pelos produtores. Além disso, possibilita diminuir possíveis excessos na utilização do aditivo e, assim, reduzir o custo de produção do biodiesel.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi realizar a modelagem matemática da massa de BHA e de BHT utilizando regressão múltipla e redes neurais artificiais do tipo *perceptron* de múltiplas camadas e assim prever a quantidade de antioxidante a ser adicionada em amostra de biodiesel para atingir valores definidos pela ANP.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os parâmetros físico-químicos do Biodiesel B100 comercial.
- Determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel comercial pelo método Rancimat[®] sem e com antioxidantes sintéticos.
- Obter modelos matemáticos a partir dos parâmetros de conformidade, para determinar massa de antioxidante a ser adicionada ao biodiesel.
- Aplicar as redes neurais de tipo *perceptron* de múltiplas camadas para obter equações preditivas de massa de antioxidante a ser adicionada, a partir dos parâmetros físico químicos, em amostras comerciais de biodiesel.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 BIODIESEL

4.1.1 Obtenção das Amostras

As amostras de biodiesel foram fornecidas pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

4.1.2 Análise dos Parâmetros

Os parâmetros de conformidade requeridos por lei foram analisados no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis e seguiram as metodologias internacionais de análise.

4.1.3 Massa Específica (ME)

A determinação da massa específica (ME) para as amostras de biodiesel B100 ocorreu de acordo com a norma ASTM D4052 para todas as amostras antes da adição de antioxidante (ASTM, 2018).

4.1.4 Ponto de Fulgor (PF)

Os ensaios de determinação de ponto de fulgor foram feitos seguindo a metodologia ASTM D93, obtenção de ponto de fulgor (PF) em aquecimento de copo fechado (ASTM, 2002).

4.1.5 Índice de Acidez (IA)

A determinação de índice de acidez (IA) foi feita seguindo os valores determinados pela norma ASTM D664, pela titulação de amostras de biodiesel, que é um método equivalente a obtenção por método de potenciômetro (ASTM, 2011).

4.1.6 Teor de Água (TA)

Os valores de teor de água (TA) presente nas amostras de biodiesel foram determinados de acordo com a norma ASTM D 6304, utilizando-se do coulômetro de marca Metrohm (ASTM, 2016).

4.1.7 Ponto de Névoa (PN) e Ponto de Fluidez (F)

Para os ensaios de Ponto de Névoa (PN) e Fluidez (F), foi seguida a metodologia ASTM D 2500 com termômetros que eram próprios para análise nas temperaturas negativas de trabalho (ASTM, 2002).

4.1.8 Viscosidade Cinemática (V)

O parâmetro de viscosidade (V) foi determinado a partir da metodologia ASTM D445 na temperatura de 40°C. Foi utilizado o termostato de marca Julabo em banho térmico utilizando viscosímetro Cannon Fenske de marca Cannon (ASTM, 2006).

4.1.9 Estabilidade à Oxidação (PI)

O ensaio para determinação da estabilidade oxidativa a 110° C foi realizado pela norma EN 14112 (2020) no método Rancimat[®] de modelo de equipamento 873, que obtém o valor de período de indução (PI) que é relacionado ao tempo que a amostra resiste à oxidação. Ar é injetado em 3g de amostra de biodiesel comercial no qual os produtos voláteis são coletados em água ultra pura que tem aferida sua condutividade elétrica. A determinação dos dados e descrição do gráfico é feito em computador acoplado ao equipamento. Foi feita apenas uma replicata para cada amostra contendo antioxidante devido o tempo excessivo para o ensaio, apenas com o controle sendo feito em triplicata. A Figura 3 apresenta a montagem do equipamento que deve ser acoplado com um computador para que sejam descritos os gráficos da análise (EN 14112, 2020).

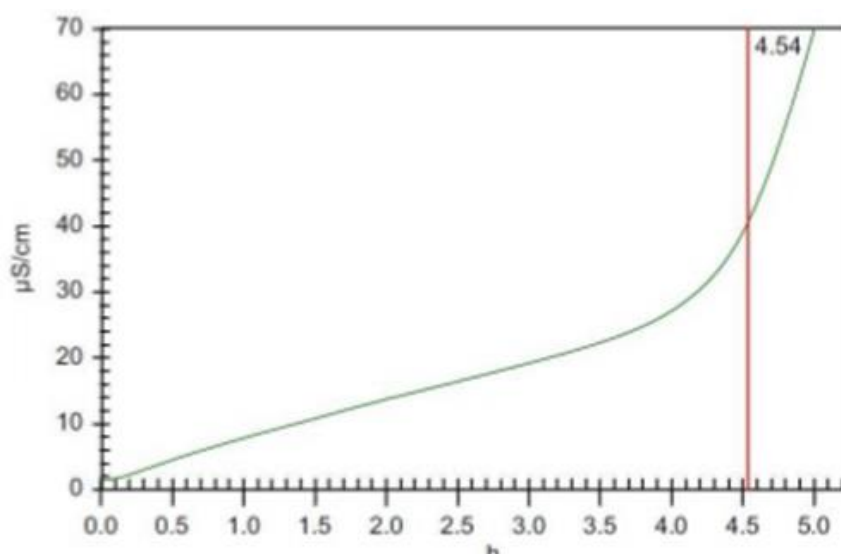
Figura 3 - Fotografia do equipamento para método Rancimat®, modelo 873



Fonte: Metrohm®

Obtendo um gráfico similar (Figura 4), no eixo das abscissas se encontra o valor em horas do tempo do ensaio, com a condutividade sendo medida no eixo das ordenadas. O ensaio determina o período de indução quando o software descreve o crescimento exponencial da reação, caracterizando a reação em cadeia na mistura.

Figura 4 - Período de indução descrito pela oxidação do biodiesel.



Fonte: O próprio autor.

4.2 ANTIOXIDANTES

Foram utilizados os antioxidantes butil-hidroxianisol (BHA) de marca Sigma-Aldrich com pureza de 99,0% e o butil-hidroxitolueno (BHT) Sigma-Aldrich, de 99% de pureza.

Todas as pesagens de massa dos antioxidantes foram realizadas em balança analítica e, suas adições em biodiesel foram feitas em porcentagem em massa de antioxidante a partir da massa de amostra (m/m).

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA POR REGRESSÃO MÚLTIPLA

A partir dos parâmetros das amostras de biodiesel, foi utilizado o software STATISTICA v.13.1 (2018) para a modelagem matemática das equações para cada um dos antioxidantes. Na modelagem, as variáveis utilizadas foram: período de indução (PI), massa específica (ME), ponto de fulgor (PF), índice de acidez (IA), teor de água (TA), viscosidade (V), ponto de névoa (PN) e ponto de fluidez (F).

4.4 MODELAGEM MATEMÁTICA POR REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS

Para análise do comportamento dos antioxidantes BHA e BHT e a influência dos parâmetros período de indução (PI), massa específica (ME), ponto de fulgor (PF), índice de acidez (IA), teor de água (TA), viscosidade (V), ponto de névoa (PN) e ponto de fluidez (F) foi utilizada a rede *perceptron* de múltiplas camadas (MLP) do módulo de redes neurais artificiais do software Statistica v.13.1 (2018). Como variável contínua alvo foi selecionada a porcentagem em massa (m/m) dos antioxidantes BHA e BHT, os parâmetros de conformidade como variável dependente e como variável categórica (Z) as amostras de biodiesel.

Os algoritmos utilizados para a ativação da camada oculta e para ativação da saída foram selecionados pelo aplicativo dentre aqueles que compõem a sua biblioteca para o módulo utilizado, isto é, identidade, logística (sigmoide logística), tangente hiperbólica e exponencial.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO MODELO MATEMÁTICO

Os coeficientes de determinação (R^2), significância da equação e dos parâmetros, o valor de participação de cada variável nos modelos, desvio padrão, erro padrão, teste de Tukey e de Levene's foram determinados utilizando o software STATISTICA v.13.1 (2018).

CAPÍTULO 1

Modelo preditivo para determinar a massa de antioxidante a ser adicionada em biodiesel comercial: aplicação de equação de regressão múltipla.

O biodiesel é um biocombustível obtido da reação de transesterificação, sendo uma opção para substituição de combustíveis fósseis principalmente o diesel, devido as suas características físico-químicas similares. Neste trabalho foi feita a modelagem matemática para a predição da massa de antioxidante a ser adicionada a amostras de biodiesel de modo a obter estabilidade oxidativa mínima prevista pela legislação. Foi proposta uma equação para cada aditivo, tendo a massa desses antioxidantes como termos dependentes e os parâmetros de conformidade como termos independentes, obtendo assim, equações de regressão múltipla sem intercepto. Utilizando-se do BHA e BHT, antioxidantes já comumente utilizados nessa aplicação, que apresentam apenas um grupo hidroxílico em suas moléculas. A modelagem descreveu que a adição mínima de foi de 0,59% e 0,64%, para o BHA e BHT respectivamente. As equações obtidas foram significativas em nível de 5% e apresentaram coeficientes de determinação (R^2) igual a 0,9790 e 0,9770 para BHA, BHT respectivamente, comprovando a sua capacidade de predição, mostrando que elas podem ser utilizadas para estimar a massa de antioxidante a ser adicionada em amostras de biodiesel para que ele atenda as normas vigentes no que se refere ao período de indução.

Palavras-chave: Compostos Fenólicos, Modelagem Matemática, Biocombustível, BHA, BHT.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram disponibilizadas seis amostras de biodiesel B100, pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis. Os valores dos parâmetros de conformidade, estabelecidos pela normativa da ANP nº45 de 2014 (BRASIL, 2014b; BRASIL, 2019b): período de indução com mínimo de 12 horas, massa específica variando de 850 Kg m^{-3} a 900 Kg m^{-3} , ponto de fulgor com valor mínimo $100 \text{ }^\circ\text{C}$, índice de acidez com máximo de $0,5 \text{ mg de KOH g}^{-1}$ de biodiesel, teor de água com máximo de $350 \text{ mg de água Kg}^{-1}$ de amostra, viscosidade variando de $3,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $6,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e ponto de névoa e de fluidez em $^\circ\text{C}$ (não são definidos valores mínimos para esses parâmetros na legislação brasileira).

Os valores obtidos para a massa específica variaram entre 879 a $881,7 \text{ Kg m}^{-3}$ de biodiesel. Esses valores se apresentaram dentro dos limites determinados pela normativa da ANP. A composição da matéria prima tem efeito direto no valor de massa específica, pois quanto maior o comprimento da cadeia carbônica menor será a densidade, no entanto, este valor aumentará com o aumento do grau de insaturação. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (MISHRA, S.; BUKKARAPU, K. R.; KRISHNASAMY, A., 2021).

Para o ponto de fulgor, os valores se apresentaram todos acima de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, limite inferior descrito pela resolução ANP (BRASIL, 2014b). Com valores de $124,8 \text{ }^\circ\text{C}$ a $151,5^\circ\text{C}$ superaram o valor mínimo fornecendo uma maior segurança para o armazenamento. Comparado com o valor de ponto de fulgor mínimo de $38 \text{ }^\circ\text{C}$ para o diesel comum, o biodiesel tem valor mais alto para este parâmetro. Como o ponto de fulgor está relacionado com a menor temperatura na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem, o aumento desse valor é visto assim como benéfico (RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C., 2005).

O índice de acidez para as seis amostras apresentou-se dentro do limite apenas para as amostras 2 e 3, obtendo-se um valor menor ou igual a $0,5 \text{ mg de KOH g}^{-1}$ de biodiesel como requisitado pela Agencia Nacional do Petróleo (BRASIL, 2014b). A alta acidez das amostras está relacionada a formação de subprodutos da reação radicalar de oxidação dos ésteres do biodiesel e aos baixos períodos de indução apresentados pelas amostras sem antioxidante (LACOSTE, F.;

LAGARDERE, L., 2003).

Das seis amostras analisadas, apenas uma se encontrou dentro do limite para o teor de água, sendo permitido para as distribuidoras um valor máximo de 350 mg de água por Kg de biodiesel. A retirada de água de biodiesel é um processo comum e necessário, para evitar a sua deposição no fundo do recipiente de armazenamento pode provocar o crescimento microbiano que causa a degradação do biodiesel (FREGOLENTE, P. B. L.; FREGOLENTE, L. V.; WOLF MACIEL, M. R., 2012).

Os limites superiores e inferiores do valor de viscosidade a 20 °C foram respeitados, com amostras variando entre 4,063 a 4,504 mm² s⁻¹. A viscosidade deve estar dentro dos limites estabelecidos pela legislação, para que o biocombustível não cause problemas no sistema de injeção do veículo automotivo. Este parâmetro também está diretamente relacionado à composição da matéria prima utilizada na obtenção do biodiesel, pois quanto menor o número de insaturações nas cadeias carbônicas, maior os valores da viscosidade cinemática do biodiesel obtido (HUANG, Y. *et al.*, 2020).

O ponto de névoa é a temperatura na qual os ésteres do biodiesel começam a se solidificar e se separar da mistura, formando sólidos dispersos. O ponto de fluidez é a temperatura na qual o produto deixa de fluir. A determinação dos pontos de névoa e ponto de fluidez foi realizada e os valores obtidos variaram entre 0 °C à 3 °C para o ponto de névoa e -4 °C à 2 °C para o ponto de fluidez. Em regiões que podem atingir temperaturas mais baixas, é importante que esses valores sejam menores de modo que não ocorra a solidificação por congelamento durante seu armazenamento ou no tanque do veículo podendo causar problemas no sistema de injeção (WANG, W.; LI, F.; LI, Y., 2020). O ponto de névoa e de fluidez está diretamente relacionado ao tipo de matéria prima utilizada. O sebo bovino produz biodiesel com maior PN e F sendo que o óleo de soja, com mais insaturações, reduz o valor desses parâmetros (ORIVES, J. R. *et al.* 2014a; 2014b).

Para o ensaio de estabilidade à oxidação a 110 °C, nenhuma das amostras alcançou o valor mínimo de 12 horas de PI estabelecido pela ANP (BRASIL, 2019b). De acordo com as Tabela 1 e 2, a amostra sem adição de antioxidante com menor período de indução foi a 4, com valor de 1,35 horas. O maior valor encontrado de estabilidade à oxidação foi 4,98 h, muito inferior ao valor mínimo estabelecido. Esses valores também não se apresentam dentro dos limites para a norma europeia,

que estabelece um mínimo de 8 horas para este ensaio (EN14214, 2020).

A obtenção dos parâmetros foi realizada antes da adição do antioxidante, com apenas a análise de estabilidade à oxidação sendo feita novamente após cada caso das misturas com os antioxidantes. Os dados dos parâmetros físico-químicos e a massa de BHA adicionada ao biodiesel estão contidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração de BHA (% m/m) e valores dos parâmetros físico-químicos analisados para cada amostra de biodiesel na ausência e presença do antioxidante

Amostra	BHA (%)	PI (h)	ME (Kg m ⁻³)	PF (°C)	IA (mg KOH g ⁻¹)	TA (mg Kg ⁻¹)	V (mm ² s ⁻¹)	PN (°C)	F (°C)
1	0	1,82	881,7	127	0,78	394,2	4,169	1	-3
	0,3	8,94							
	0,4	9,95							
	0,5	11,7							
2	0	2,62	879,9	125	0,41	365,9	4,504	0	-4
	0,1	6,03							
	0,15	6,17							
	0,2	7,54							
	0,4	10,2							
	0,45	11							
3	0	3,48	880,6	132	0,5	365,7	4,063	0	-4
	0,4	7,69							
	0,45	7,99							
	0,5	8,3							
4	0	1,35	880,8	152	0,75	386,2	4,161	1	-2
	0,2	4,44							
	0,45	7,37							
	0,5	7,39							
	0,6	8,38							
	1	12,3							
5	0	4,98	879	147	0,84	278,8	4,216	2	-3
	0,15	7,53							
	0,3	9,74							
	0,45	11,2							
	0,5	11,8							
	0,6	13							
6	0	2,64	880,3	134	0,55	399,4	4,126	3	-2
	0,15	6,64							
	0,3	8,67							
	0,4	10,3							
	0,45	10,7							
	0,6	12,7							

Fonte: O próprio autor.

Para o BHA, a menor massa necessária para alcançar valores próximos de doze horas foi de 0,5 % para as amostras 1 e 5. Pode-se observar que o efeito antioxidante oferecido é diferente dependendo da amostra na qual o BHA foi adicionado. Essa variação corresponde ao fator de proteção relativo (FPR), relacionando o aumento no PI com a massa do antioxidante utilizada (SILVA, E. T. *et al.*, 2018).

A amostra 3 não alcançou valores próximos as doze horas nem na maior adição de antioxidante. Nesses casos em que o antioxidante oferece pouca

proteção para as insaturações presentes nas cadeias dos ésteres, a baixa proteção é normalmente associada à oxidação ocorrida anteriormente no biodiesel.

Após as misturas das amostras de biodiesel com o BHT, realizaram-se os ensaios de estabilidade à oxidação em equipamento Rancimat[®]. Os dados dos parâmetros físico-químicos e a massa de BHT adicionada ao biodiesel estão contidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentração de BHT (% m/m) e valores dos parâmetros físico-químicos analisados para cada amostra de biodiesel na ausência e presença do antioxidante

Amostra	BHT (%)	PI (h)	ME (Kg m ⁻³)	PF (°C)	IA (mg KOH g ⁻¹)	TA (mg Kg ⁻¹)	V (mm ² s ⁻¹)	PN (°C)	F (°C)
1	0	1,82	881,7	127	0,78	394,2	4,169	1	-3
	0,15	5,1							
	0,2	5,46							
	0,3	7,36							
	0,35	7,76							
	0,4	8,53							
	0,45	9,63							
	0,5	10,1							
	0,6	11,1							
	0,7	13,1							
2	0	2,62	879,9	125	0,405	365,9	4,504	0	-4
	0,15	5,31							
	0,2	6,29							
	0,3	7,82							
	0,35	8,62							
	0,4	9,44							
	0,45	10,3							
	0,5	11							
	0,6	12,8							
	0,7	11,8							
3	0	3,48	880,6	132	0,5	365,7	4,063	0	-4
	0,3	7,62							
	0,35	8,03							
	0,4	8,57							
	0,45	9,11							
	0,5	9,65							
	0,6	10,4							
	0,7	11,8							
	0,7	11,8							
	0,7	11,8							
4	0	1,35	880,8	152	0,75	386,2	4,161	1	-2
	0,35	3,77							
	0,4	4,06							
	0,45	4,54							
	0,5	4,63							
	0,6	5,21							
	0,7	5,41							
5	0	4,98	879	147	0,84	278,8	4,216	2	-3
	0,1	7,69							
	0,15	8,1							
	0,3	10,5							
	0,35	11,3							
	0,4	11,6							
6	0	2,64	880,3	134	0,55	399,4	4,126	3	-2
	0,3	9,49							
	0,35	9,69							
	0,4	11,6							

Fonte: O próprio autor.

Para o BHT, foram alcançados valores próximos, ou superiores, às doze horas mínimas necessárias para cinco das seis amostras analisadas.

Para os valores obtidos de período de indução, a única amostra que não atingiu o valor mínimo para o BHT foi a amostra 4. Devemos levar em

consideração a aproximação matemática que deve ser aplicada aos valores do PI das amostras 3, 5 e 6 que apresentaram PI de 11,82; 11,63 e 11,61 horas que, por aproximação, poderiam ser consideradas com PI igual a 12 horas. Apesar da semelhança das massas adicionadas, a proteção oferecida varia de acordo com os antioxidantes utilizados. Portanto, a seleção do antioxidante deve seguir critérios técnicos e levar em consideração as características de cada amostra de biodiesel.

De modo a determinar a massa de antioxidante que deve ser adicionada ao biodiesel, os dados das Tabelas 1 e 2 foram tabulados e inseridos no módulo de regressão múltipla, do aplicativo Statistica v.13.1 (2018), para obter um modelo matemático preditivo.

Uma equação de regressão múltipla, sem intercepto, foi obtida para estimar a percentagem em massa de cada antioxidante empregado. Como variável dependente (alvo) foi considerada a massa de antioxidante e como variáveis independentes os valores de período de indução e dos demais parâmetros utilizados que constam nas Tabelas 1 e 2.

A equação 1, obtida pela regressão múltipla dos valores dos parâmetros apresentados na Tabelas 1, estima a massa de BHA a ser adicionada no biodiesel, em função das variáveis independentes: período de indução, ponto de fulgor, ponto de névoa e de fluidez, teor de água, viscosidade, massa específica e índice de acidez. Os parâmetros viscosidade, massa específica e índice de acidez estão acompanhados de asterisco por não serem significativos, em nível de 5%. O coeficiente de F foi igual a zero indicando que a influência desse parâmetro na estimativa da massa de BHA é nula.

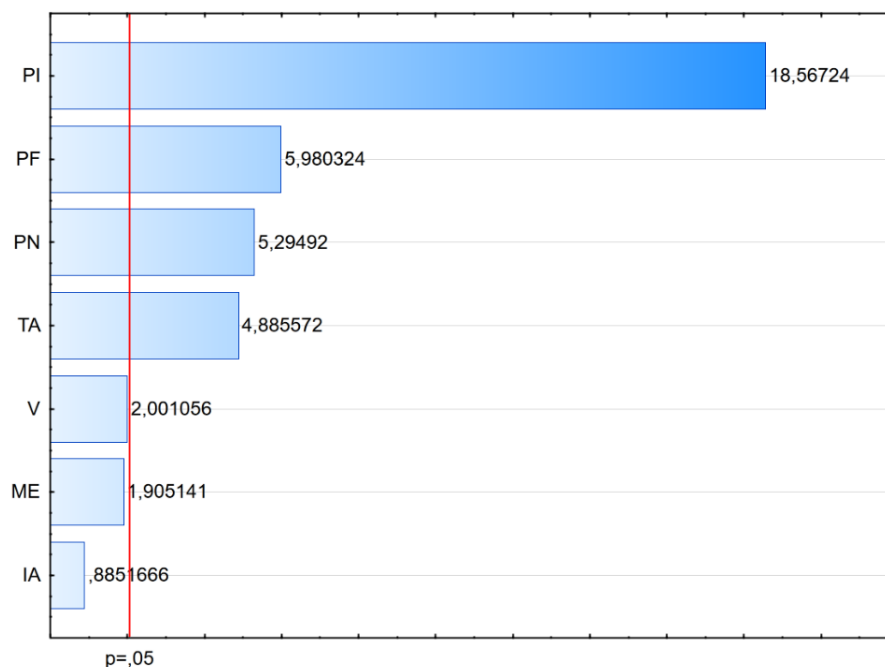
$$\%BHA = 0,0686PI + 0,010PF - 0,0669PN + 0,0018TA - 0,2107V^* - 0,0014ME^* - 0,1011IA^* + 0,0F \quad (1)$$

O diagrama de Pareto (Figura 5) mostra as variáveis mais significativas do modelo, sendo que os valores posicionados à direita da linha vermelha são significativos em nível de 5 %. Quanto mais à direita a variável se encontra maior a sua importância no modelo.

O modelo matemático do BHA, de acordo com o diagrama de Pareto, (Figura 5) tem como termo mais significativo o período de indução seguido pelo ponto de fulgor, ponto de névoa, teor de água, viscosidade, massa específica e índice de acidez. Observa-se na equação 1 que o aumento do PI, PF, e TA provocam o aumento

na massa de BHA e o aumento no PN, V, ME e IA provocam efeito antagônico.

Figura 5 - Diagrama de Pareto para a equação de massa BHA



Fonte: O próprio autor.

O maior grau de significância atribuído a variável PI demonstra a importância desse termo para determinar a massa de antioxidante. Os menores impactos das outras variáveis apenas demonstram sua inferior contribuição para o valor final da massa, porém, com 3 delas, dentro do limite para serem consideradas significativas. Os parâmetros viscosidade ($p=0,056$), massa específica ($p=0,07$) e índice de acidez ($p=0,38$), contribuem de forma negativa, o que seria desejável, pois causam uma redução na massa do BHA. Entretanto, não contribuem de forma significativa tendo, dessa maneira, menor impacto no valor final de massa do antioxidante BHA, principalmente o IA.

Os dados das misturas com o antioxidante BHT, presentes na tabela 2, foram tabulados e apresentados ao módulo de regressão múltipla do software Statistica v.13.1 (2018). A equação de regressão múltipla obtida, sem intercepto, contendo as oito variáveis independentes está apresentada a seguir (Eq. 2) na qual a variável dependente representa a porcentagem em massa de BHT. O termo com asterisco indica que ele não é significativo em nível de 5%. O coeficiente de F foi igual

a zero indicando que a influência desse parâmetro na estimativa da massa de BHT é nula.

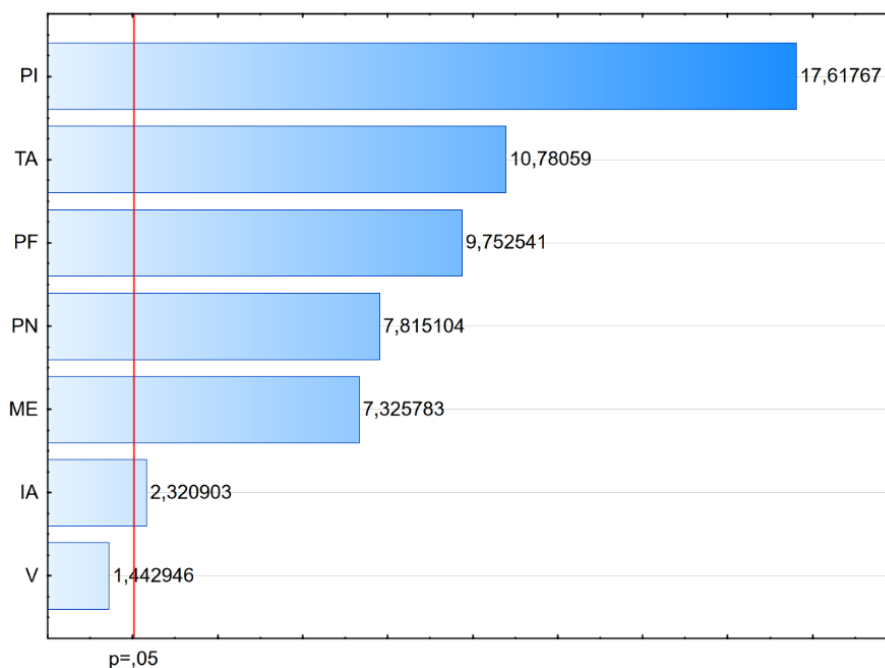
$$\%BHT = 0,0665PI + 0,0037TA + 0,0141PF - 0,1021PN - 0,0045ME + 0,1949IA + 0,1168V^* + 0,0F \quad (2)$$

A Figura 6 contém o diagrama de Pareto, que mostra as variáveis mais significativas do modelo matemático obtido.

O modelo matemático que estima a massa do BHT (Eq. 2), de acordo com o diagrama de Pareto (Figura 6), tem como termo mais significativo o período de indução seguido pelo teor de água, ponto de fulgor, ponto de névoa, massa específica, índice de acidez e viscosidade. Podemos observar na equação 2 que o aumento do PI, TA, PF, IA e V causam a necessidade de um maior valor na massa de BHT e o aumento no PN e ME provocam efeito contrário na massa de BHT.

Uma diferença entre as equações 1 e 2, é a colaboração positiva do parâmetro viscosidade para o BHT e negativa para o BHA. Diferentemente para cada antioxidante, amostras que apresentam maior viscosidade vão necessitar uma menor adição de BHA para alcançar mesmo PI quando comparado com a adição de BHT. O mesmo ocorre para IA comparando os dois antioxidantes.

O diagrama de Pareto para o modelo BHT (Figura 6) apresenta seis parâmetros significativos em nível de 5 %.

Figura 6 - Diagrama de Pareto para a equação de massa BHT

Fonte: O próprio autor.

A variável PI novamente apresenta maior impacto para definir a massa de antioxidante no modelo com maior valor para o teste t.

As equações obtidas apresentaram valores dos coeficientes de determinação (R^2) 0,9790 e 0,9770 para BHA e BHT, respectivamente. O valor de p foi 1×10^{-5} para ambos os modelos. O teste t para a equação completa demonstrou que elas são significativas para descrever a massa de antioxidante.

As Figuras 7 e 8 descrevem as superfícies de resposta para os parâmetros utilizados na modelagem utilizando o BHA e BHT. Considerando que a massa de antioxidante utilizada está diretamente relacionada com o período de indução, em todas as superfícies de resposta estas variáveis foram representadas. A massa de antioxidante está representada no eixo perpendicular ao plano bidimensional que contém o período de indução e as demais variáveis, de modo a avaliar assim o impacto de cada uma delas.

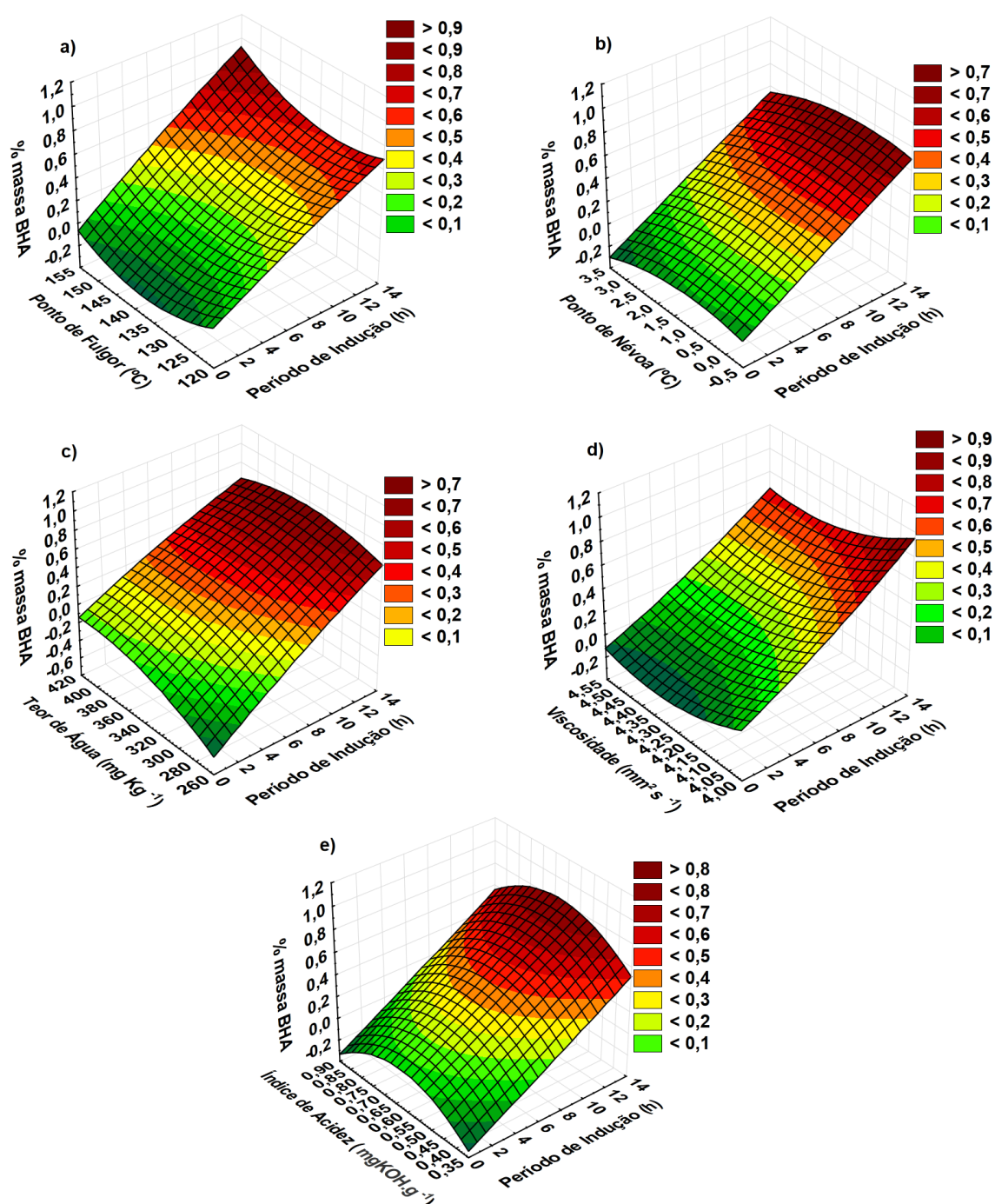
Shieh e colaboradores (2003) aplicaram regressões polinomiais de segunda ordem em amostras de óleos usados para síntese de biodiesel. Foram obtidas superfícies de respostas para os dados em diversas situações de temperatura, tempo de reação e proporção de reagentes. As superfícies de resposta obtidas

permitiram definir os parâmetros que mais influenciaram na síntese do biodiesel.

As figuras de superfície de resposta apresentam uma região de contorno tridimensional com a sua projeção em um plano bidimensional. Os valores da superfície ajustada, em termos da variável resposta, podem ser representados por linhas de vários tons de cor em um gráfico contendo duas variáveis independentes, que devem ser escolhidas de acordo com o seu grau de importância no modelo ou outra razão específica. Ao lado dele temos a resposta da variável dependente (CORREIA, I. A. S. *et al.*, 2020). O estudo das superfícies de resposta pode auxiliar na determinação da massa de antioxidante a ser adicionada no biodiesel. A seleção do antioxidante vai além do efeito de proteção por massa utilizada, envolve também sua solubilidade, tempo de estocagem, toxicidade e até rendimento em baixas concentrações. Como a matéria prima utilizada na produção do biodiesel varia de acordo com a região em que ele é produzido, estudos específicos são necessários pois, em alguns casos, são utilizadas matérias prima de baixo custo, como óleo de fritura mesmo que apresente alto teor de ácidos graxos livres (VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. 2018).

A Figura 7 contém as cinco superfícies de resposta para os dados obtidos do BHA. A superfície de resposta para a massa específica não foi incluída, pois não foram encontradas relações relevantes com a inclusão dessa variável. Apesar das superfícies apresentarem uma curvatura podemos observar um comportamento linear entre a massa de BHA e o período de indução que é o objetivo do presente estudo.

Figura 7 - Superfícies de resposta relacionando a massa de BHA e período de indução com ponto de fulgor (a), ponto de névoa (b), teor de água (c), viscosidade (d) e índice de acidez (e)



Fonte: O próprio autor.

A Figura 7a relaciona a massa de BHA com o período de indução e o ponto de fulgor. Observa-se que a região que houve maior adição de antioxidante é a de valor mais alto de PF e PI. A inclinação no plano indica que quanto maior o PF,

para um mesmo PI, há a maior adição em massa de antioxidante BHA, mostrando, com isso, um comportamento linear.

Com o objetivo de minimizar a massa do antioxidante e atingir um período de indução de 8 horas (EN14112, 2020) ou de 12 horas (BRASIL, 2019b) o ponto de fulgor do biodiesel deve se situar entre 135 e 145 °C. Para valores de PF, fora dessa faixa, necessitamos de uma maior quantidade de BHA.

Shahabuddin e colaboradores (2012) estudaram o efeito da estocagem em biodiesel de óleo de palma, óleo de jatropha, gordura de coco e misturas com diesel de petróleo. Eles verificaram uma redução de 30 °C no PF, em média, nas amostras após 3 meses de armazenamento, observa-se assim outro efeito do armazenamento em amostra de biodiesel.

A Figura 7b mostra o comportamento do PN em relação à massa de BHA e o período de indução. Podemos observar que essa variável não influencia muito a relação massa de antioxidante e período de indução. A menor massa de BHA, necessária para atingir valores do PI, que atendam a legislação, situa-se no extremo inferior e superior dos valores do PN (Figura 7b). O valor de ponto de névoa e de fluidez está relacionado a presença de duplas ligações nos ésteres pois o maior o número de duplas ligações ocasiona menores valores do PN e F (LENG, L. *et al.* 2020). Portanto, a escolha da matéria prima para produzir o biodiesel influencia o comportamento desses parâmetros.

A superfície de resposta contida na Figura 7c relaciona o parâmetro TA com PI e a porcentagem de massa de antioxidante de BHA. O comportamento da superfície descreve que, menores valores de TA apresentam menores adições de BHA, ao fixar o valor de PI em 12 horas. Uma opção para reduzir a massa de antioxidante a ser adicionada seria diminuir a água em mistura com biodiesel por secagem a vácuo (ATADASHI, I. M. *et al.*, 2012). Novas tecnologias de retirada de água vêm sendo empregadas como a adição de hidrogel, que são produtos que apresentam afinidade por água e podem ser opções também para essa retirada de água (GONÇALVES, H. L. *et al.*, 2021).

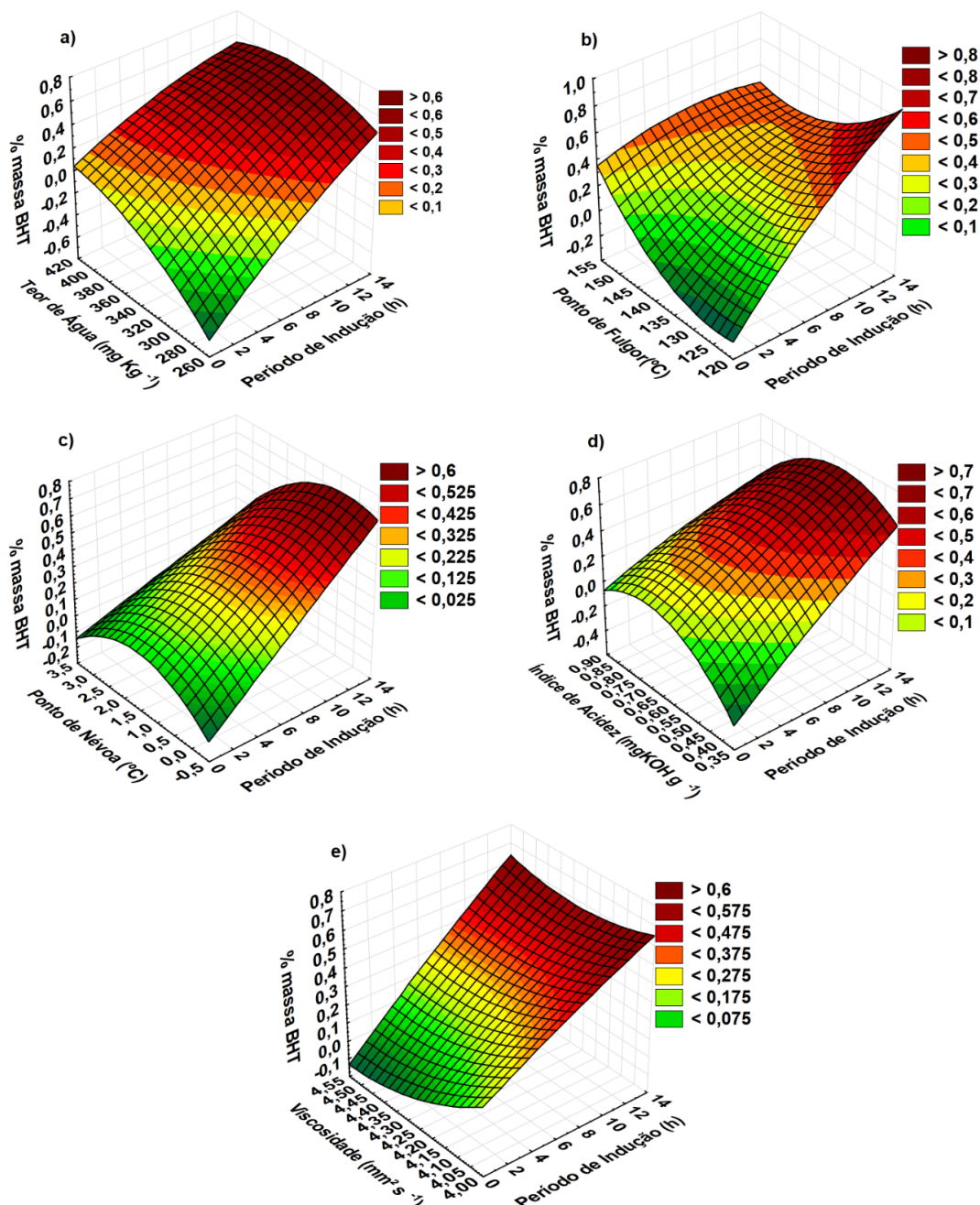
A Figura 7d apresenta comportamento semelhante ao verificado na Figura 7a porém, quanto maior a viscosidade do biodiesel menor adição de massa de BHA é necessária para atingir o valor de PI de 12 horas.

A superfície de resposta contida na Figura 7e relaciona o parâmetro IA com PI e a porcentagem em massa de BHA. O comportamento da superfície

descreve que, menores valores de IA apresentam menores adições de BHA para alcançar valores de PI que atendam a legislação

A Figura 8 contém as cinco superfícies de resposta relacionando a massa do antioxidante BHT, com o período de indução e as demais variáveis independentes. A superfície de resposta para a massa específica não foi incluída, pois não foram encontradas relações relevantes com a inclusão dessa variável. Aqui também, as superfícies de respostas apresentam uma pequena curvatura, porém, mostrando um comportamento linear entre a massa de BHT e o período de indução.

Figura 8 - Superfícies de resposta relacionando a massa de BHT e período de indução com teor de água (a), ponto de fulgor (b), ponto de névoa (c), índice de acidez (d) e viscosidade (e)



Fonte: O próprio autor.

A superfície de resposta para o efeito do TA está contida na Figura 8a mostrando comportamento semelhante ao verificado quando se adiciona o BHA no biodiesel. Ela mostra que quanto menor for o teor de água, menor será a massa de antioxidante para atingir um valor de PI de 12 h ou mais.

Para o PF (Figura 8b), a região que apresenta melhor proteção pelo antioxidante em valores intermediários desse parâmetro. O mesmo comportamento pode ser observado para o BHA (Figura 7a). Ela mostra que, para valores intermediários de ponto de fulgor (140 a 145 °C), são encontrados os casos de menor adição de massa de antioxidante para atingir um valor de PI de 12h ou mais.

Comportamento semelhante, porém, mais acentuado do que o observado na Figura 7b, pode ser observado na Figura 8c. Ela mostra que quanto maior for o ponto de névoa, menor será a massa de antioxidante para atingir um valor de PI para atender a legislação brasileira e a europeia.

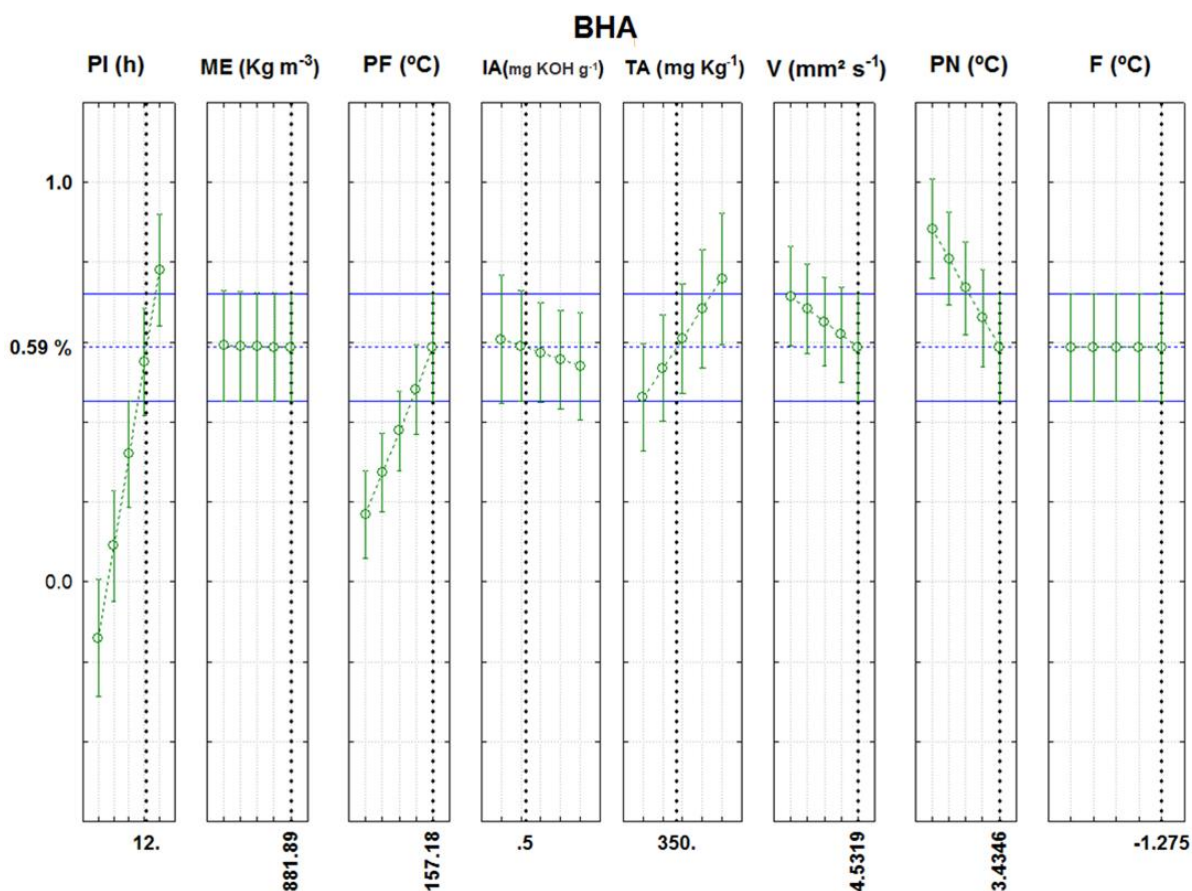
De acordo com a Figura 8d, quanto menor o índice de acidez (0,35 a 0,50 mg de KOH.g⁻¹ de biodiesel), menor a massa necessária de BHT para atender a norma ANP e Européia no que se refere ao PI. Valores acima da legislação, devido a não conformidade da amostra, caso se apresentassem acima de 0,5 mg de KOH.g⁻¹ de biodiesel não foram considerados na otimização do modelo obtido.

De acordo com a Figura 8e, para valores intermediários de viscosidade (4,25 a 4,35 mm² s⁻¹) menor massa de BHT será necessária para atingir um maior período de indução e que atenda as normas estabelecidas.

As Figuras 9 e 10 contém os perfis de otimização da massa de antioxidante a ser utilizada e dos valores das variáveis independentes, obtidas a partir das equações 1 e 2, para cada antioxidante. A otimização conjunta possibilita a definição de valores dos parâmetros, levando em consideração os limites de conformidade, de todas as variáveis envolvidas, minimizando a massa do antioxidante.

A otimização conjunta para o BHA é apresentada na Figura 9, correlacionando todas as variáveis envolvidas. A otimização mostra que a menor massa de BHA necessária para que os parâmetros se encontrem dentro das normas estabelecidas é de 0,59 % em massa.

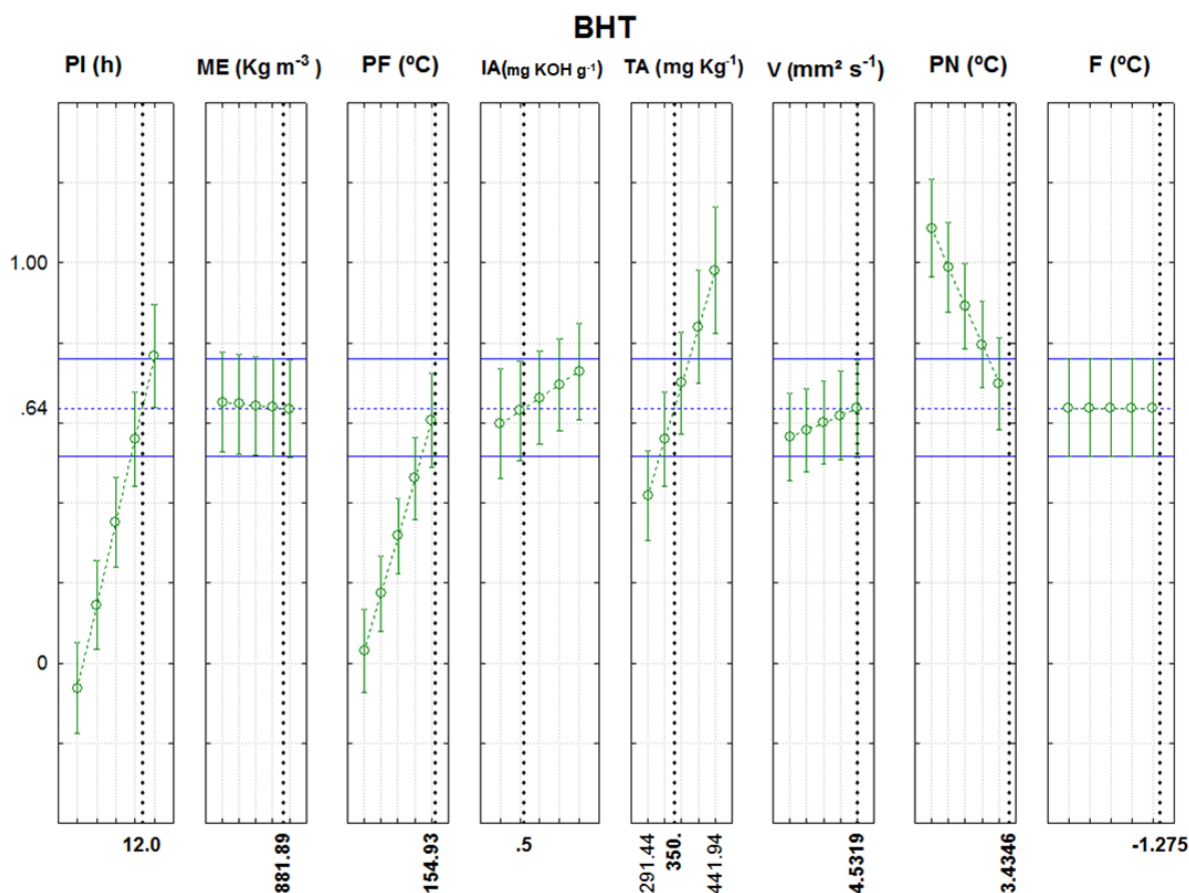
Figura 9 - Otimização dos parâmetros do biodiesel para o BHA



Fonte: O próprio autor.

A otimização conjunta para o BHT com os mesmos valores dos parâmetros (variáveis independentes) encontrados na minimização da massa de BHA é apresentada na Figura 10. Podemos observar que a menor massa de BHT necessária para que os parâmetros, período de indução, ponto de fulgor, teor de água, ponto de névoa, índice de acidez e viscosidade se encontrem dentro das normas estabelecidas pela normativa ANP (BRASIL, 2014b; 2019b), é de 0,64% em massa. Este valor é apenas 1,08 vezes maior do que o valor (0,59%) encontrado na otimização por minimização da massa do BHA.

Figura 10 - Otimização dos parâmetros do biodiesel para o BHT



Fonte: O próprio autor.

De acordo com as figuras 9 e 10, o BHA apresentou uma menor massa necessária para manter os parâmetros analisados dentro de especificação, quando comparado com o valor de 0,64 % obtido pela equação que descreve a massa de BHT.

Tanto o BHA quanto o BHT têm apenas um grupo hidroxílico em suas moléculas e são grupos fenólicos estéricamente impedidos com grupos butila terciários em posição orto ao grupo hidroxílico (BRUICE, P. Y., 2006). O BHT apresenta maior impedimento estérico que o BHA e, como consequência, ao doar o hidrogênio para restaurar o radical livre, formado pela oxidação do biodiesel, ele, ao se tornar um radical livre, vai apresentar uma menor tendência em propagar a reação de oxidação quando comparado ao BHA. Porém, como cada molécula dos antioxidantes utilizados são capazes de doar apenas um hidrogênio para impedir, ou retardar, a reação de oxidação dos ésteres do biodiesel, os dois apresentam

comportamento antioxidante semelhante.

De acordo com SILVA *et al.* (2018) a análise termogravimétrica (TG) feita em equipamento *Thermometric Analyser* Perkin-Elmer, modelo TGA 4000, que realiza TG (*Thermogravimetry*) e DTG (*Derivative Thermogravimetry*). Foi utilizado 18 mg de amostra em gás N₂, com fluxo de 20 mL min⁻¹ à temperatura de 25 até 350 °C, com rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹. do BHA e do BHT, mostrou, para o BHA, uma perda de massa de 25,99% no primeiro evento, a 173,18 °C, e 73,94% a 212,78 °C. O BHT mostrou uma perda de massa de 38,07% no primeiro evento a 196,59 °C e 61,08 % a 225,48 °C. Esta análise mostrou que os antioxidantes utilizados não sofrem decomposição térmica na temperatura (110 °C) utilizada no ensaio de estabilidade oxidativa pelo método de oxidação acelerada via Rancimat®. Além disso, de acordo com os mesmos autores, no começo de decomposição térmica de BHT e BHA as temperaturas eram de aproximadamente 112 °C e 121 °C. Portanto, a decomposição térmica dos antioxidantes não foi verificada na temperatura de ensaio, não sendo, por isso, responsável pela pequena diferença de potência encontrada entre eles.

CONCLUSÕES

Estabelecer modelos matemáticos preditivos, que utilizam como variáveis independentes os parâmetros físico-químicos, normalmente analisados nas indústrias produtoras, mostrou ser de grande utilidade para avaliar a quantidade de antioxidante BHA ou BHT que deve ser adicionado ao biodiesel, para que ele atinja, pelo menos, o valor mínimo do período de indução estabelecido pelas agências reguladoras, antes de sua comercialização pelos produtores. Além disso, possibilita diminuir possíveis excessos na utilização do aditivo reduzindo tempo de análise e custo do produto final e, assim, reduzir o custo de produção do biodiesel.

CAPÍTULO 2

Modelo preditivo para determinar a massa de antioxidante a ser adicionada em biocombustível comercial: aplicação de redes neurais do tipo *perceptron* de múltiplas camadas.

Amostras de biodiesel foram submetidas a análise de estabilidade oxidativa, massa específica, ponto de fulgor, índice de acidez, teor de água, viscosidade e ponto de névoa e fluidez para avaliar a interferência desses parâmetros na quantidade de antioxidante BHA e BHT, a ser adicionada ao biodiesel. Para que o valor do período de indução se apresentasse dentro das normas estabelecidas pela legislação vigente. Os dados dos parâmetros analisados e os valores das massas de antioxidantes utilizadas foram tabulados e apresentados ao módulo de regressão da rede neural do tipo *perceptron* de múltiplas camadas (MLP). Para o treinamento das redes foram utilizadas 200 épocas, taxa de aprendizagem de 0,05 e uma subdivisão aleatória das amostras, em três grupos: 70 % para treinamento, 15 % para teste e 15 % para validação. A massa de BHA e de BHT foi considerada como variável dependente e os demais parâmetros como variáveis independentes. As 6 amostras de biodiesel utilizadas foram consideradas como variável discreta (Z). Para cada antioxidante utilizado foram treinadas 200 redes e as 6 com melhor desempenho, foram destacadas. A capacidade de previsão da rede foi analisada, e aquelas com melhor desempenho apresentaram de 4 a 11 e 9 a 19 camadas oculta para o modelo do BHA e do BHT, respectivamente. O teste de Tukey aplicado às médias mostrou haver diferença significativa, em nível de 5 %, entre o valor da massa de BHA utilizada e o valor médio modelado para duas amostras do treinamento e nenhuma diferença no mesmo nível de significância para teste e validação. Para a massa de BHT o mesmo comportamento foi verificado. A análise sensitiva mostrou que a variável discreta PI seguida de Z foram as mais importantes na construção dos dois modelos.

Palavras-chave: Biodiesel, Antioxidantes, Redes Neurais, Período de Indução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

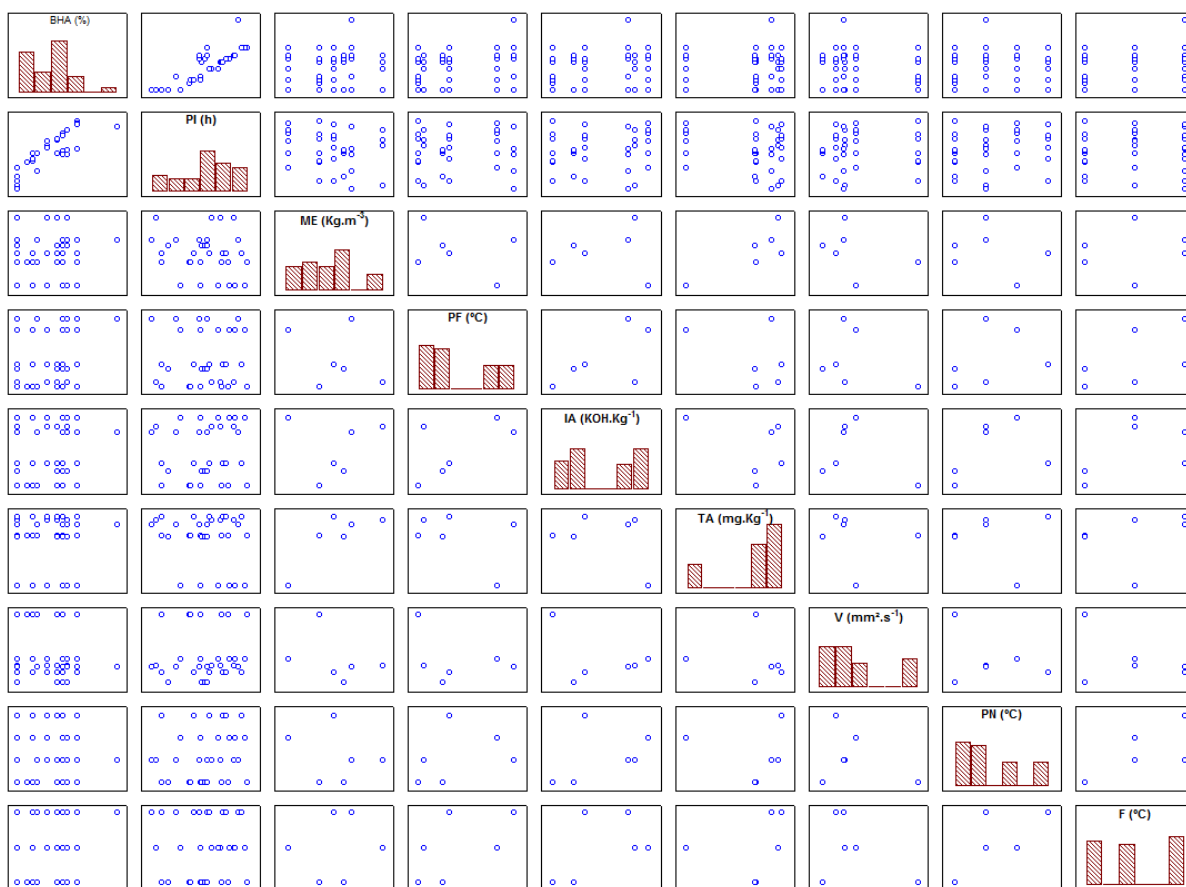
Seis amostras de biodiesel B100 foram submetidas aos ensaios de conformidade estabelecidos pelas resoluções normativas nº45 e nº 798 da ANP (BRASIL 2014b; 2019b): período de indução, mínimo de 12 horas, massa específica variando de 850 Kg m^{-3} a 900 Kg m^{-3} , ponto de fulgor, mínimo 100°C , índice de acidez, máximo de $0,5 \text{ mg de KOH g}^{-1}$ de biodiesel, teor de água, máximo de $350 \text{ mg de água Kg}^{-1}$ de amostra, viscosidade, com limites de $3,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $6,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e pontos de névoa e de fluidez (sem valores mínimos estipulados).

Os valores obtidos para massa específica variaram entre 879 a $881,7 \text{ Kg m}^{-3}$ de biodiesel. Para o ponto de fulgor, todos os valores se apresentaram acima do limite inferior, 100°C , descrito pela resolução ANP (BRASIL, 2014b) com valores variando de $124,8^\circ\text{C}$ à $151,5^\circ\text{C}$. O índice de acidez para as seis amostras apresentou-se dentro do limite apenas para duas amostras. Nas seis amostras, apenas uma se encontrou dentro do limite para o teor de água, sendo permitido para as distribuidoras um valor de no máximo $350 \text{ mg de água por Kg de biodiesel}$. Os limites superiores e inferiores do valor de viscosidade foram respeitados, com amostras variando entre $4,063$ a $4,504 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. Os valores obtidos para os pontos de névoa e fluidez variaram entre 3°C à 0°C e 2°C a -4°C , respectivamente. Para o ensaio de período de indução a 110°C , nenhuma das amostras alcançou o valor mínimo de 12 horas estabelecido pela normativa ANP (BRASIL, 2019b) e nem mesmo alcançou o valor mínimo de 8 horas estabelecido pela norma europeia.

Após as análises dos parâmetros estabelecidos foi adicionado a cada amostra de biodiesel os antioxidantes sintéticos BHA e BHT, em porcentagens que tiveram variação de 0,1 até 1,0 % em massa. Realizaram-se os ensaios de estabilidade à oxidação no equipamento Rancimat® novamente após cada adição dos antioxidantes.

Os valores dos parâmetros e de massa dos antioxidantes utilizados foram dispostos em gráficos de dispersão que mostram as relações entre as variáveis em gráfico de matriz X-Y, representados nas Figuras 11 e 12, para o BHA e BHT, respectivamente.

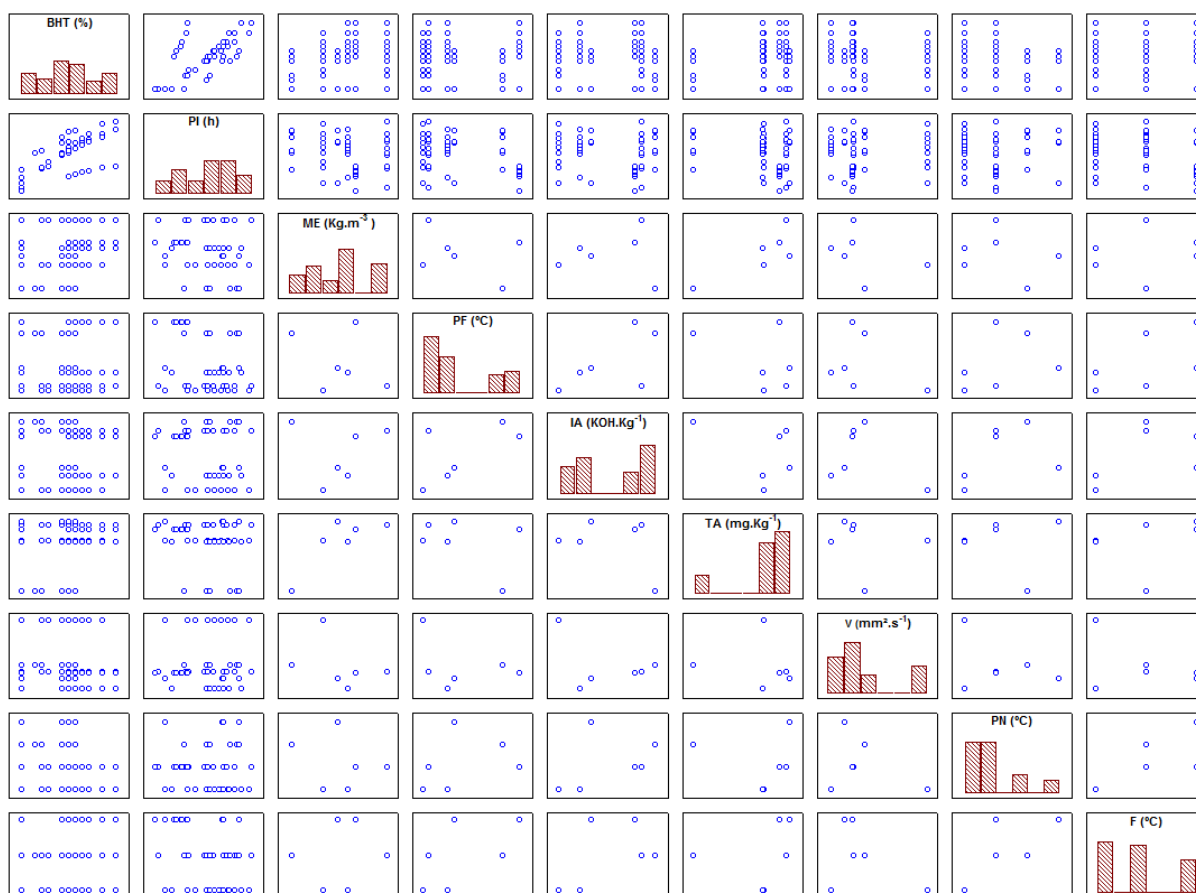
Figura 11 - Matriz de gráficos com os parâmetros obtidos com adição de BHA ao biodiesel



Fonte: O próprio autor.

Podemos observar na Figura 11 uma correlação linear apenas entre a massa do BHA com o PI. As demais relações apresentam uma certa dispersão dos valores indicando uma menor linearidade.

Figura 12 - Matriz de gráficos com os parâmetros obtidos com adição de BHT ao biodiesel



Fonte: O próprio autor.

Podemos observar, novamente, na Figura 12 uma correlação linear apenas entre a massa do BHA com o PI. As demais relações apresentaram uma dispersão dos valores indicando uma menor linearidade.

Para avaliar o comportamento dos parâmetros de conformidade das amostras de biodiesel e a sua repercussão na massa de BHA e de BHT adicionada (Figuras 11 e 12), os valores foram tabulados e apresentados ao módulo de regressão de rede neural do aplicativo Statistica v.13.1. (2018).

No módulo de regressão, foi utilizada a rede neural do tipo *perceptron* de múltiplas camadas (MLP), testando de 4 a 20 camadas oculta. Por atuarem caracteristicamente como detectores, os neurônios contidos na camada oculta apresentam um papel importante na operação de uma rede *perceptron* aprendendo por retropropagação. À medida que o processo de aprendizagem avança, os neurônios ocultos vão ajustando gradativamente as peculiaridades que caracterizam os dados de treinamento (HAYKIN, S., 2001; BISHOP, C. M., 2007).

As funções de ativação avaliadas para os neurônios da camada oculta e de saída foram: identidade, logística (sigmóide logística), tangente hiperbólica e exponencial. 200 redes foram treinadas e as 6 melhores foram selecionadas pelo aplicativo empregado. Antes da inicialização da rede, foi selecionada a função de erro de soma de quadrados (SOS) e o algoritmo de treinamento utilizado foi o BFGS.

As redes foram treinadas com 70 % das amostras para o grupo de treinamento, 15 % para teste e 15 % validação sendo que a escolha das amostras em cada grupo foi realizada de forma aleatória. A etapa de validação tem o objetivo de verificar a capacidade de a rede treinada realizar generalizações, já que as redes neurais artificiais aprendem uma regra usando os exemplos de treinamento (BORSATO *et al.*, 2011).

O número de épocas bem como o número de neurônios na camada oculta não pode ser muito alto, pois quando uma rede neural aprende muitos exemplos de entrada-saída, ela pode acabar memorizando os dados de treinamento. Esse fenômeno é conhecido como ajuste ou *overtraining* e faz com que a rede perca sua capacidade de generalização (HAYKIN, S., 2001; BISHOP, C. M., 2007). Assim, foi aplicada uma taxa de aprendizado de 0,05 e um número máximo de épocas igual a 200. A estratégia para criar o modelo preditivo foi *Automated Network Search* (ANS), do *software* Statistica v.13.1 (2018), sendo que o peso de decaimento na camada oculta e na camada de saída variou de 10^{-4} a 10^{-3} .

A Tabela 3 mostra os valores máximo, mínimo, média e desvio padrão (StdD) dos parâmetros analisados e a massa de BHA e de BHT, em porcentagem (m/m), utilizados pelas redes *perceptron* nas etapas de treinamento, teste e validação, escolhidos pelo software de forma randômica. Os valores em negrito referem-se aos dados obtidos para o BHT.

Tabela 3 - Limites inferior e superior dos valores dos parâmetros, valor médio, desvio padrão e % (m/m) de BHA e de BHT usados pelas redes para treinamento, teste e validação

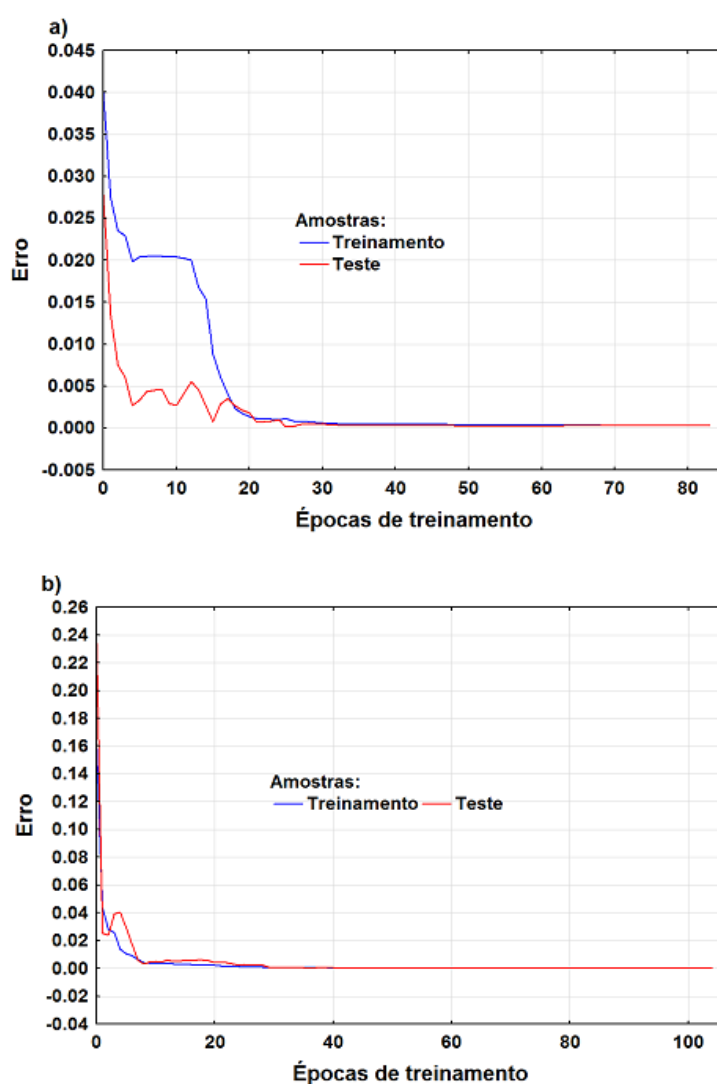
	PI (h)	ME (Kg.m ⁻³)	PF (°C)	IA (mgKOH.g ⁻¹)	TA (mg.Kg ⁻¹)	V (mm ² .s ⁻¹)	PN (°C)	F (°C)	%BHA %BHT
Treinamento									
Mínimo	1,35 1,35	879 879	124,8 0,405	0,405 0,405	278,8 278,8	4,063 4,063	0 0	-4 -4	0 0
Máximo	13,04 13,13	881,7 881,7	151,5 151,5	0,84 0,84	399,4 399,4	4,504 4,504	3 3	-2 -2	1 0,7
Média	8,26 7,74	880,34 880,45	137,5 132,9	0,663 0,61	365,09 367,26	4,198 4,233	1,48 0,938	-2,76 -3,219	0,35 0,32
StdD	3,49 3,36	0,87 0,85	10,27 9,21	0,155 0,17	45,6 36,64	0,122 0,166	1,085 1,045	0,779 0,792	0,239 0,212
Teste									
Mínimo	6,17 4,06	879,9 879,9	124,8 124,8	0,405 0,405	365,7 365,7	4,063 4,063	0 0	-4 -4	0,15 0,35
Máximo	8,3 10,99	880,8 881,7	151,5 151,5	0,75 0,78	386,2 394,2	4,504 4,504	1 1	-2 -2	0,5 0,6
Média	7,35 7,82	880,3 880,73	133,2 136,7	0,515 0,614	370,93 377,32	4,308 4,187	0,25 0,5	-3,5 -3,167	0,338 0,458
StdD	0,88 2,71	0,47 0,58	12,62 12,09	0,163 0,163	10,18 12,99	0,23 0,163	0,5 0,548	1 0,983	0,189 0,092
Validação									
Mínimo	3,48 3,77	879 879	124,8 126,5	0,405 0,75	278,8 278,8	4,063 4,161	0 1	-4 -3	0 0,1
Máximo	13,36 10,49	880,6 881,7	146,8 151,5	0,84 0,84	365,9 394,2	4,504 4,216	2 2	-3 -2	0,6 0,7
Média	8 7,46	879,85 880,5	132,1 141,6	0,538 0,79	344,08 353,07	4,322 4,182	0,5 1,333	-3,75 -2,667	0,25 0,375
StdD	4,34 2,91	2,14 1,31	6,41 16,54	0,28 0,011	57,88 45,06	0,176 0,014	0,577 0,365	0,866 0,365	0,224 0,214
Geral									
Mínimo	1,35 1,35	879 879	124,8 124,8	0,405 0,405	278,8 278,8	4,063 4,063	0 0	-4 -4	0 0
Máximo	13,36 13,13	881,7 881,7	151,5 151,5	0,84 0,84	399,4 399,4	4,504 4,504	3 3	-2 -2	1 0,7
Média	8,12 7,71	880,28 880,49	136,3 134,5	0,63 0,635	363,25 366,69	4,227 4,22	1,212 0,932	-2,97 -3,136	0,336 0,347
StdD	3,35 3,12	0,81 0,86	10,43 10,21	0,168 0,167	42,46 37,63	0,153 0,153	1,111 0,95	0,847 0,795	0,236 0,201

Fonte: O próprio autor.

Para avaliar o desempenho da rede neural durante o processo iterativo de execução, a função de erro foi empregada durante o treinamento para medir o quão perto as previsões da rede estão do alvo escolhido e, portanto, quanto de ajuste de peso deve ser aplicado pelo algoritmo de treinamento em cada iteração. O erro foi determinado a cada época de treinamento e as informações foram utilizadas para ajustar os pesos para reduzir o erro até a estabilização. As Figuras 13a e 13b mostram o número de épocas usadas para treino e teste da rede com o melhor

desempenho, revelando que a rede precisou de apenas 30 épocas para atingir a estabilidade para treinamento e teste para o BHA (Figura 13a) e 54 épocas para treinamento e teste para o BHT (Figura 13b). Também foi observado uma oscilação ou ruído nas primeiras 30 épocas de treinamento e teste.

Figura 13 - Estabilização do erro e número de épocas utilizadas pela rede para BHA (a) e para o BHT (b) para treinamento e teste da rede



Fonte: O próprio autor.

A análise de sensibilidade dos dados permite avaliar a contribuição de cada variável na construção dos modelos preditivos. Assim, considerando as 6 redes treinadas escolhidas, foi possível estipular uma ordem de importância de cada variável

de entrada no ajuste geral dos modelos. A análise sensitiva mostrou que a variável contínua PI, foi a mais importante na construção dos modelos para prever a massa de antioxidante a ser adicionada (variável alvo). A ordem geral de importância na construção dos modelos para o BHA foi PI>>> Z >> PN>V> PF> F>TA>ME> F; e para as amostras de BHT foi PI>>>Z>>PN>V>PF>F>IA>TA>ME.

A Tabela 4 apresenta os valores das concentrações de BHA utilizadas, as preditas pelos modelos obtidos pelo emprego das redes MLP, para cada parâmetro, utilizando o módulo de regressão do Statistica v.13.1 (2018) bem como o valor médio, desvio padrão, o valor da estatística p obtida com a utilização do teste de Tukey aplicado às médias e, o valor da estatística p com a utilização do teste de Levene.

As redes *perceptron* escolhidas apresentaram 4 e 11 camadas oculta para os modelos de previsão da concentração de BHA no biodiesel e, de 9 a 19 camadas oculta para a concentração de BHT. Na representação de cada rede o primeiro número se refere ao número de dados de entrada, o segundo ao número de camadas oculta e o último o número de saídas que representa a concentração do antioxidante sintético utilizado.

O desempenho das redes neurais é medido pela sua capacidade de prever dados não vistos, isto é, são aqueles que não foram usados durante o treinamento. Assim, foram utilizadas amostras testes, escolhidas aleatoriamente pelo software, como forma de verificar o desempenho do modelo e sua capacidade de generalização. Porém, para evitar apenas uma coincidência nos resultados do teste, foi utilizado um conjunto de dados de validação, também não visto, como uma verificação no desempenho do modelo (HAYKIN, S., 2001; BISHOP, C. M., 2007).

As 6 redes selecionadas para o BHA, apresentaram desempenho de treinamento variando entre 96,15% a 99,30 %; para o teste de 97,54% a 99,77 %; e para a validação de 99,37 % a 99,99 %. Para o BHT a performance para o treinamento variou de 96,07 % a 99,26 %; para o teste de 97,94 a 99,68 %; e para a validação de 99,58 % a 99,76 %. O algoritmo aplicado para o treinamento foi o BFGS e para a função erro o SOS para modelar por MLP a concentração de BHA e BHT. Para ativação da camada oculta foi aplicado o algoritmo tangente hiperbólico e para ativação da saída foram o logístico e tangente hiperbólica para o BHA. Para o BHT foram os algoritmos exponencial, logístico e tangente hiperbólica para ativação da

camada oculta e para ativação da saída foi o exponencial para todas as 6 redes selecionadas.

O teste de Tukey mostrou não haver diferença significativa, em nível de 5%, entre as médias das concentrações de BHA previstas pelas 6 redes com melhor desempenho, exceto para 1 amostra de treinamento e uma de teste (Tabela 4). Para o BHT apenas duas amostras de treinamento apresentaram médias não significativas no mesmo nível (Tabela 5), mostrando que os modelos podem ser utilizados para fins preditivos. Os valores do desvio padrão foram baixos tornando o teste estatístico muito rigoroso, pois os valores das médias ficam muito próximos das concentrações utilizadas experimentalmente, mesmo aquelas que não foram significativas em nível de 5%.

Para a variável dependente (alvo), concentrações de BHA e de BHT, foi realizada uma análise da variância dos desvios absolutos dos valores das respectivas médias com a aplicação do teste de Levene. Para os casos observados para o BHA (Tabela 4) os valores foram não significativos, indicando que a hipótese de variâncias homogêneas não deve ser rejeitada.

Tabela 4 - Concentração de BHA (% m/m), arquiteturas das melhores redes neurais, concentrações preditas, desvio padrão (StdD), estatística p do teste de Tukey (T) e do teste de Levene's (L)

	BHA	14-11-1	14-11-1	14-6-1	14-4-1	14-7-1	14-4-1	Méd.	StdD	T(p)	L(p)
TR	0	0,04	0,02	-0,01	0,03	0,02	-0,01	0,02	0,02	0,48	0,15
TR	0,3	0,37	0,31	0,32	0,29	0,3	0,31	0,32	0,03	0,65	0,39
TR	0,4	0,47	0,39	0,39	0,38	0,4	0,37	0,4	0,03	0,98	0,42
TR	0,5	0,63	0,54	0,51	0,52	0,56	0,51	0,54	0,05	0,42	0,32
VA	0	0,03	0,03	-0,03	0,03	0,03	0,00	0,01	0,03	0,64	0,2
TR	0,1	0,13	0,12	0,12	0,11	0,11	0,13	0,12	0,01	0,07	0,21
VA	0,15	0,13	0,13	0,13	0,11	0,12	0,14	0,13	0,01	0,05	0,17
TE	0,2	0,25	0,2	0,21	0,2	0,2	0,2	0,21	0,02	0,66	0,41
TR	0,4	0,56	0,41	0,38	0,39	0,41	0,36	0,42	0,07	0,81	0,42
TR	0,45	0,64	0,48	0,44	0,45	0,48	0,42	0,49	0,08	0,7	0,42
TR	0,6	0,81	0,64	0,63	0,63	0,62	0,63	0,66	0,07	0,47	0,39
TR	0	0,08	0,08	-0,07	0,06	0,1	0,04	0,05	0,06	0,5	0,35
TR	0,4	0,37	0,41	0,4	0,39	0,44	0,41	0,4	0,02	0,86	0,4
TR	0,45	0,4	0,44	0,44	0,43	0,47	0,44	0,44	0,02	0,63	0,41
TR	0,5	0,44	0,47	0,48	0,46	0,5	0,48	0,47	0,02	0,27	0,38
TR	0	0,05	0,06	-0,02	0,06	0,1	-0,06	0,03	0,06	0,63	0,19
TR	0,2	0,19	0,2	0,21	0,15	0,24	0,19	0,2	0,03	0,94	0,44
TE	0,45	0,49	0,51	0,5	0,48	0,52	0,51	0,5	0,01	0,02	0,2
TR	0,5	0,5	0,52	0,5	0,48	0,52	0,51	0,5	0,01	0,79	0,19
TR	0,6	0,6	0,63	0,6	0,61	0,62	0,61	0,61	0,01	0,35	0,24
TR	1	0,86	0,9	0,87	0,86	0,87	0,86	0,87	0,01	0,00	0,32
TE	0	0,08	0,08	0,01	0,1	0,06	0,01	0,06	0,04	0,21	0,15
TE	0,15	0,16	0,18	0,15	0,18	0,14	0,16	0,16	0,02	0,56	0,26
TR	0,3	0,28	0,33	0,31	0,29	0,3	0,31	0,31	0,02	0,8	0,3
TR	0,45	0,39	0,45	0,44	0,42	0,46	0,43	0,43	0,02	0,45	0,31
TR	0,5	0,44	0,49	0,49	0,48	0,52	0,48	0,48	0,03	0,63	0,45
TR	0,6	0,54	0,58	0,6	0,62	0,64	0,59	0,6	0,04	0,92	0,3
TR	0	0,06	0,02	0	0,04	0,05	-0,02	0,03	0,03	0,48	0,21
VA	0,15	0,18	0,14	0,17	0,13	0,16	0,17	0,16	0,02	0,64	0,24
TE	0,3	0,31	0,29	0,29	0,28	0,3	0,29	0,29	0,01	0,6	0,34
TR	0,4	0,44	0,42	0,4	0,42	0,45	0,4	0,42	0,02	0,33	0,22
TR	0,45	0,48	0,46	0,44	0,45	0,49	0,44	0,46	0,02	0,69	0,23
TE	0,6	0,64	0,61	0,6	0,59	0,67	0,61	0,62	0,03	0,53	0,23

Fonte: O próprio autor.

Para o BHT apenas em um caso o teste de Levene foi significativo (Tabela 5).

Tabela 5 - Concentração de BHT (% m/m), arquiteturas das melhores redes neurais, concentrações preditas, desvio padrão (StdD), estatística p do teste de Tukey (T) e do teste de Levene's (L)

	BHT	14-19-1	14-9-1	14-19-1	14-13-1	14-11-1	14-13-1	Méd.	StdD	T(p)	L(p)
TR	0	0,04	0,04	0,04	0,03	0,09	0,05	0,05	0,02	0,09	0,4
TR	0,15	0,14	0,16	0,15	0,15	0,21	0,16	0,16	0,02	0,66	0,4
TR	0,2	0,16	0,18	0,17	0,17	0,22	0,18	0,18	0,02	0,45	0,4
TR	0,3	0,28	0,31	0,28	0,3	0,32	0,29	0,3	0,02	0,8	0,2
VA	0,35	0,31	0,34	0,31	0,33	0,34	0,31	0,32	0,01	0,14	0,1
TR	0,4	0,36	0,4	0,37	0,38	0,38	0,37	0,38	0,01	0,17	0,1
VA	0,45	0,45	0,48	0,45	0,46	0,45	0,45	0,46	0,01	0,62	0,3
TE	0,5	0,49	0,51	0,49	0,49	0,47	0,48	0,49	0,01	0,52	0,4
TR	0,6	0,57	0,58	0,57	0,56	0,54	0,56	0,57	0,02	0,1	0,3
TR	0,7	0,75	0,71	0,76	0,68	0,68	0,75	0,72	0,04	0,63	0,0
TR	0	0,05	0,07	0,05	0,04	0,06	0,04	0,05	0,01	0,01	0,2
TR	0,15	0,14	0,16	0,14	0,16	0,15	0,12	0,14	0,02	0,68	0,3
TR	0,2	0,18	0,21	0,19	0,21	0,2	0,16	0,19	0,02	0,7	0,2
TR	0,3	0,28	0,29	0,28	0,31	0,29	0,26	0,28	0,02	0,5	0,3
TR	0,35	0,33	0,35	0,33	0,37	0,34	0,32	0,34	0,02	0,62	0,3
TR	0,4	0,39	0,4	0,39	0,43	0,4	0,37	0,4	0,02	0,9	0,3
TR	0,45	0,45	0,46	0,45	0,48	0,47	0,44	0,46	0,02	0,65	0,2
TE	0,5	0,51	0,51	0,51	0,53	0,52	0,49	0,51	0,01	0,48	0,2
TR	0,6	0,64	0,63	0,65	0,63	0,67	0,62	0,64	0,02	0,11	0,3
TR	0	0,1	0,05	0,12	0,05	0,15	0,14	0,1	0,04	0,09	0,2
TR	0,3	0,33	0,3	0,34	0,31	0,32	0,33	0,32	0,02	0,32	0,2
TE	0,35	0,36	0,34	0,37	0,35	0,34	0,36	0,35	0,01	0,86	0,1
TE	0,4	0,4	0,4	0,41	0,4	0,37	0,4	0,4	0,01	0,82	0,4
TR	0,45	0,45	0,46	0,45	0,45	0,4	0,44	0,44	0,02	0,72	0,4
TR	0,5	0,49	0,52	0,49	0,5	0,43	0,49	0,49	0,03	0,71	0,5
TR	0,6	0,55	0,59	0,54	0,57	0,47	0,56	0,55	0,04	0,3	0,4
TR	0,7	0,68	0,7	0,65	0,71	0,55	0,72	0,67	0,06	0,67	0,3
TR	0	0,08	0,1	0,08	0,08	0,14	0,1	0,1	0,03	0,02	0,4
VA	0,35	0,32	0,33	0,33	0,35	0,33	0,31	0,33	0,01	0,14	0,3
TE	0,4	0,37	0,38	0,38	0,4	0,37	0,36	0,38	0,01	0,12	0,3
TR	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,45	0,46	0,47	0,01	0,27	0,1
TR	0,5	0,48	0,49	0,49	0,5	0,47	0,47	0,49	0,01	0,35	0,1
TE	0,6	0,61	0,63	0,63	0,62	0,58	0,61	0,61	0,02	0,47	0,4
VA	0,7	0,66	0,69	0,68	0,66	0,63	0,67	0,66	0,02	0,16	0,4
TR	0	0,01	0,04	0,01	0,02	0,07	0,03	0,03	0,03	0,32	0,3
VA	0,1	0,07	0,09	0,06	0,1	0,12	0,07	0,08	0,02	0,5	0,1
TR	0,15	0,09	0,11	0,08	0,12	0,13	0,08	0,1	0,02	0,08	0,1
VA	0,3	0,26	0,29	0,26	0,29	0,27	0,24	0,27	0,02	0,22	0,3
TR	0,35	0,36	0,38	0,37	0,37	0,38	0,35	0,37	0,01	0,21	0,4
TR	0,4	0,4	0,41	0,41	0,39	0,43	0,4	0,41	0,01	0,6	0,4
TR	0	0,01	0,05	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02	0,33	0,1
TR	0,3	0,27	0,34	0,26	0,27	0,25	0,27	0,28	0,03	0,55	0,4
TR	0,35	0,28	0,35	0,28	0,29	0,26	0,29	0,29	0,03	0,29	0,5
TR	0,4	0,46	0,4	0,47	0,43	0,45	0,48	0,45	0,03	0,29	0,3

Fonte: O próprio autor.

O baixo número de amostras que apresentaram valores não significativos, segundo teste de Tukey e Levene, comprova a proposição de uma modelagem que tem uma boa relação com os dados experimentais a partir da

utilização da MLP.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a influência de parâmetros de conformidade do biodiesel na massa dos antioxidantes BHA e BHT a ser adicionada, utilizando como ferramenta computacional as redes neurais artificiais do tipo *perceptron* de múltiplas camadas. A análise de sensibilidade da rede neural empregada revelou que a variável período de indução foi a mais importante na construção do modelo de regressão. Os testes estatísticos aplicados mostraram que não há diferença significativa entre os valores preditos e experimentais utilizados na validação do modelo preditivo construído, comprovando então a possibilidade de utilização das equações propostas pela RNA na estimativa da massa de antioxidantes em biodiesel.

5 CONCLUSÃO GERAL

Os modelos matemáticos preditivos (regressão múltipla e MLP), que empregam os parâmetros físico-químicos, normalmente analisados nas indústrias produtoras, mostraram-se ser de grande utilidade para avaliar a quantidade de antioxidante BHA ou BHT, que deve ser adicionada ao biodiesel, para que ele atinja, pelo menos, o valor mínimo do período de indução estabelecido pelas agências reguladoras, antes mesmo de sua comercialização.

REFERÊNCIAS

- DE ALMEIDA, V. F. *et al.*, Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 152-160, 2015
- ALVES, S. M.; DUTRA-PEREIRA, F. K.; BICUDO, T. C., Influence of stainless steel corrosion on biodiesel oxidative stability during storage. **Fuel**, v. 249, p. 73-79, 2019
- ALVISO, D.; ARTANA, G.; DURIEZ, T., Prediction of biodiesel physico-chemical properties from its fatty acid composition using genetic programming. **Fuel**, v. 264, p. 116844, 2020
- ANTUNES, A. J.; CANHOS, V. P. **Aditivos em alimentos**. São Paulo: FTPT, 1984
- ASTM, D4052. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. 2011 **ASTM Annual Book of Standards**, 2018
- ASTM, D. 93, Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. **ASTM Annual Book of Standards**, 2002
- ASTM D664-11A. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. **ASTM Annual Book of Standards**, 2011
- ASTM D6304. Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. **ASTM Annual Book of Standards**, 2016
- ASTM D2500: Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products. 2011 **ASTM Annual Book of Standards**, 2002
- ASTM D445-06. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). **ASTM Annual Book of Standards**, 2006
- ATADASHI, I. M. *et al.* The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456-3470, 2012
- AURAND, L. W.; BOONE, N. H.; GIDDINGS, G. G. Superoxide and singlet oxygen in milk lipid peroxidation. **Journal of Dairy Science**, v. 60, n. 3, p. 363-369, 1977
- BISHOP, C. M., **Neural networks for pattern recognition**, New York City, NK: Oxford University Press, 2007
- BONA, E. *et al.* Self-organizing maps as a chemometric tool for aromatic pattern recognition of soluble coffee. **Acta Scientiarum**. Technology, v. 34, n. 1, p. 111-119, 2012

BORSATO, D. *et al.* The simplex-centroid design applied to study of the kinetics of the oxidation of B100 biodiesel in blend with synthetic antioxidants. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010

BORSATO, D. *et al.* Application of artificial neural networks in the geographical identification of coffee samples. **European Food Research and Technology**, v. 233, n. 3, p. 533-543, 2012

BOTELLA, L. *et al.* Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2, 6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. **Frontiers in chemistry**, v. 2, p. 43, 2014

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 2014a

BRASIL, Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, 2014b

BRASIL, Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, 2016

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Produção de biodiesel atinge 452 milhões de litros, maior volume nos últimos dez anos, 2018. Disponível em <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/producao-de-biodiesel-atinge-452-milhoes-de-litros-maior-volume-nos-ultimos-dez-anos> Acesso em 15 maio de 2019a

BRASIL. Resolução n. 798, de 1º de agosto de 2019, que altera a Resolução ANP n. 45 de agosto de 2014. Dispõe sobre a obrigatoriedade de adição de antioxidante em biodiesel independente da matéria prima utilizada na sua obtenção. ed. 148, seção: 1, p. 49, **Diário Oficial da União**, 2019b

BRUCE, P. Y., **Química orgânica**, v. 2, 4 ed, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006

BUOSI, G. M. *et al.* Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: comparison between synthetic and natural antioxidants. **Fuel**, v. 181, p. 759-764, 2016

CHENDYNSKI, L. T. *et al.* Influence of copper and metallic alloys on the oxidation reaction of commercial biodiesel in mixture with natural antioxidant. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 1, p. 90-96, 2019

CHENDYNSKI, L. T. *et al.* Evaluation and application of extracts of rosemary leaves, araçá pulp and peel of bacuri in the inhibition of the oxidation reaction of biodiesel.

Fuel, v. 261, p. 116379, 2020

CORREIA, I. A. S. *et al.* Inhibition of the biodiesel oxidation by alcoholic extracts of green and black tea leaves and plum pulp: Application of the simplex-centroid design. **Renewable Energy**, v. 160, p. 288-296, 2020

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W. C.; ROSSI, E.; FEIDEN, A.; CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F.F. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415–428, 2015

DEBSKA, B.; GUZOWSKA-ŚWIDER, B. Application of artificial neural network in food classification. **Analytica Chimica Acta**, v. 705, n. 1-2, p. 283-291, 2011

EN 14112: Fat and Oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). European Committee for Standardization, 2020

EN 14214: Liquid petroleum products. Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications. Requirements and test methods. European Committee for Standardization, 2020

FREGOLENTE, P. B. L.; FREGOLENTE, L. V.; WOLF MACIEL, M. R., Water content in biodiesel, diesel, and biodiesel–diesel blends. **Journal of chemical & engineering data**, v. 57, n. 6, p. 1817-1821, 2012

GALVAN, D. *et al.* Mathematical Modeling of the Transesterification Reaction by Finite Elements: Optimization of Kinetic Parameters Using the Simplex Sequential Method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 2, p. 313-319, 2020

GAVA, A. J., **Princípios de tecnologia de alimentos**. NBL Editora, 1977

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018

GONÇALVES, H. L. *et al.* Formulation of hydrogels for water removal from diesel and biodiesel. **Separation Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 374-388, 2021

GUNSTONE, F. D.; NORRIS, F. A., **Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology**, ed 1, Pergamon Press, 1983

HAYKIN, S., **Redes neurais: princípios e práticas**. Porto Alegre, RS: Bookman, 2001

HUANG, Y. *et al.*, Estimation of kinematic viscosity of biodiesel fuels from fatty acid methyl ester composition and temperature. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 65, n. 5, p. 2476-2485, 2020

HUMELNICU, C.; CIORTAN, S.; AMORTILA, V., Artificial Neural Network-Based

Analysis of the Tribological Behavior of Vegetable Oil–Diesel Fuel Mixtures. **Lubricants**, v. 7, n. 4, p. 32, 2019

ISSARIYAKUL, T; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014

KARELINA, K. *et al.* Mitogen and stress-activated kinases 1/2 regulate ischemia-induced hippocampal progenitor cell proliferation and neurogenesis. **Neuroscience**, v. 285, p. 292-302, 2015

KNOTHE, Gerhard; STEIDLEY, Kevin R. The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition. **Fuel Processing Technology**, v. 177, p. 75-80, 2018.

KOSIC, D., Fast clustered radial basis function network as an adaptive predictive controller. **Neural Networks**, v. 63, p. 79-86, 2015.

KRISNANGKURA, K.; YIMSUWAN, T.; PAIRINTRA, R.; An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. **Fuel**, v. 85, n. 1, p. 107-113, 2006

LACOSTE, F.; LAGARDERE, L., Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test. **European journal of lipid science and technology**, v. 105, n. 3-4, p. 149-155, 2003

LENG, L. *et al.* Cold flow properties of biodiesel and the improvement methods: a review. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 9, p. 10364-10383, 2020

LINK, J. V. *et al.* Geographical and genotypic segmentation of arabica coffee using self-organizing maps. **Food Research International**, v. 59, p. 1-7, 2014

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

MAIA, E. C. R. *et al.* Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. **Fuel processing technology**, v. 92, n. 9, p. 1750-1755, 2011

MAIRIZAL, A. Q. *et al.* Experimental study on the effects of feedstock on the properties of biodiesel using multiple linear regressions. **Renewable Energy**, v. 145, p. 375-381, 2020

MANTOVANI, A. C. G. *et al.*, Monitoring free radicals formation in the biodiesel oxidation reaction via electronic paramagnetic resonance. **Fuel**, v. 224, p. 255-260, 2018

MISHRA, S.; BUKKARAPU, K. R.; KRISHNASAMY, A., A composition based approach to predict density, viscosity and surface tension of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 285, p. 119056, 2021

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G., **Introduction to linear**

regression analysis. John Wiley & Sons, 2012.

NOBREGA, M. M.; BONA, E.; YAMASHITA, F., An artificial neural network model for the prediction of mechanical and barrier properties of biodegradable films. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 7, p. 4331-4336, 2013

OHLSON, R. Fats and Oils Demetalization: Its Influence on Their Oxidative Stability. In: **Proceedings of the 3rd International Symposium on Metal-catalyzed Lipid Oxidation**, Paris, Institut des Corps Gras, Sept. 1973

ORIVES, J. R. *et al.* Experimental design applied for cost and efficiency of antioxidants in biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 10, p. 1805-1811, 2014a

ORIVES, J. R. *et al.* Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. **Energy conversion and management**, v. 79, p. 398-404, 2014b

OPEC. World Oil Outlook, October 2016. 10th ed. Vienna, Austria: Organisation of the Petroleum Exporting Countries, **OPEC**; 2016

PHAM, M. T. *et al.* Measurement and prediction of the density and viscosity of biodiesel blends. **Int. J. Technol**, v. 9, n. 5, p. 1015-1026, 2018

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924-5950, 2012

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C., Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335-340, 2005

RAMAN, L. A. *et al.* Experimental investigation on performance, combustion and emission analysis of a direct injection diesel engine fuelled with rapeseed oil biodiesel. **Fuel**, v. 246, p. 69-74, 2019

READ, S. J. *et al.* A neural network model of the structure and dynamics of human personality. **Psychological review**, v. 117, n. 1, p. 61, 2010

RITACO, M.; DI LUCIANO, V. Grau de absorção do oxigênio durante a auto -oxidação de substância gordurosa. **Revista Indústria Alimentar**, nº 10, p. 14-26, 1977

RODRIGUES, J. S. *et al.* Comparative study of synthetic and natural antioxidants on the oxidative stability of biodiesel from Tilapia oil. **Renewable Energy**, v. 156, p. 1100-1106, 2020

SHAHABUDDIN, M. *et al.* An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 616-622, 2012

SHIEH, C. J.; LIAO, H. F.; LEE, C. C., Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. **Bioresource technology**, v. 88, n. 2, p. 103-106, 2003

SILVA, E. T. *et al.*, Modelling of relative protection factor of antioxidants TBHQ, BHT and BHA in mixture with biodiesel. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 40, p. e35108-e35108, 2018

SPACINO, K. R. *et al.* EVALUATION OF THE RELATIVE PROTECTION FACTOR OF ROSEMARY EXTRACT IN BIODIESEL IN THE PRESENCE OF TRANSITION METAL IONS. **Química Nova**, v. 43, n. 9, p. 1210-1215, 2020a

SPACINO, K. R. *et al.* The Catalytic Action of Copper Ions and the Rosemary Extract Antioxidant Effect in the Biodiesel Oxidation Reaction and the Implication in Arrhenius Behavior. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 6, p. 1249-1257, 2020b

TANG, H. *et al.* The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 4, p. 373-382, 2008a

TANG, H. *et al.* Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations. **Fuel**, v. 87, n. 13-14, p. 2951-2955, 2008b

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 82, p. 2017-2028, 2018

VUKOVIĆ, N.; MILJKOVIĆ, Z., Robust sequential learning of feedforward neural networks in the presence of heavy-tailed noise. **Neural Networks**, v. 63, p. 31-47, 2015

WANG, W.; LI, F.; LI, Y., Effect of biodiesel ester structure optimization on low temperature performance and oxidation stability. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 2727-2736, 2020