



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JULYANE KAROLYNE TEIXEIRA DA COSTA

**APLICAÇÃO DO MÉTODO SIMPLEX NA OTIMIZAÇÃO
MULTIRRESPOSTA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO
BIODIESEL B100**

JULYANE KAROLYNE TEIXEIRA DA COSTA

**APLICAÇÃO DO MÉTODO SIMPLEX NA OTIMIZAÇÃO
MULTIRRESPOSTA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO
BIODIESEL B100**

Dissertação apresentada para obtenção ao título de mestre na Universidade Estadual de Londrina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, com Área de Concentração em Combustíveis e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Dionísio Borsato.

Londrina
2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C837a Costa, Julyane Karolyne Teixeira da.

Aplicação do método simplex na otimização multirresposta do processo de obtenção do biodiesel B100 / Julyane Karolyne Teixeira da Costa. – Londrina, 2015.

48 f.: il.

Orientador: Dionísio Borsato.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2015.

Bibliografia: f. 44-48.

1. Biodiesel. – Teses. 2. Biodiesel - Agentes oxidantes. - Teses. 3. Biocombustíveis - Estudo de viabilidade. – Teses. 4. Esterificação (Química). – Teses. I. Borsato, Dionísio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

CDU 662.755

JULYANE KAROLYNE TEIXEIRA DA COSTA

**APLICAÇÃO DO MÉTODO SIMPLEX NA OTIMIZAÇÃO
MULTIRRESPOSTA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BODIESEL
B100**

Dissertação apresentada para obtenção ao título de mestre na Universidade Estadual de Londrina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, com Área de Concentração em Combustíveis e Biocombustíveis.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Dionísio Borsato
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dra. Terezinha de Jesus Farias
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Cássio Egidio Cavenaghi Prete
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 27 de março de 2015

A Deus por estar comigo nessa caminhada,
minha família e meu orientador por me
apoiarem.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por iluminar e abençoar minha trajetória me dando sabedoria, oportunidade de viver, paciência e fôlego de vida a cada amanhecer.

Aos meus pais pelo apoio e por tudo que sempre fizeram por mim, pela sua simplicidade, exemplo, amizade, carinho, e por acreditar na minha capacidade e caráter, sendo fundamentais na minha vida pessoal e acadêmica, também a minha irmã Danielle que me ajudou nos detalhes finais da dissertação.

A todos que acreditaram na minha capacidade com muito amor, paciência, amizade, companheirismo e motivação durante esses anos de muita vitória e dedicação.

A minha coordenadora de curso Carmen Guedes e todos os professores, que contribuíram e enriqueceram meus conhecimentos e minha vida acadêmica.

Ao meu orientador Dionísio Borsato por me ajudar com seus ensinamentos, pelas críticas construtivas e pelo carinho que teve comigo.

A Kelly Spacino por me ajudar durante todas as etapas da dissertação, a Karina Angilelli, Elisangela Tavares, Juliane Resges, Diego Galvan, Lívia Ramazoti e toda equipe do laboratório de combustíveis e bicompostíveis da UEL, que me acolheram e me ajudaram sem medir esforços. Muito obrigada mesmo, que Deus abençoe a cada um de vocês.

**“O Senhor é meu pastor e nada me
faltará.”**

(Salmos 23;1)

COSTA, Julyane Karolyne Teixeira da. **Aplicação do Método Simplex na Otimização Multirresposta do Processo de Obtenção do Biodiesel B100**. 2015. 48. Dissertação de Mestrado em Bioenergia – Universidade Estadual de Londrina UEL, Londrina, 2015.

RESUMO

O processo de obtenção de biodiesel B100, a partir da transesterificação em meio básico de uma mistura de óleo vegetal e gordura animal, foi otimizado utilizando o método simplex supermodificado. O rendimento da reação, o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), a estabilidade à oxidação e o custo da matéria prima foram as variáveis resposta utilizadas. A otimização multirresposta, utilizando as equações preditivas obtidas a partir do delineamento simplex-centroide acopladas às funções de desejabilidade, apresentou uma formulação ótima da mistura ternária, contendo 38,84% de óleo de soja, 21,90 % de sebo bovino e 39,25 % de gordura de ave com rendimento de 94,94 %, estabilidade oxidativa a 110 °C de 8,99 horas, ponto de entupimento de filtro a frio de 2,83 °C e custo de R\$ 1919,41/ tonelada. A validação mostrou não haver diferença significativa entre os valores preditos e a média em triplicata dos valores experimentais. Foram analisados os principais parâmetros de conformidade do biodiesel otimizado como massa específica a 20°C, ponto de fulgor, índice de acidez, índice de iodo, glicerina livre, glicerina total, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, metanol e ésteres totais, todos apresentaram valores de acordo com a legislação vigente da ANP. O biodiesel com 100% de óleo de soja foi obtido em maior rendimento e menor valor para o PEFF devido ao alto grau de insaturação, mas apresentou custo e P.I elevado. O biodiesel contendo 50% de gordura de ave e 50% de sebo bovino apresentou maior estabilidade oxidativa, devido ao alto grau de saturação e baixo custo, mas apresentou alto PEFF. As misturas ternárias se mostraram eficientes no equilíbrio de cada característica, assim pode-se obter um biodiesel conforme a legislação.

Palavras-chave: Funções de desejabilidade; Ponto de entupimento; Rendimento; Estabilidade à oxidação; Biocombustível.

COSTA, Julyane Karolyne Teixeira da. **Application of simplex optimization in multiresponse process of obtaining biodiesel B100 method.** 2015.48. Dissertation (MSc in Bioenergy) - State University of Londrina UEL, Londrina, 2015.

ABSTRACT

The process for obtaining biodiesel B100 from the transesterification in a basic medium, of a mixture of vegetable oil and animal fat is optimized using the simplex method supermodified. The yield of the reaction, the point of clogging cold (PCC), oxidation stability and the cost of the raw response variables were used. The multiresponse optimization using the predictive equations obtained from the simplex-centroid design coupled desirability functions, showed an optimal formulation containing 38.84% of soybean oil, beef tallow 21.90% and 39.25% fat bird with a yield of 94.94%, oxidative stability at 110 ° C for 8.99 hours, point of cold filter plugging of 2.83 ° C and the cost of R \$ 1,919.41. The validation showed no significant difference between the predicted values and the average of triplicate experimental values. The main compliance parameters of optimized biodiesel as density to 20 ° C, flash point, acid value, iodine value, free glycerin, the total glycerin, monoglycerides, diglycerides, triglycerides, methanol and total esters, were analyzed and all showed values according with current legislation of the ANP. Biodiesel 100% soybean oil had a higher yield, but presented high cost and lower value for PCC due to the high degree of unsaturation. Biodiesel containing 50% poultry fat and 50% beef tallow had a higher oxidative stability due to the high degree of saturation, low cost and high PCC. The binary and ternary mixtures are shown effective in balancing each feature thus can obtain biodiesel according to regulations.

Key Words: Functions of desirability; point of blockage; income; oxidative stability; biofuel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de transesterificação.....	17
Figura 2 - Delineamento experimental simplex-centroide para três componentes. ..	21
Figura 3 - (A) As misturas sendo agitada a temperatura de 60°C (B) Separação do glicerol (C) Lavagem do biodiesel com solução de ácido acético (0,01 mol. L ⁻¹).	24
Figura 4 - Aparelho Rancimat modelo 873.	25
Figura 5 - Gráfico de Pareto indicando os termos significativos para o rendimento da reação (Y ₁).	29
Figura 6 - Região de combinação entre as variáveis x ₁ , x ₂ e x ₃ para a resposta rendimento da reação.	30
Figura 7 - Gráfico de Pareto indicando os termos significativos para estabilidade oxidativa a 110 °C.	31
Figura 8 - Região de combinação entre as variáveis x ₁ , x ₂ e x ₃ para estabilidade oxidativa (Y ₂).	32
Figura 9 - Gráfico de Pareto indicando os pontos significativos do ponto de entupimento (Y ₃). Equação 6.	33
Figura 10 - Região de combinação entre as variáveis x ₁ , x ₂ e x ₃ para (Y ₃) ponto de entupimento.....	34
Figura 11 - Região de combinação entre as variáveis x ₁ , x ₂ e x ₃ para (Y ₄) custo.....	35
Figura 12 - Estabilização dos valores das porcentagens de óleo de soja durante a aplicação do método simplex.	36
Figura 13 - Estabilização dos valores das porcentagens do sebo bovina durante a aplicação do método simplex.	37
Figura 14 - Estabilização dos valores das porcentagens de gordura de ave durante a aplicação do método simplex.	37
Figura 15 - Estabilização dos valores das respostas para rendimento durante a aplicação do método simplex.	38
Figura 16 - Estabilização dos valores das respostas para estabilidade oxidativa durante a aplicação do método simplex.	38
Figura 17 - Estabilização dos valores das respostas para ponto de entupimento de filtro a frio durante a aplicação do método simplex.	39
Figura 18 - Estabilização dos valores das respostas para custo durante a aplicação do método simplex.	39

Figura 19 - Perfil cromatográfico do biodiesel obtido utilizando a otimização multirresposta.....43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores do rendimento da reação, estabilidade oxidativa, ponto de entupimento e custo obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide.	26
Tabela 2 - Análise de variância para a resposta rendimento (Y_1).	29
Tabela 3 - Análise de variância para a resposta estabilidade oxidativa a 110 °C (Y_2).	30
Tabela 4 - Análise de variância para a resposta Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (Y_3).	32
Tabela 5 - Valores da importância relativa, proporção e respostas obtidas no simplex utilizado como critério de convergência.	40
Tabela 6 - Valores obtidos dos testes estatísticos utilizados na comparação de médias dos ensaios escolhidos.	41
Tabela 7 - Parâmetros de conformidade do biodiesel otimizado.	42

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Modelo Matemático.....	21
Equação 2 - Função de transformação de cada variável dependente em um valor de desejabilidade.....	22
Equação 3 - Média geométrica das funções individuais.....	22
Equação 4 - Equação para rendimento contendo apenas os termos significativos em nível de 5 %.....	28
Equação 5 - Equação para estabilidade oxidativa contendo apenas os termos significativos em nível de 5%.....	28
Equação 6 - Equação para (PEFF) contendo apenas os termos significativos em nível de 5 %.....	28
Equação 7 - Equação para Custo contendo apenas os termos significativos em nível de 5 %.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE – Agência Internacional de Energia

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível

ASTM – American Society for Testing and Materials

EN – Norma Européia

G.L. – Graus de Liberdade

I. R. – Importância Relativa

MME – Ministério de Minas e Energia

NBR – Associação Brasileira de Normas Técnicas

p – p-valor

PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

PI – Período de indução

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 BIOCOMBUSTÍVEL.....	16
2.1 BIOCOMBUSTÍVEL.....	16
2.2 ÓLEO DE SOJA	18
2.3 GORDURA ANIMAL.....	18
2.4 VARIÁVEIS.....	18
2.5 DELINEAMENTO DE MISTURAS.....	19
3 OBJETIVOS	20
3.1 OBJETIVO GERAL.....	20
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 APLICATIVO SIMPLEX	20
4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	20
4.3 MODELO MATEMÁTICO	21
4.4 OTIMIZAÇÃO	22
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	23
4.6 BIODIESEL.....	23
4.7 RENDIMENTO	24
4.8 ESTABILIDADE OXIDATIVA A 110°C.....	24
4.9 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (PEFF)	25
4.10 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	25
4.11 ANÁLISE DE CONFORMIDADE	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 RENDIMENTO DA REAÇÃO.....	28
5.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA A 110°C	30
5.3 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO	32
5.4 CUSTO DA MATÉRIA PRIMA.....	34
5.5 OTIMIZAÇÃO MULTIRRESPOSTA	35
6 CONCLUSÕES	43
REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

Os processos para a produção de biodiesel e as matérias primas utilizadas dependem da região considerada, devendo ser levado em conta as possibilidades de geração de emprego, as diversidades sociais, econômicas e ambientais que geram distintas motivações regionais para a sua produção e consumo (BALAT, 2011).

O óleo de soja na produção de biodiesel é muito utilizado devido suas características, além de ter uma grande produção de grãos no Brasil é um ácido graxo insaturado, fazendo com que o biodiesel produzido tenha características positivas como baixo ponto de entupimento e alto rendimento, mais devido ao baixo período de indução e ao custo elevado quando comparado com outras matérias primas, o óleo de soja pode ser utilizado com misturas binárias ou ternárias com outras matérias primas que possam suprir suas deficiências, o baixo período de indução e o custo elevado. As mais utilizadas são os óleos de frituras usados, gorduras animais como sebo bovino, gordura de frango e suína entre outras que vem sendo bastante estudadas. (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009; CUNHA *et al.*, 2013).

A alta disponibilidade no mercado e baixo preço vem chamando a atenção da indústria para a gordura animal já que o seu uso, em conjunto com o óleo de soja, para a produção do biodiesel pode diminuir o custo de produção embora possa acarretar problemas no produto (MOTHÉ *et al.*, 2005; BORSATO *et al.*, 2010).

O uso recente do sebo bovino na produção de biodiesel representa uma nova aplicação favorável ambientalmente, pois contribui para solução dos problemas de gestão de resíduos já que as gorduras extras que não são utilizadas pela indústria de sabão, quando estas estão sobrecarregadas, acabam sendo incineradas ou descartadas em aterros sanitários (MATA, 2011; GHAZAVI; FALLAHIPANAH; JESHVAGHANI, 2013). O Brasil é o terceiro produtor mundial de carne de aves e a maior parte da gordura obtida é utilizada pela indústria cosmética e na produção de ração animal, no entanto cerca de 500 mil toneladas de gordura de aves são geralmente rejeitadas, dados do ano de 2007 (CENTENARO; FURLAN; SOARES, 2008; RAMALHO *et al.*, 2011;).

É de fundamental importância que a matéria prima escolhida seja de boa qualidade não comprometendo o produto final visto que o uso de biodiesel de qualidade inferior em motores pode provocar danos em bombas e em todo o sistema que entra em contato com o combustível (PAULA *et al.*, 2011). Existe grande preocupação com a caracterização e qualidade do biocombustível, pois o mesmo deve estar em conformidade com as especificações determinadas pela Agência Nacional do Petróleo para ser um produto comercializável (PAULA *et al.*, 2011; GALVAN *et al.*, 2013).

O desenvolvimento de novos produtos, além de considerações técnicas, legais e mercadológicas, requer também processos de otimização que possam buscar melhores condições de processamento e formulação, com alta qualidade e baixo custo. No decorrer dos anos, vários métodos de otimização foram desenvolvidos (BORSATO *et al.*, 2010).

Uma proposta inovadora, conhecida por simplex, foi apresentada por Spendley *et al.* (1962). O simplex é uma figura regular que se desloca sobre uma superfície, de modo a evitar regiões de resposta não satisfatória. No espaço n -dimensional o simplex é um poliedro com faces planas contendo $n+1$ vértices, onde n é o número de variáveis (contínuas ou discretas) independentes. O método é um procedimento recorrente, que tende a levar o simplex a um valor ótimo através da reflexão de pontos específicos. Uma vez nas vizinhanças do ótimo, o simplex pode sofrer contração com o objetivo de determinar uma posição mais precisa (GAO; HAN, 2012; BREA, 2013). O simplex é de fácil implantação nos processos automatizados. Sua aplicação é relativamente fácil e rápida, e permite, com boa margem de segurança, localizar a região ótima, apesar de não oferecer informações claras com respeito ao comportamento das variáveis (CARNEIRO *et al.*, 2005; GAO; HAN, 2012; KONSTANTINIDIS *et al.*, 2012). Segundo Carneiro *et al.*, (2005), a otimização simplex é um procedimento automatizável para planejamentos experimentais seqüenciais. Uma vez estabelecidos os parâmetros para a condição inicial, novas sequencias experimentais são sugeridas pelo algoritmo. Assim, todos os experimentos podem ser orientados automaticamente em direção ao ótimo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIOCOMBUSTÍVEL

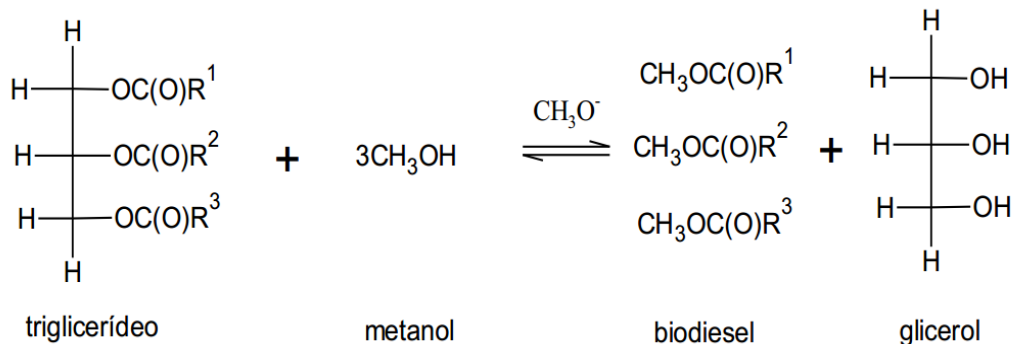
Para um país em desenvolvimento o combustível é de fundamental importância no setor econômico. Com a crise na maior indústria petrolífera do país e os altos valores de preço do combustível é necessário investir cada vez mais em combustíveis com fontes renováveis, com baixos valores de produção e menores impactos ambientais. (RUSCHEL *et al.*, 2014)

Em 1892 Rudolf Diesel patenteou o primeiro motor diesel para funcionar com óleo vegetal. E no ano de 1900 testou o motor com óleo de amendoim e obteve sucesso. Com o baixo preço, facilidade de extração e refinamento e a oferta abundante dos derivados de petróleo, o diesel mineral tornou-se viável na época. A partir de 1970 pesquisadores desenvolveram combustíveis alternativos derivados de óleos vegetais, motivados por circunstâncias políticas, preocupações ambientais e aspectos econômicos (RUSCHEL *et al.*, 2014).

No Brasil o uso de energia renovável corresponde a 40% aproximadamente da matriz energética, a média mundial é de 13,3% de acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE) (BRASIL: MME, 2011). As principais matérias primas utilizadas para produção de biodiesel são: a soja com 84,0%; gordura animal 12,4% e algodão 2,1% (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

O biodiesel é um bicomcombustível que é produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal, pela transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta, como por exemplo, metanol e etanol, o mais utilizado é o metanol, pois reage com facilidade com o triglicerídeo e dissolve melhor o catalisador básico, o produto resulta em ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa e glicerol como subproduto (PEREIRA *et al.*, 2012; GERIS *et al.*, 2007;).

Figura 1 - Reação de transesterificação.



Fonte: (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

A Definição dada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) diz que o biodiesel é um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” (BRASIL, 2008).

O biodiesel tem seu tempo de estocagem limitado, pois oxida com facilidade, isto pode ocorrer devido à ação da luz, do ar e temperatura e umidade elevada, além do seu contato com contaminantes, isto acarreta ao biodiesel elevação da acidez, da corrosividade e formação de produtos indesejáveis, alterando a qualidade do biodiesel (CINI *et al.*, 2013).

Para a avaliação da qualidade do biodiesel a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece, através da Resolução nº 14, de 2012, e do respectivo Regulamento Técnico nº 4/2012 os critérios a serem adotados (MORAIS *et al.*, 2013).

Em 14/9/2004, o Congresso Nacional aprovou a Medida Provisória 214, abrindo a possibilidade do uso do biodiesel fora do campo de pesquisa, com fins efetivos de uso em larga escala. Posteriormente, em 13/1/2005, a lei Nº 11.097 regularizou a introdução do mesmo no território brasileiro, estipulando a meta de 5% de adição do produto ao óleo diesel em um prazo máximo de oito anos (GERIS *et al.*, 2007). Em 24 de setembro de 2014 o congresso nacional decretou e a presidente sancionou a Lei Nº 13.033 que ficam estabelecidos os percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel de 6% a partir de 1º de julho de 2014 e 7% a partir de 1º de novembro de 2014 (PALÁCIO DO PLANALTO, 2015)

As principais vantagens da utilização dos biocombustíveis são: a diminuição de emissão de gases poluentes tendo uma menor contribuição no efeito

estufa; não possui compostos de enxofre e aromáticos; são biocombustíveis atóxicos e biodegradáveis; tem poder lubrificante; são obtidos a partir de fontes renováveis; contam com vasta quantidade de matéria prima, podendo assim variar o valor do custo de produção; e pelo fato de poder ser misturado ao diesel fóssil em qualquer proporção. Algumas desvantagens são a facilidade de oxidação do produto e formação de cristais em baixas temperaturas (AGUIEIRAS; SOUZA; LANGONE, 2013; PEREIRA *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

2.2 ÓLEO DE SOJA

A soja é a principal matéria prima utilizada na produção do biodiesel devido à magnitude do seu cultivo, segundo a EMBRAPA correspondem a 49% da área plantada em grãos do país, os avanços tecnológicos, o manejo e eficiência dos produtores são os responsáveis pelo crescimento no país. O Brasil está classificado como segundo maior produtor mundial de soja, em primeiro está o EUA (EMBRAPA, 2015).

Segundo a CONAB, o cultivo na safra 2013/2014 preencheu uma área de 30,1 milhões de hectares e obteve uma produção de 85,6 milhões de toneladas com produção média de 2.842kg por hectare. No Brasil o cultivo em maior proporção encontra-se nas regiões centro oeste e sul do país (CONAB, 2015). O grão de soja é utilizado na alimentação humana, fabricação de rações animais e produção de biodiesel (EMBRAPA, 2015).

2.3 GORDURA ANIMAL

A gordura animal é a segunda matéria prima, mais utilizada para produção de biodiesel. Uma grande vantagem é seu baixo preço, pois converte um resíduo que seria descartado em matéria prima fonte de energia renovável e rentável. O sebo bovino é muito utilizado para produção de biodiesel, tem uma característica positiva, uma alta estabilidade oxidativa por possuir elevado teor de éster saturado que ajuda no tempo de estocagem do biodiesel. Uma desvantagem é o alto ponto de entupimento de filtro a frio que foi contornado com a mistura da gordura animal com o óleo de soja (FERNANDES JÚNIOR *et al.*, 2012).

A gordura de ave tem baixo valor econômico e propriedades

semelhantes ao óleo de soja, sendo uma boa opção para produção de biodiesel. Pelo fato do Brasil ser o terceiro maior produtor de carnes de ave, a gordura de ave se torna um resíduo poluente, pois são descartadas 500 mil toneladas desse resíduo por ano, que poderia ser utilizado como matéria prima para produção de biodiesel, dados de 2007 (RAMALHO *et al.*, 2011).

2.4 VARIÁVEIS

O Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF) análise importante quando o combustível funciona em baixas temperaturas, pois isto influencia diretamente na operação do motor (CUNHA; KRAUSE; MORAES, 2009). Outro parâmetro de grande importância para o controle da qualidade do biodiesel é a estabilidade oxidativa que expressa, pelo período de indução (PI), a resistência da amostra à oxidação (GALVAN *et al.*, 2014). Estas especificações estão relacionadas diretamente as estruturas químicas presentes na matéria-prima, cadeias saturadas apresentam uma maior estabilidade à auto-oxidação em contrapartida, cadeias insaturadas tem menor tendência a se solidificar em temperaturas menores. (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009; GALVAN *et al.*, 2014).

2.5 DELINEAMENTO DE MISTURAS

Delineamentos experimentais são vistos como uma tecnologia de qualidade para atingir excelência de um produto (MARCHI *et al.*, 2010). Dentre os diversos delineamentos destaca-se o de misturas, onde dois ou mais componentes são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são registradas (BREITKREITZ; JARDIM; BRUNS, 2009; CINI *et al.*, 2013).

O desenvolvimento de qualquer produto envolvendo mais de um ingrediente requer algumas formas particulares de experimentos para a mistura (THONSON, 1981). Delineamentos para mistura são empregados em vários experimentos para o desenvolvimento de produtos. As respostas dependem somente, das proporções dos componentes presentes na mistura e não da quantidade absoluta na mistura (CORNELL, 1990; BORSATO *et al.*, 2010).

Uma dificuldade encontrada em muitos experimentos para mistura é que alguns dos componentes estão sujeitos a limites superior e ou inferior. Tais

limites podem produzir regiões do delineamento com formas diferenciadas para a qual é impossível utilizar alguns delineamentos. Mclean e Anderson (1966) propuseram uma solução para este problema através da realização dos experimentos em pontos extremos e vários centróides na região de restrição do delineamento. Esses procedimentos são conhecidos como delineamentos de vértices extremos e, como os delineamentos de Scheffé (STEINBERG; HUNTER, 1984), permitem explorar toda a região experimental (BORSATO *et al.*, 2010).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo aplicar o método simplex na otimização multirresposta do custo, rendimento, ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade oxidativa, do processo de obtenção do biodiesel B100 utilizando uma mistura ternária de óleo de soja, gordura de ave e sebo bovino.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer qual a melhor mistura de matéria prima, para aumentar o rendimento da reação de transesterificação;
- Aplicar o delineamento de misturas para estudar a região experimental.
- Aplicar modelos matemáticos para otimizar as equações preditivas obtidas pelo delineamento de misturas utilizando o aplicativo desenvolvido e com isso, estabelecer a melhor formulação;
- Determinar o rendimento da reação;
- Determinar a estabilidade à oxidação pelo Rancimat;
- Determinar o ponto de entupimento de filtro a frio;
- Determinar o custo da reação;
- Validar os dados obtidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

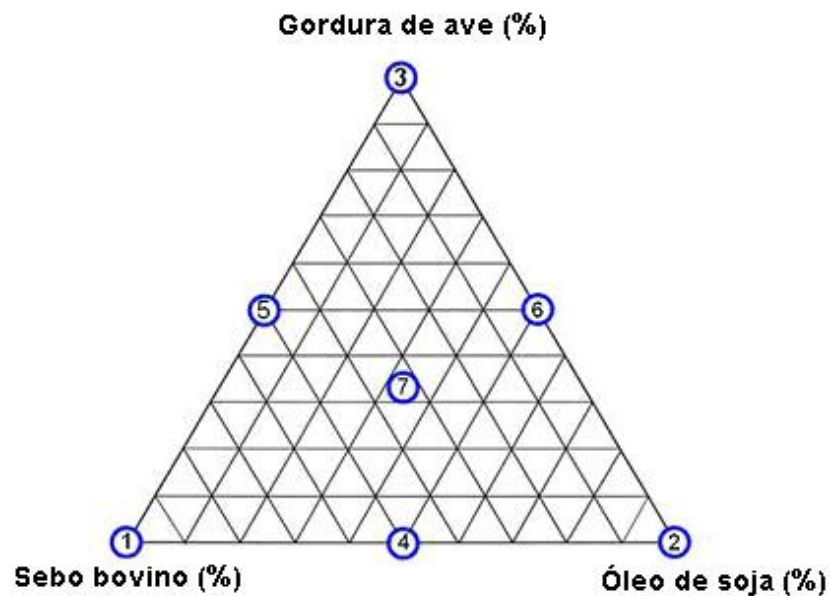
4.1 APLICATIVO SIMPLEX

O aplicativo foi desenvolvido em planilha Excel de acordo com o proposto por Bona et al., (2000).

4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Foi aplicado o planejamento simplex-centroide com 3 repetições no ponto central, com $2^q - 1$ combinações de misturas (Figura 2) sendo q o número de componentes com soma igual a 1 ou 100% (HILL; LEWICKI, 2006).

Figura 2 - Delineamento experimental simplex-centroide para três componentes.



Fonte: BORSATO, 2010

4.3 MODELO MATEMÁTICO

A função utilizada:

$$Y_n(x) = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (1)$$

Onde, Y_n representa a função resposta dos dados experimentais (rendimento; PI ou Estabilidade Oxidativa; PEFf e custo); x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis independentes correspondendo à porcentagem de óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave, respectivamente e β os parâmetros estimados (STATISTICA, 2009).

4.4 OTIMIZAÇÃO

A busca do ótimo foi realizada utilizando um programa computacional multirresposta que combina a equação 1 com o método de otimização simplex super modificado acoplado às funções de desejabilidade de Derringer & Suich (1980). Estas funções envolvem a transformação de cada variável dependente em um valor de desejabilidade d_n sendo $0 \leq d_n \leq 1$. A normalização das respostas segue a expressão:

$$d_n = \left(\frac{Y - a}{b - a} \right)^s \quad (2)$$

$d_n = 0$ para $Y_n \leq a$ (limite inferior)

$0 < d_n < 1$ para $a < Y_n < b$

$d_n = 1$ para $Y_n \geq b$ (limite superior)

Na maximização **a** é o limite inferior e **b** o limite superior das respostas e, na minimização estes limites foram invertidos, o que vale a um complemento $(1-d_i)$. O expoente **s** representa o parâmetro ponderal subjetivo relacionado ao grau de importância da variável escolhida a ser especificado pelo usuário. A função de conveniência das respostas combinadas é definida como a média geométrica das funções individuais:

$$D = (d_1 \cdot d_2 \dots d_n)^{1/n} \quad (3)$$

Um valor nulo de d_n indica que a contribuição de D é zero representando uma resposta insatisfatória. Por outro lado, se o valor da função de

conveniência é máximo ($D = 1$) a contribuição geral é alcançada o que permite continuar a otimização.

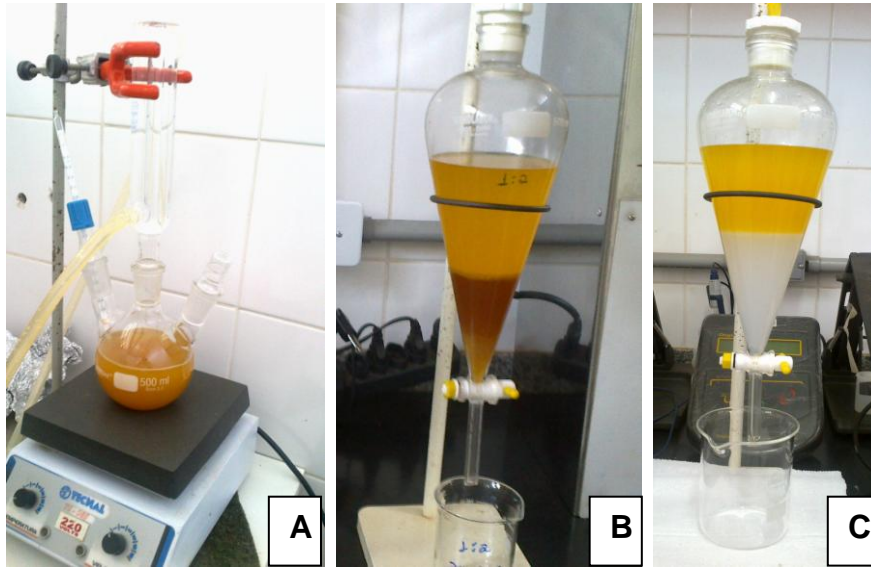
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os coeficientes da regressão e a análise de variância foram determinados por meio do software Statistica v.9.0.

4.6 BIODIESEL

Foram utilizadas como matéria prima: sebo bovino (Frigorífico Frambov: Rolândia–PR, Brasil), gordura de ave (Big Frango: Rolândia–PR, Brasil) e óleo de soja convencional não transgênica, sem antioxidantes (Cooperativa Encopa: Cambé-PR, Brasil). A reação de transesterificação foi realizada utilizando metóxido de sódio (Sigma - Aldrich: 95%) como catalisador, por rota metílica, metanol grau P.A. (Fmaia: 99,8%), e foram utilizadas 300g de matéria prima, cuja as proporções foram estabelecidas pelo delineamento de misturas. As misturas foram submetidas à agitação lenta com aquecimento sob refluxo a uma temperatura de 60°C por 2 horas (BORSATO *et al.*, 2010). Em seguida, o biodiesel foi separado do glicerol, por meio de decantação em funil de separação, lavado com uma solução de ácido acético (0,01 mol.L⁻¹), lavado com água até pH neutro e desumidificado com sulfato de sódio anidro (Química Moderna: 99%).

Figura 3 - (A) As misturas sendo agitada a temperatura de 60°C **(B)** Separação do glicerol **(C)** Lavagem do biodiesel com solução de ácido acético (0,01 mol. L⁻¹).



Fonte: O autor, 2015.

4.7 RENDIMENTO

O rendimento em porcentagem foi determinado de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação levando-se em consideração a massa de biodiesel obtida e a massa das matérias primas utilizadas, tendo como base de cálculo a massa molar do ácido oléico.

4.8 ESTABILIDADE OXIDATIVA A 110°C

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisa de Análises de Combustíveis/UEL. As amostras de 3 g de biodiesel para cada ponto do delineamento foram submetidas ao aquecimento acelerado a 110 °C de acordo com o método EN 14112, utilizando-se o equipamento Rancimat (Marca: Metrohm ® Suíça; Modelo: 873), com taxa de insuflação de ar de 10 L h⁻¹, para determinação do período de indução (Figura 4). O Método Rancimat é regulamentado pelas normas EN 14214, EN 14112 e ASTM D 6751-11b. Estas normas especificam como limites mínimos de Período de Indução (IP) 3 h na norma americana e 6 h na européia ambas a 110 °C (SANTOS *et al.*, 2012; IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006).

Figura 4 - Aparelho Rancimat modelo 873.



Fonte: O autor, 2015.

4.9 PONTO DE ENTUPIAMENTO DE FILTRO A FRIO (PEFF)

As análises foram realizadas pela empresa CHRONION Análises Químicas e Comércio LTDA (Quatro Barras - PR, Brasil) utilizando o método NBR 14747 segundo especificação da ANP n°14 de 11/05/2012, determina um PEFF para cada estado do Brasil, que varia de acordo com as estações do ano, o valor mais baixo estipulado de 5° C é encontrado para a região Sul (CUNHA *et al.*, 2009).

4.10 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso modelo GC-17A, com detector de ionização de chama (Shimadzu), com coluna DB1 (J&W Scientific) – 100% polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25µm de espessura de filme. Os dados foram coletados por meio do software CLASS-CR10 Shimadzu.

4.11 ANÁLISE DE CONFORMIDADE

As análises foram realizadas segundo NBR 14448 para índice de acidez da matéria prima. Para o biodiesel as determinações foram realizadas seguindo a norma ASTM D93 para ponto de fulgor, ASTM D664 para índice de

acidez, EN14111 para índice de iodo, ASTM D4052 para massa específica e ASTM D6584 para o teor de glicerina livre e total, mono-, di- e triglicerídeos. O teor de álcool pela EN 14110 e de ésteres pela EN 14103.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou sua susceptibilidade à oxidação, o biodiesel B100 foi submetido ao teste de oxidação acelerado a 110°C (EN 14112, 2003).

O delineamento experimental de mistura simplex-centroide, composto de 7 ensaios com 3 repetições no ponto central (Tabela 1), foi utilizado para avaliar o efeito do óleo de soja (x_1), sebo bovino (x_2) e gordura de ave (x_3) na produção de biodiesel B100.

As respostas rendimento da reação, período de indução, ponto de entupimento e custo para todos os ensaios, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores do rendimento (Rend / %) da reação, estabilidade oxidativa (P.I / h), ponto de entupimento (PEFF / °C) e custo (R\$ / Tonelada) obtidos segundo o delineamento experimental de mistura simplex-centroide.

Ensaio	Mistura*	Respostas			
		Rend. / %	P. I. / h	PEFF / °C	Custo / R\$**
1	(1; 0; 0)	98,853	3,76	-5	2300
2	(0; 1; 0)	95,011	9,57	16	1100
3	(0; 0; 1)	91,96	9,77	0	2000
4	(½; ½; 0)	97,619	8,19	7	1700
5	(½; 0; ½)	93,32	7,92	-2	2150
6	(0; ½; ½)	94,388	12,92	10	1550
7	(⅓; ⅓; ⅓)	95,795	10,04	5	1800
7	(⅓; ⅓; ⅓)	95,671	9,27	6	1800
7	(⅓; ⅓; ⅓)	95,218	10,07	5	1800
7	(⅓; ⅓; ⅓)	95,63	9,35	5	1800

*Proporção de óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave.

** Custo R\$ / tonelada.

Fonte: O autor, 2015.

O biodiesel obtido com o uso de 100% de gordura de ave foi o de menor rendimento (91,96%) e o obtido apenas com óleo de soja foi o que apresentou o maior rendimento (98,85%), enquanto aquele obtido com sebo bovino apresentou um valor intermediário de 95,01%. No entanto, a matéria prima que forneceu maior rendimento foi a de maior custo e menor PI e PEFF.

Os limites utilizados foram; rendimento ($92\% \leq Y_1 \leq 100\%$) e Custo ($R\$1550 \leq Y_4 \leq R\2300) foram estimados a partir dos dados experimentais (Tabela 1) e para estabilidade oxidativa ($6h \leq Y_2 \leq 12h$) e ponto de entupimento de filtro a frio ($-5^\circ\text{C} \leq Y_3 \leq 5^\circ\text{C}$) os limites foram estimados a partir dos parâmetros de conformidades estabelecidos pela ANP. A especificação estabelecida pelo método de ensaio EN 14112 indica que a estabilidade oxidativa a 110°C deve ser igual ou superior a 6 horas. De acordo com a Tabela 1, para esta temperatura, apenas o biodiesel B100 produzido com óleo de soja apresentou período de indução inferior ao mínimo estabelecido (BRASIL, 2012).

Como esperado o biodiesel com 100% de óleo de soja apresentou menor valor para o PEFF (-5°C) devido ao alto grau de insaturação, enquanto que o biodiesel formulado com 100% de sebo de bovino resultou maior valor (16°C) e o de 100% de gordura de ave que tem grau de saturação intermediário teve como resposta 0°C . As misturas binárias e ternárias se mostraram eficientes na diminuição deste parâmetro principalmente quando o produto foi obtido com a presença de óleo de soja comprovando, com isto, a dependência do PEFF com as propriedades dos ésteres que compõem o biodiesel (KNOTHE, 2005; IMAHARA; MINAME; SAKA, 2006).

Geralmente, matérias primas com maior quantidade de ácidos graxos saturados apresentam menor custo, como no caso do sebo bovino, enquanto óleos vegetais, como o de soja apresentam maior custo e a gordura de ave um valor intermediário ao óleo de soja e sebo bovino (KNOTHE, 2005). O emprego de um único constituinte na produção de biodiesel pode ocasionar problemas no produto final. Como o óleo de soja é mais susceptível a oxidação devido à abundância de ácidos graxos insaturados em sua composição, ele apresenta melhores propriedades físico-químicas a baixas temperaturas, enquanto que no sebo bovino ocorre predominância de ácidos graxos saturados, o que lhe confere maior estabilidade a oxidação e menor desempenho a baixas temperaturas (YANG *et al.*, 2013).

Com a aplicação do delineamento experimental de mistura simplex-centroide, os modelos contendo apenas os termos significativos em nível de 5%, representados pelas equações (4), (5), (6) e (7), foram obtidos para o rendimento da reação (Y_1), estabilidade oxidativa a 110 °C (Y_2), ponto de entupimento de filtro a frio (Y_3) e custo (Y_4). Os coeficientes de determinação (R^2) variaram de ($0,94 \leq p \leq 1,00$), e os coeficientes (R^2) ajustados para as equações de ($0,92 \leq p \leq 1,00$) (STATISTICA, 2009).

$$Y_1 = 98,7867x_1 + 94,9447x_2 + 91,8937x_3 + 4,0736x_1x_2 - 7,0204x_1x_3 + 4,9356x_2x_3 \quad (4)$$

$$Y_2 = 4,6032x_1 + 10,0447x_2 + 10,0967x_3 + 12,0643x_2x_3 \quad (5)$$

$$Y_3 = -4,8344x_1 + 16,0015x_2 + 0,1657x_3 + 5,6412x_1x_2 + 7,6412x_2x_3 \quad (6)$$

$$Y_4 = 2300,00x_1 + 1100,00x_2 + 2000,00x_3 \quad (7)$$

A qualidade das equações ajustadas foi comprovada pelas análises de variância que indicaram modelos estatisticamente significativos em nível de 5% ($1 \times 10^{-6} \leq p \leq 9 \times 10^{-4}$) com falta de ajuste não significativa ($0,11 \leq p \leq 0,74$) no mesmo nível de variação. Portanto, como os coeficientes de determinação foram superiores a 0,90, com desvios da regressão não significativos em nível de 5% e com modelos matemáticos significativos eles podem ser utilizados para fins preditivos.

5.1 RENDIMENTO DA REAÇÃO

A análise de variância para o rendimento da reação (Tabela 2) indicou que o modelo proposto é significativo em nível de 5% e o desvio da regressão é não significativo no mesmo nível de variação.

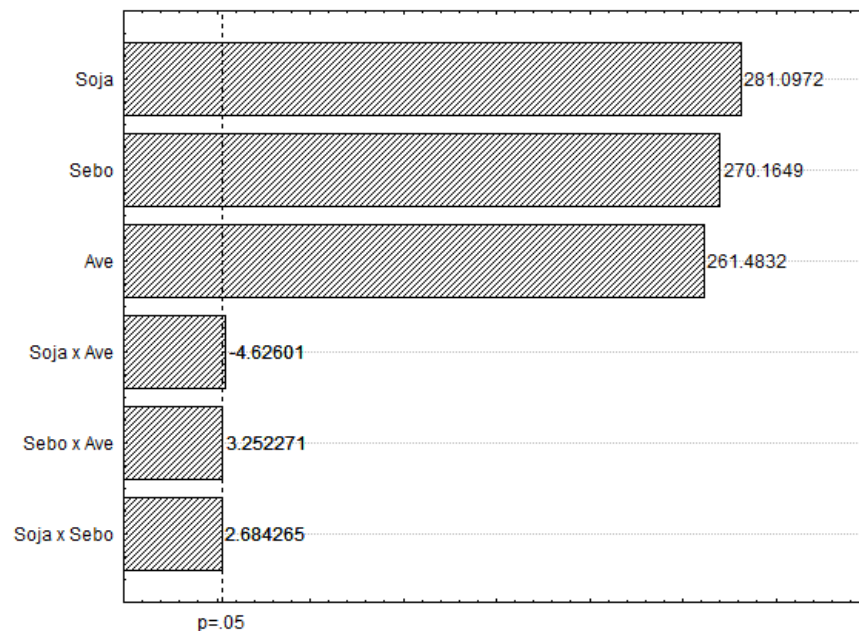
Tabela 2 - Análise de variância para a resposta rendimento (Y_1).

Fonte de variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calc}	p
Regressão	5	33,9684	6,79369	54,2354	0,00091*
Erro Total	4	0,5010	0,12526		
Desvio da regressão	1	0,3130	0,31301	4,9937	0,11151
Erro	3	0,1810	0,06268		
Total	9	34,4695	3,82994		

*Significativo em nível de 5%; ^(NS)Não significativo em nível de 5%.

Fonte: O autor, 2015.

O gráfico de Pareto contendo apenas os termos significativos (Figura 5) mostra as variáveis mais significativas e a sua ordem de importância no modelo preditivo obtido. Os valores ao lado do retângulo representam os valores da estatística do teste t.

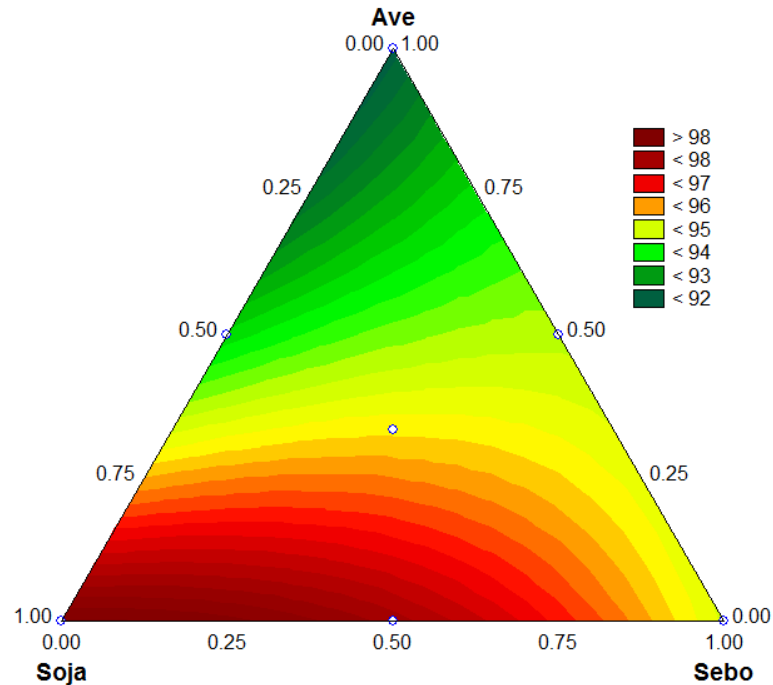
Figura 5 - Gráfico de Pareto indicando os termos significativos para o rendimento da reação (Y_1).

Fonte: O autor, 2015.

A superfície de resposta da região de combinação binária entre as variáveis de mistura utilizadas pode ser observada por meio das curvas de nível apresentadas na Figura 6. A figura obtida mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, rendimento da reação, obtidas pelo modelo matemático (Eq.4). Com base na Figura 6 observa-se que a região ótima, para o rendimento da reação de obtenção do biodiesel B100, situa-se próxima

a formulação contendo 100% de óleo de soja fornecendo como resposta ótima estimada um rendimento superior a 98%.

Figura 6 - Região de combinação entre as variáveis x_1 , x_2 e x_3 para a resposta rendimento da reação.



Fonte: O autor, 2015.

5.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA A 110°C

A análise de variância para Estabilidade oxidativa a 110 °C (Tabela 3) indicou que o modelo proposto é significativo em nível de 5% e o desvio da regressão é não significativo no mesmo nível de variação.

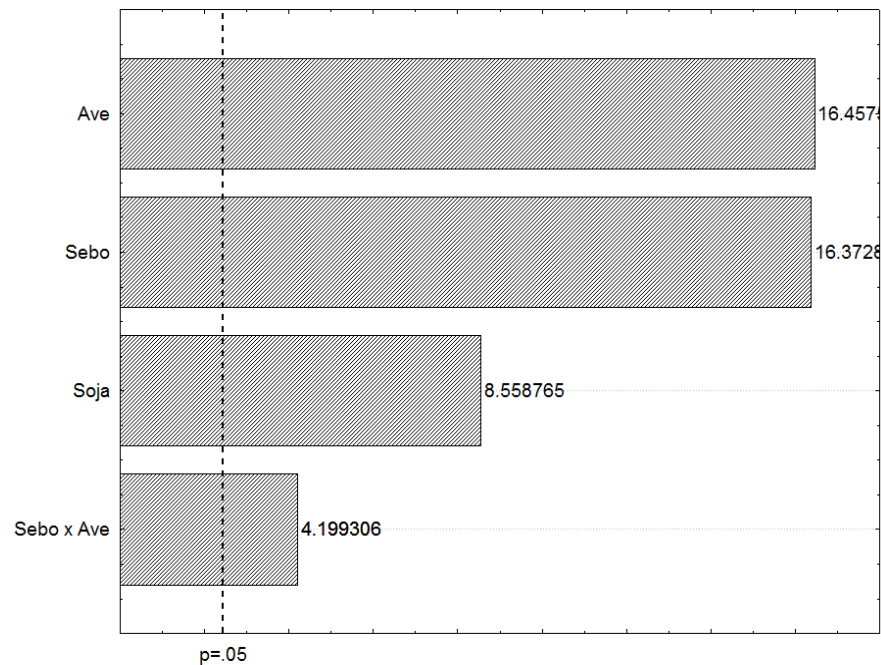
Tabela 3 - Análise de variância para a resposta estabilidade oxidativa a 110 °C (Y_2).

Fonte de variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F_{calc}	p
Regressão	3	45,1724	15,0574	32,9755	0,0004
Erro Total	6	2,7397	0,4566		
Desvio da regressão	3	0,5586	0,7270	3,9040	0,14638
Erro	3	0,5586	0,1862		
Total	9	47,9122	5,3235		

Fonte: O autor, 2015.

O gráfico de Pareto contendo apenas os termos significativos (Figura 7) mostra as variáveis mais significativas e a sua ordem de importância no modelo preditivo obtido. Os valores ao lado do retângulo representam os valores da estatística do teste t.

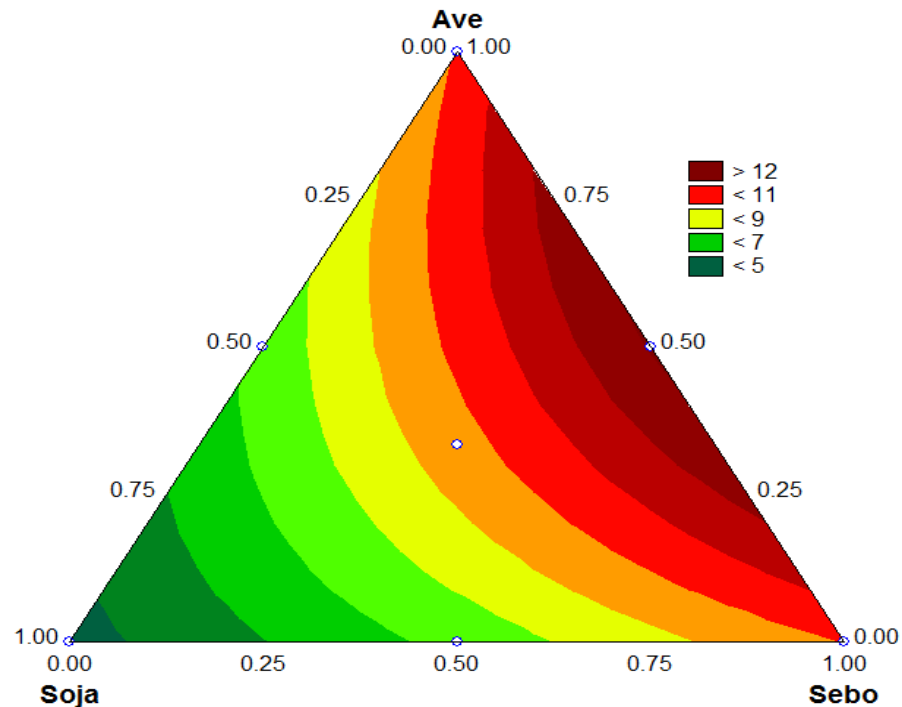
Figura 7 - Gráfico de Pareto indicando os termos significativos para estabilidade oxidativa a 110 °C.



Fonte: O autor, 2015.

A superfície de resposta da região de combinação binária entre as variáveis de mistura utilizadas pode ser observada por meio das curvas de nível apresentadas na Figura 8. A figura obtida mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, estabilidade oxidativa a 110°C, obtidas pelo modelo matemático (Eq.5). Com base na Figura 8 observa-se que a região ótima, situa-se próxima a formulação contendo 50% de gordura de ave e 50% de sebo bovino fornecendo como resposta ótima estimada uma estabilidade oxidativa superior a 12 horas.

Figura 8 - Região de combinação entre as variáveis x_1 , x_2 e x_3 para estabilidade oxidativa (Y_2).



Fonte: O autor, 2015.

5.3 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

A análise de variância para o ponto de entupimento de filtro a frio (Tabela 4) indicou que o modelo proposto é significativo em nível de 5% e o desvio da regressão é não significativo no mesmo nível de variação.

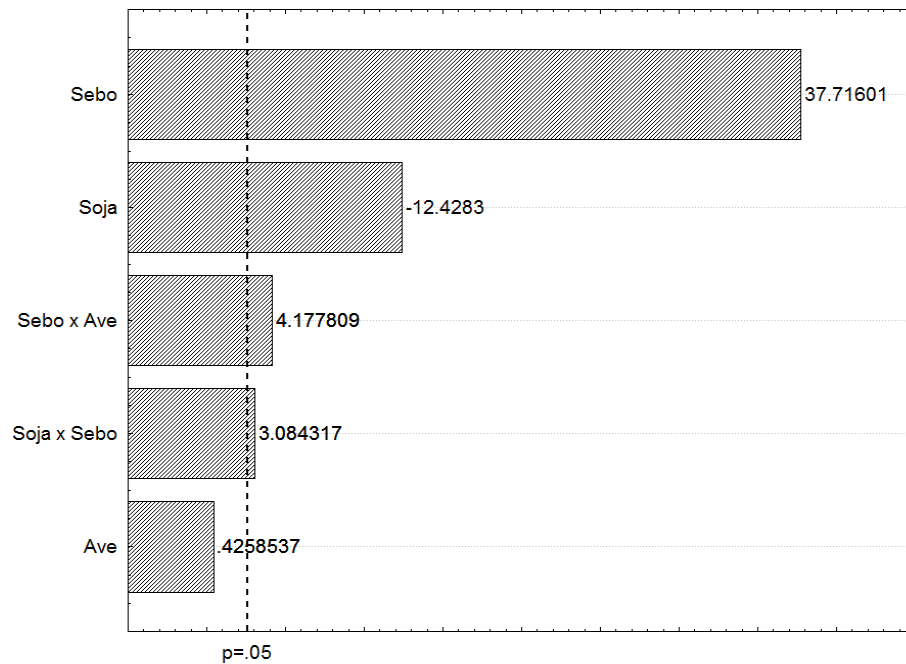
Tabela 4 - Análise de variância para a resposta ponto de entupimento de filtro a frio (Y_3).

Fonte de variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F_{calc}	p
Regressão	4	323,1832	80,7958	440,6432	0,00000
Erro Total	5	0,9168	0,1833		
Desvio da regressão	2	0,1668	0,0834	0,3336	0,73991
Erro	3	0,7500	0,2500		
Total	9	324,1000	36,0111		

Fonte: O autor, 2015.

O gráfico de Pareto (Figura 9) mostra as variáveis mais significativas para o ponto de entupimento de filtro a frio. Os valores ao lado do retângulo representam os valores da estatística do teste t.

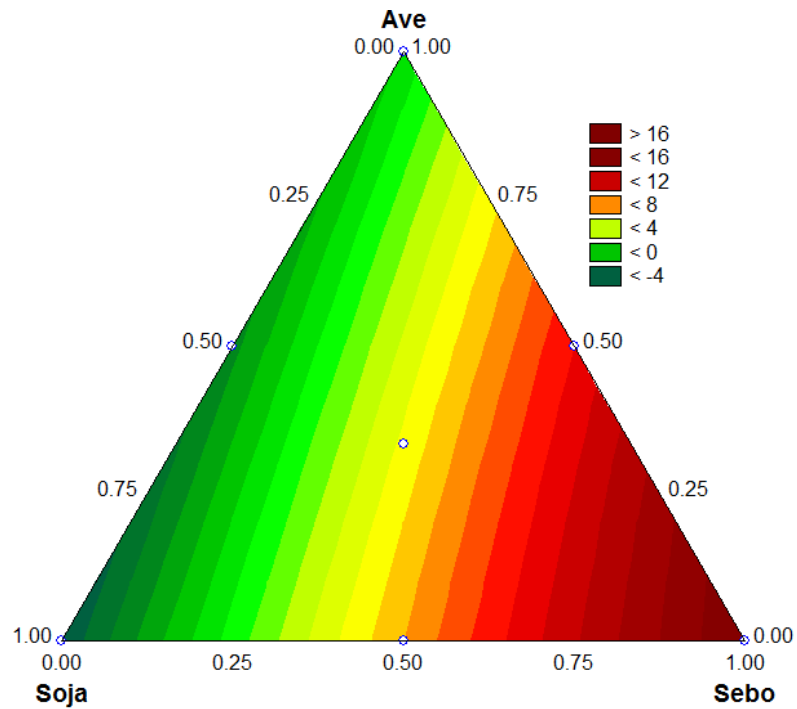
Figura 9 - Gráfico de Pareto indicando os pontos significativos do ponto de entupimento (Y_3). Equação 6.



Fonte: O autor, 2015.

A superfície de resposta da região de combinação binária entre as variáveis de mistura utilizadas pode ser observada por meio das curvas de nível apresentadas na Figura 10. A figura obtida mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, ponto de entupimento de filtro a frio, obtidas pelo modelo matemático (Eq. 6). Com base na Figura 10 observa-se que a região de mínimo ótima, situa-se próximo a formulação contendo 100% de óleo de soja fornecendo como resposta um valor inferior a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 10 - Região de combinação entre as variáveis x_1 , x_2 e x_3 para (Y_3) ponto de entupimento.

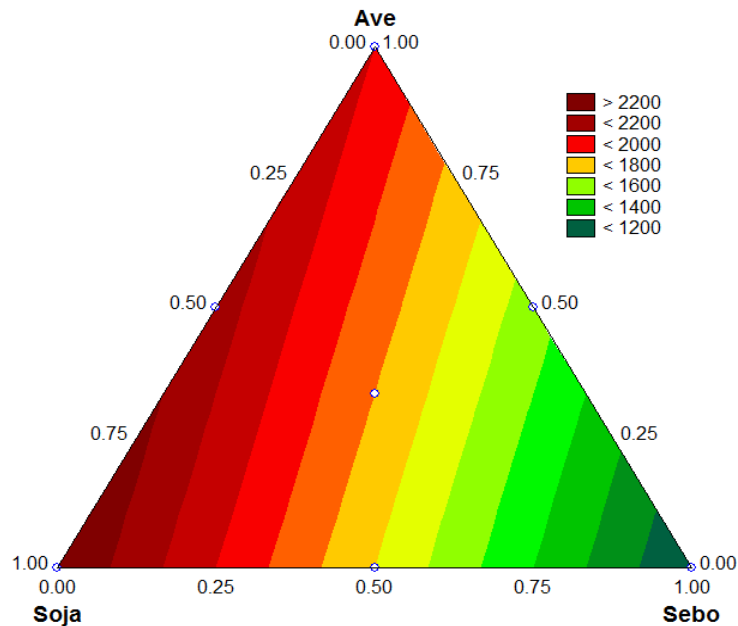


Fonte: O autor, 2015.

5.4 CUSTO DA MATÉRIA PRIMA

A superfície de resposta da região de combinação binária entre as variáveis de mistura utilizadas pode ser observada por meio das curvas de nível apresentadas na Figura 11. A figura obtida mostra as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, custo da matéria prima, obtidas pelo modelo matemático (Eq.7). Com base na Figura 11 observa-se que a região ótima, situa-se próxima a formulação mínima ótima contendo 100% de sebo bovino fornecendo como resposta ótima estimada inferior a R\$1200 reais / tonelada.

Figura 11 - Região de combinação entre as variáveis x_1 , x_2 e x_3 para (Y_4) custo.



Fonte: O autor, 2015.

5.5 OTIMIZAÇÃO MULTIRRESPOSTA

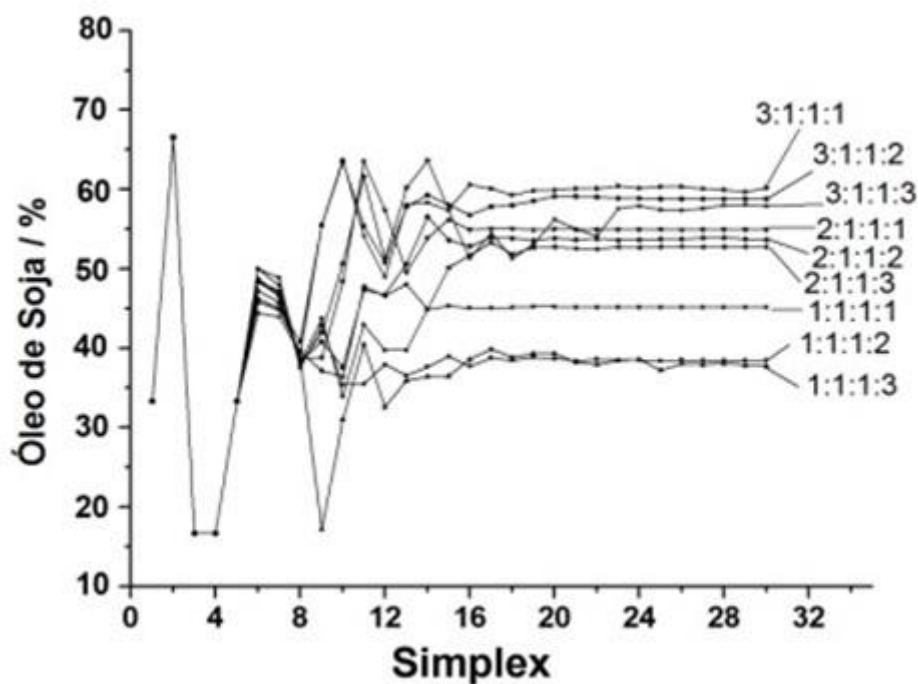
Na otimização simultânea, os limites utilizados para o rendimento ($92 \leq Y_1 \leq 100$) e custo ($1550 \leq Y_4 \leq 2300$) foram estimados a partir dos dados experimentais (Tabela 1) e, para a estabilidade oxidativa ($6 \leq Y_2 \leq 12$) e ponto de entupimento de filtro a frio ($-5 \leq Y_3 \leq 5$) os limites foram estabelecidos a partir dos parâmetros de conformidades estabelecidos pela Resolução ANP Nº 14 (BRASIL, 2012). Estes limites foram codificados para valores entre 0 e 1 (eq. 2) como forma de normalização das respostas.

As quatro equações obtidas foram otimizadas simultaneamente empregando o método simplex super modificado acoplado as funções de Derringer & Suich (1980). Restrições de valores máximos e mínimos para as respostas podem ser aplicadas quando se busca uma formulação, onde as respostas têm limites estabelecidos por normas que devem ser seguidas. Portanto, a necessidade de uma otimização multirresposta, para o caso em estudo, deve-se ao fato da legislação vigente estabelecer parâmetros de conformidade para o biodiesel B100. Logo, para a estabilidade oxidativa a 110°C o valor mínimo é de 6 horas, portanto, a equação 5 deve ser maximizada e, para o PEFF, a equação 6 deve ser minimizada com valor máximo de 5°C. O rendimento da reação foi maximizado e o custo minimizado.

Como a estabilidade oxidativa a 110 °C e o PEFf apresentam critérios de conformidade foi estabelecido para estas respostas grau de importância $s=1$ e valores variando de 1 a 3 para o rendimento e para o custo (Eq. 2).

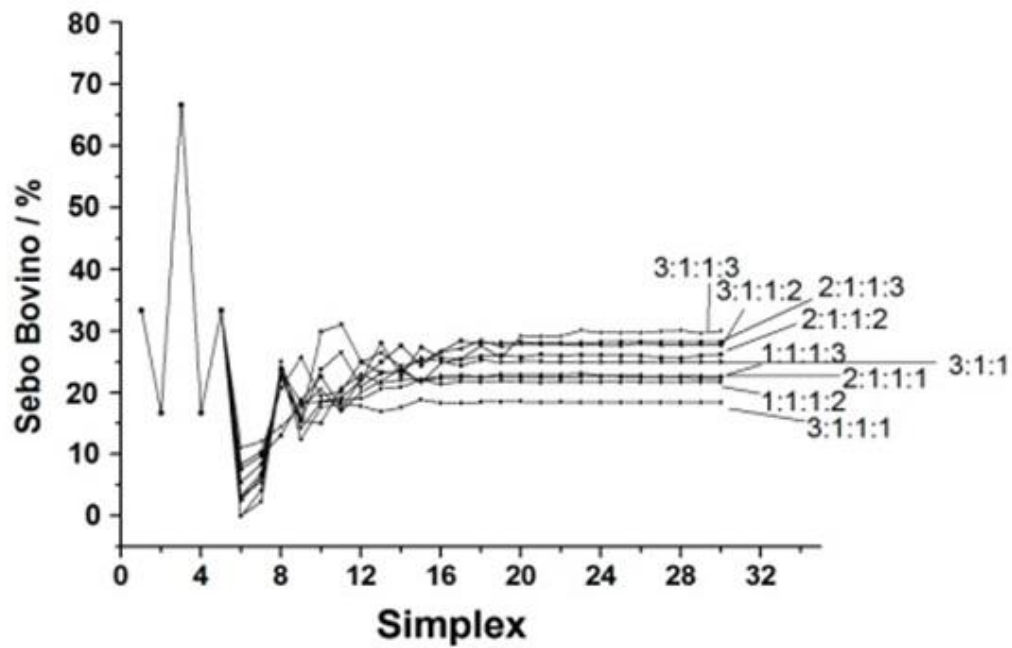
As Figuras 12, 13 e 14 mostram para os diferentes graus de importância utilizados, a convergência e estabilização das variáveis independentes correspondendo aos teores de óleo de soja, sebo bovino e gordura de ave na mistura e dependentes relativas ao rendimento da reação, estabilidade oxidativa a 110 °C, ponto de entupimento de filtro a frio e custo respectivamente tendo cada uma o seu respectivo grau de importância.

Figura 12 - Estabilização dos valores das porcentagens de óleo de soja durante a aplicação do método simplex.



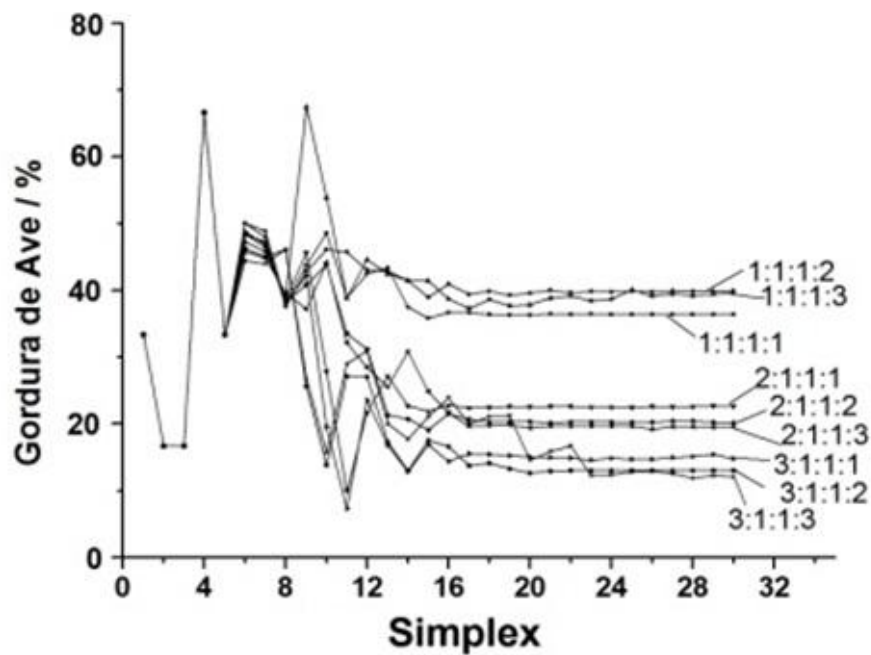
Fonte: O autor, 2015.

Figura 13 - Estabilização dos valores das porcentagens do sebo bovino durante a aplicação do método simplex.



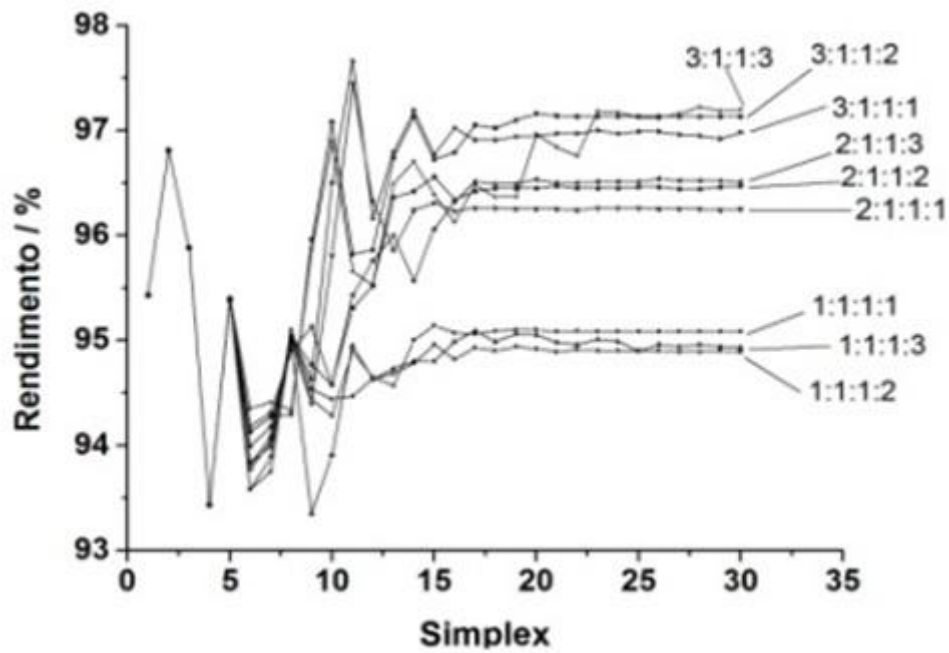
Fonte: O autor, 2015.

Figura 14 - Estabilização dos valores das porcentagens de gordura de ave durante a aplicação do método simplex.



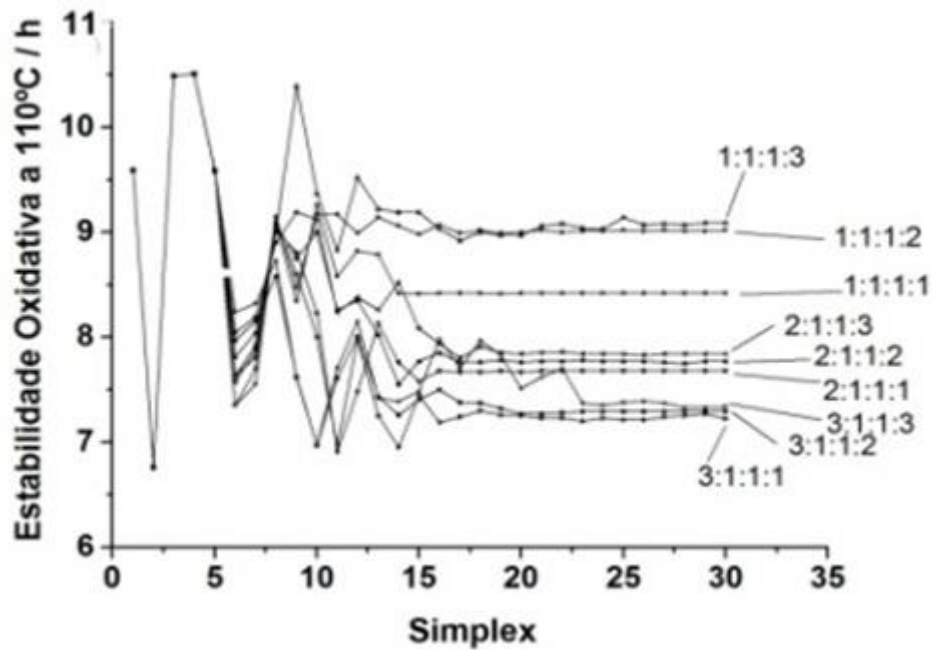
Fonte: O autor, 2015

Figura 15 - Estabilização dos valores das respostas para rendimento durante a aplicação do método simplex.



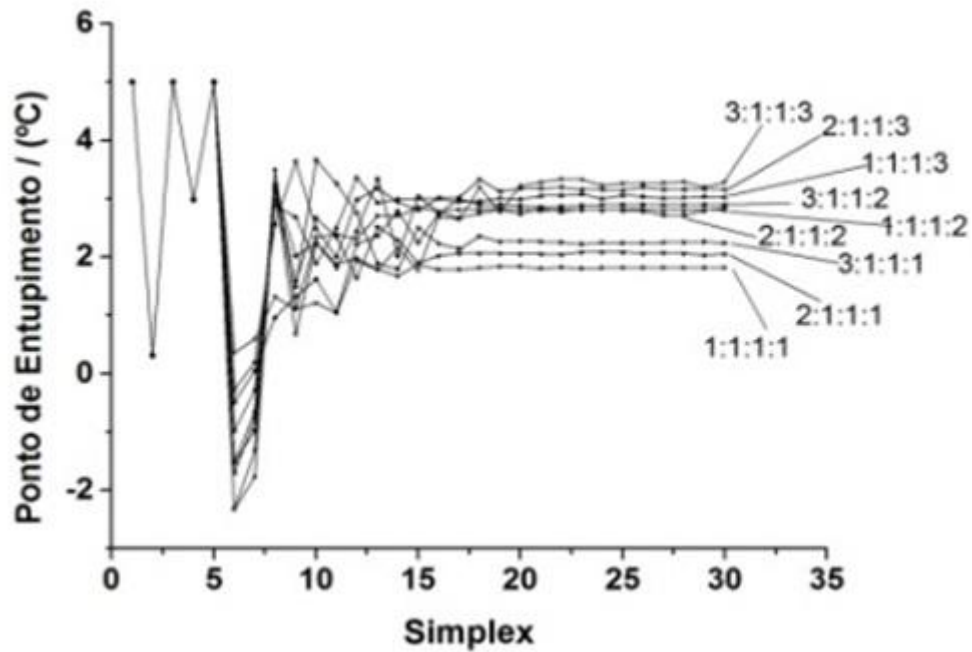
Fonte: O autor, 2015.

Figura 16 - Estabilização dos valores das respostas para estabilidade oxidativa durante a aplicação do método simplex.



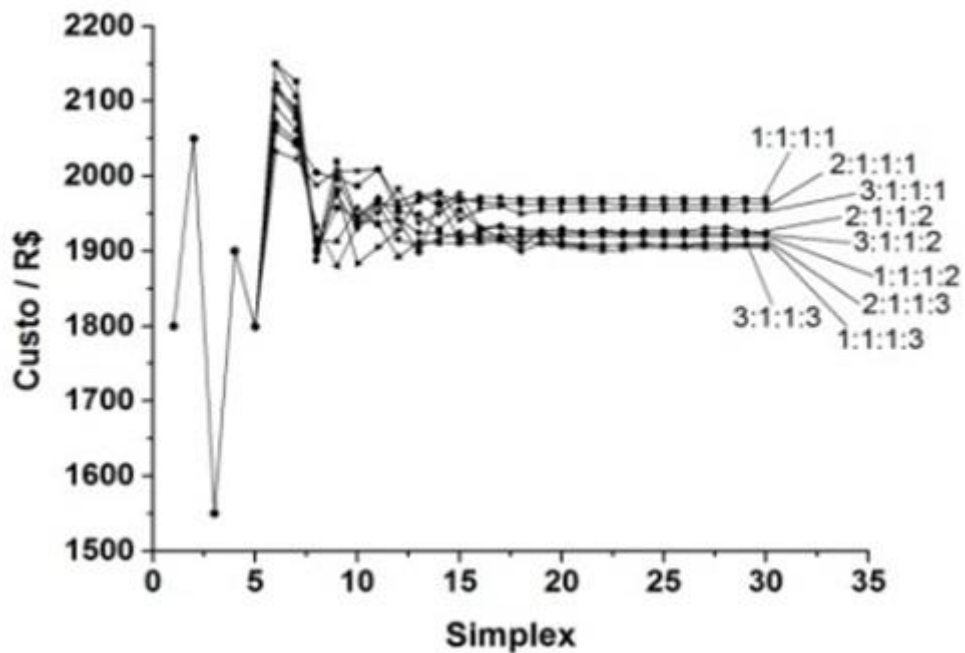
Fonte: O autor, 2015.

Figura 17 - Estabilização dos valores das respostas para ponto de entupimento de filtro a frio durante a aplicação do método simplex.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 18 - Estabilização dos valores das respostas para custo durante a aplicação do método simplex.



Fonte: O autor, 2015.

As condições apresentadas para o terceiro simplex resultam em um rendimento de 95,88 % na Figura 15, estabilidade oxidativa de 10,49 horas na Figura 16, ponto de entupimento de filtro a frio de 5 °C na Figura 17 e custo de 1450,07 reais na Figura 18.

O critério de convergência utilizado foi alcançado quando a resposta deixou de crescer a menos de 10^{-3} , por três vezes consecutivas para cada condição de grau de importância estabelecida.

Na tabela 5 podemos observar a proporção dos componentes, o simplex que foi considerado pelo critério de convergência bem como as respostas estimadas pelos modelos utilizando diferentes graus de importância para o rendimento e custo. Dentre os ensaios com importância 1 para o rendimento e variando a importância para o custo, verificou-se que o ensaio 1:2 não apresentou diferença significativa entre os valores do rendimento porém foi o que apresentou menor custo. Usando os mesmos critérios, os ensaios 2:2 e 3:1 foram os escolhidos.

Tabela 5 - Valores da importância relativa (I. R.), proporção e respostas obtidas no simplex utilizado como critério de convergência.

Simplex	I. R.		Proporção dos componentes*			Respostas			
	Y ₁	Y ₄	x ₁	x ₂	x ₃	Rend. (%)	P. I. (h)	PEFF (°C)	Custo** (R\$)
18	1	1	0,4463	0,1908	0,3630	94,96	8,56	1,93	1963,254
19	1	2	0,3884	0,2190	0,3925	94,94	8,99	2,83	1919,412
21	1	3	0,3568	0,1877	0,4554	94,48	9,16	2,39	1938,10
15	2	1	0,5550	0,1731	0,2719	95,81	7,61	1,03	2010,71
16	2	2	0,4734	0,2247	0,3019	95,61	8,3	2,47	1939,826
18	2	3	0,5966	0,2905	0,2143	95,69	8,15	2,26	1950,77
16	3	1	0,6036	0,2089	0,1875	96,6	7,24	1,47	1993,07
18	3	2	0,5974	0,1952	0,2074	96,41	7,29	1,24	2003,54
16	3	3	0,5966	0,1881	0,2153	96	7,54	1,17	2004,98

*Oleo de soja, sebo bovino e gordura de ave

** Custo R\$ / tonelada

Fonte: O autor, 2015.

A tabela 6 apresenta a validação em triplicata dos ensaios 1:2, 2:2 e 3:1 bem como os valores obtidos pelos testes estatísticos utilizados na comparação das médias obtidas. O teste de tukey mostrou que não houve diferença significativa entre as médias dos valores das respostas utilizadas na validação dos valores otimizados para os três casos destacados. Além disso, o teste de Levenes aplicado a todos os casos apresentados na Tabela 3 mostrou-se não significativo indicando que a hipótese de homogeneidade de variância pode ser aceita.

Tabela 6 - Valores obtidos dos testes estatísticos utilizados na comparação de médias dos ensaios escolhidos.

I. R.	Y1 Teórico (%)	Y1 Pratico (%)	Y2 Teórico (%)	Y2 Pratico (%)	Y3 Teórico (%)	Y3 Pratico (%)	Y4 Teórico (%)	Y4 Pratico (%)
		95,33		8,2		3,5		
1:2	(p=0,42)* 94,94 (p=0,77)**	97,22	(p=0,37) 8,99 (p=0,21)	10,79	(p=0,42) 2,83 (p=0,62)	3	1919,4	1919,4
Media		93,38 95,31 97,65		11,29 7,81		2,5 2		
2:2	(p=0,19)* 96,45 (p=0,12)**	97,44	(0,31) 7,76 (p=0,30)	6,9	(p=0,18) 2,74 (p=0,92)	4	1929,5	1929,5
Media		99,59 96,45 97,7		7,5 6,97		2 4		
3:3	(p=0,35)* 96,95 (p=0,36)**	98,42	(p=0,39) 7,25 (p=0,19)	7,86	(p=0,18) 2,27 (p=0,61)	2	1954,28	1954,28
Media		99,13 96,95		8,45		2		

*Teste de Levenes, ** Teste t

Fonte: O autor, 2015.

Para os três ensaios, o teste t, para amostras simples, mostrou que não existe diferença significativa entre os valores ótimos estimados e a média dos valores experimentais, pois os valores da estatística p variaram de $0,12 \leq p \leq 0,92$. Como os três ensaios apresentaram valores médios sem diferença significativa, o ensaio 1:2 que apresentou o menor custo foi escolhido para a realização do ensaio de conformidade.

Na Tabela 7 são apresentados os principais parâmetros de

conformidade do biodiesel obtido, sendo que todos apresentaram valores de acordo com a legislação vigente da ANP de 2012.

Tabela 7 - Parâmetros de conformidade do biodiesel otimizado.

Características	Método	Unidade	Limite	Resultado
Massa específica a 20°C	ASTM D4052	kg.m ⁻³	850-900	868
Ponto de fulgor ^b	ASTM D93	°C	Min.100	147
Índice de acidez	ASTM D664	mg.KOH g ⁻¹	Max. 0,50	0,45
Índice de iodo	EN 14111	gl ₂ .100g ⁻¹	Anotar	45,60
Estabilidade à oxidação a 110 °C.	EN 14112	h	Min. 6	10,79
Ponto de entupimento de filtro a frio ^c .	NBR 14747	°C	Max.5- 14.	3
Glicerina livre	ASTM D6584	% m/m	Max. 0,02	0,005
Glicerina total	ASTM D6584	% m/m	Max. 0,25	0,09
Monoglicerídeos	ASTM D6584	% m/m	0,8	0,41
Diglicerídeos	ASTM D6584	% m/m	0,2	0,18
Triglicerídeos	ASTM D6584	% m/m	0,2	0,07
Metanol	EN 14110	% m/m	Max. 0,20	Nd ^a
Ésteres totais	EN 14103	% m/m	Min. 96,5	97,4

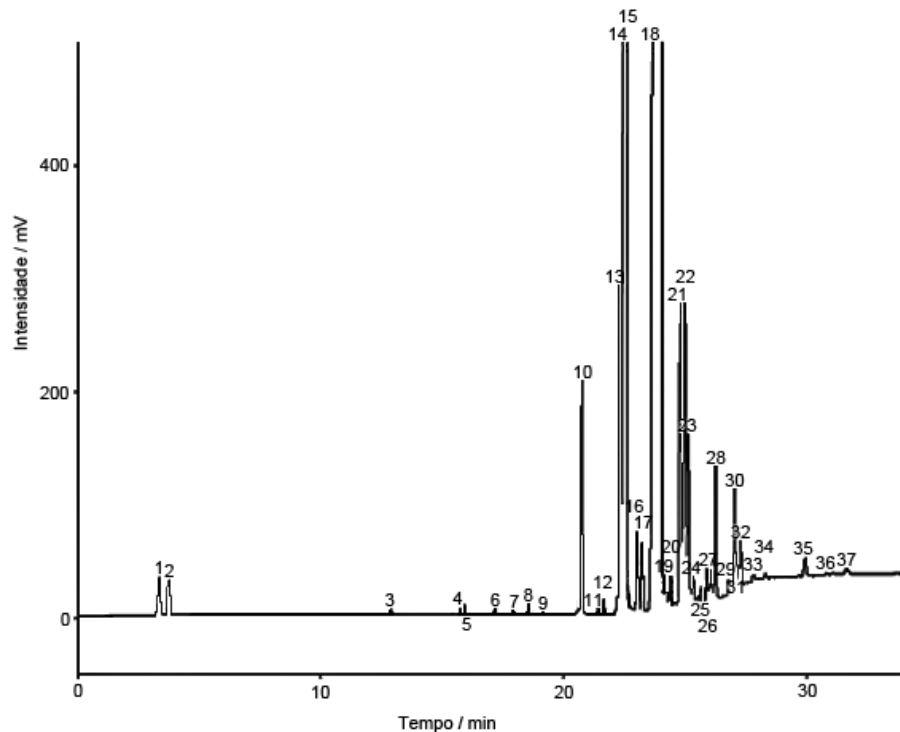
^aNd: Não detectado. ^bQuando resultar em valor superior a 130 °C fica dispensada a análise do teor de metanol. ^cDepende do estado e da estação do ano.

Fonte: O autor, 2015.

A análise cromatográfica do biodiesel obtido nas condições ótimas estabelecidas pelo simplex mostrou que ele era composto basicamente de ésteres metílicos com composição variando de C₈ a C₂₄. Estes ésteres somam juntos 97,40 das substâncias presentes no biodiesel B100 utilizado, estando, portanto, em acordo com a especificação da União Européia. Além disso, os teores de mono, di e triglicerídeos presentes somaram 0,66% e o teor de glicerina livre foi de 0,005%, valor bastante inferior ao da legislação brasileira, que prevê um teor máximo de glicerina livre de 0,02%. O biodiesel apresentou ainda ponto de fulgor de 147 °C, massa específica a 20 °C de 868 kg m⁻³, índice de acidez de 0,45 mg.KOH g⁻¹ e estabilidade oxidativa de 10,79 h, estando de acordo com a resolução ANP n.14 de 11.05.2012. O limite máximo do ponto de entupimento de filtro a frio, depende da unidade da federação e do mês que ele é comercializado variando de 5 °C para os meses mais frios e 14 °C para os mais quentes conforme tabela que consta na

mesma resolução.

Figura 19 - Perfil cromatográfico do biodiesel obtido utilizando a otimização multirresposta.



Fonte: O autor, 2015.

6 CONCLUSÕES

Tendo em vista as características distintas de cada matéria prima o uso de delineamentos de misturas se torna fundamental na otimização das condições de obtenção do biodiesel B100, pois por meio deles, podemos verificar as interações entre os componentes, e se existe uma formulação ideal onde as características desejáveis de cada matéria individual sejam mantidas e aquelas prejudiciais sejam diminuídas.

O biodiesel que se encontrou dentro das normas exigidas e mais próximo do ótimo foi constituído de, 0,3884g de óleo de soja, 0,2190g de sebo bovino e 0,3925g de gordura de ave e obteve um rendimento de 94,94%, estabilidade oxidativa de 8,99h, ponto de entupimento de filtro a frio de 2,83°C, custo de R\$ 1919,412 por tonelada e a importância relativa foi de 1 para rendimento e 2 para custo.

A otimização multirresposta com restrições, com o emprego de importância relativa, permitiu formular um biodiesel dentro dos parâmetros de conformidade estabelecidos pela ANP de 2012 e EN 14112 dispensando o uso de aditivos e diminuindo o custo final do produto obtido.

REFERÊNCIAS

- AGUIEIRAS, E. C. G.; SOUZA, S. L.; LANGONE, M. A. P. Estudo do comportamento da lipase comercial Lipozyme RM IM em reações de esterificação para obtenção de biodiesel. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 646-650, 2013.
- ASTM International; ASTM D93 – 10a Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, 2013.
- ASTM International; ASTM D664 – 11 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2011.
- ASTM International; ASTM D4052 – 09 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2011.
- ASTM International; ASTM D6584 – 10 Standard Test Method for Determination of Total Monoglyceride, Total Diglyceride, Total Triglyceride, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography, 2013.
- ASTM International; ASTM D6751 – 11b Standard Test Method for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, defines and provides specifications for four grades of biodiesel (B100),2012.
- BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p.1479–1492, 2011.
- BONA, E.; BORSATO, D.; SILVA, R.S.F.; HERRERA, R.P. Aplicativo para otimização empregando o método simplex sequencial. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1201-1206, 2000.
- BORSATO, D.; GUEDES, C.L.B.; MOREIRA, I.; PINTO, J.P.; DIAS, G.H.; SPACINO, K.R. Conditions optimization for obtaining biodiesel from soybean oil using the mixture experimental design. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n. 1, p. 3-13, 2010.
- BORSATO, D; DALL'ANTONIA, L.H; GUEDES, C.L.B.; MAIA, E.C.R.; FREITAS, H.R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K.R. 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.

BRASIL. Resolução nº14, de maio de 2012 - ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2012.

BRASIL: Ministério de Minas e energia. Balanço Energético Nacional 2012 – ano base 2011. Brasília: EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 2013.

BRASIL. Resolução nº 7, de 19 de março de 2008 da ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. Diário Oficial da União, Brasília, 20 de março de 2008.

BREA, E. Una extensión del método de Nelder Mead a problemas de optimización no lineales enteros mixtos. **Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería**, v. 29, n. 3, p. 163–174, 2013.

BREITKREITZ, M.C.; JARDIM, I.C.S.F.; BRUNS, R.E. Combined column-mobile phase mixture statistical design optimization of high- performance liquid chromatographic analysis of multicomponent systems. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 1439-1449, 2009.

CARNEIRO, R.L.; SILVA, R.S.S.F.; BORSATO, D.; BONA, E. Gradients methods for simultaneous optimizations: case studies for food systems. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 26, n. 3, p. 353-362, 2005.

CENTENARO, G. S.; FURLAN, V. J. M.; SOUZA-SOARES, L. A. Chicken fat: technological and nutritional alternatives. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 29, n. 3, p. 619-630, 2008.

CINI, J. R. M.; BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; SILVA, H. C.; COPPO, R. L. Comparação dos métodos de determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel B100, em mistura com antioxidantes sintéticos. Aplicação do delineamento simplex-centroide com variável de processo. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 79-84, 2013.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Levantamentos de Safra**. Disponível em: < <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&t=2> > Acesso em: 14 abril.2015.

CORNELL, J. A. Experiments with mixtures – designs, models and the analysis of mixture data. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1990.

CUNHA, M. E.; KRAUSE, L. C.; MORAES, M. S. A.; FACCINI, C. S.; JACQUES, R. A.; ALMEIDA, S. R.; RODRIGUES, M. R. A.; CARAMÃO, E. B. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 570-575, 2009.

CUNHA, A.; FEDDERN, V.; DE PRÁ, M. C.; HIGARASHI, M. M.; ABREU, P. G.; COLDEBELLA, A. Synthesis and characterization of ethylic biodiesel from animal fat wastes. **Fuel**, v. 105, p. 228-234, 2013.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: a critical overview on the current status and perspectives at the academy and industry. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality technology**, v.12, n.4, p.214-219, 1980.

EMBRAPA SOJA. **Cultivos**. Disponível em: <
<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1> > Acesso em: 14 abril.2015.

EN 14103:2011; Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl esters content, 2011.

EN 14110:2003; Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of methanol content, 2003.

EN 14111:2003; Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of iodine value, 2003.

EN 14112, Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). European Committee for Standardization, Berlin, 2003.

EN 14214:2008; Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, 2008.

FERNANDES JÚNIOR, V. J.; ARAUJO, A. S.; VINHADO, F. S.; PIVESSO, P. R. Caracterização de resíduo sólido formado em biodiesel de sebo bovino. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1901-1906, 2012.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; SILVA, E. T.; ANGILELLI, K. G.; BORSATO, D. Determination of the kinetics and thermodynamics parameters of biodiesel oxidation reaction obtained from an optimized mixture of vegetable oil and animal fat. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 6866-6871, 2013.

GALVAN, D.; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H. F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P.; BORSATO, D. Estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 244-248, 2014.

GAO, F.; HAN, L. Implementing the Nelder-Mead simplex algorithm with adaptive parameters. **Computational Optimization and Applications**, v. 51, p. 259–277, 2012.

GHAZAVI, M. A; FALLAHIPANAH, M.; JESHVAGHANI, H. S. A feasibility study on beef tallow conversion to some esters for biodiesel production. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 2, p. 1-4, 2013.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1369-1373, 2007.

HILL, T.; LEWICKI, P. Statistics: Methods and Applications. Statsoft, Tulsa. 1st ed. 832p. (2006).

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, v. 85, p. 1666-1670, 2006.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KONSTANTINIDIS, S.; CHHATRE, S.; VELAYUDHAN, A.; HELDIN E.; TITCHENER-HOOKER, N. The hybrid experimental simplex algorithm – An alternative method for ‘sweet spot’ identification in early bioprocess development: Case studies in ion exchange chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 743, p. 19– 32, 2012.

MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A.; BRUNS, R. E. Mixture design and response surface analysis of densification of silicon carbide ceramics with (SiO₂ - Dy₂O₃ - Al₂O₃) additives. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, p. 493-501, 2010.

MATA, T. M.; CARDOSO, N.; ORNELAS, M.; NEVES, S.; CAETANO, N. S. Evaluation of two purification methods of biodiesel from beef tallow, pork lard, and chicken fat. **Energy Fuel**, v. 25, p. 4756-4762, 2011.

McLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. Extreme vertices designs of mixture experiments. *Technometrics*, Washington, v.8, n.3, p. 447-454, 1966.

MORAIS, V. S.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P.; JUNIOR, R. F.; SENA, D. R. Cor ASTM: um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 587-592, 2013.

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

NBR 14747:2008; Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio, 2008.

NBR 14448:2013; Óleos lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel – Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrico, 2013

OLIVEIRA, D. M.; ONGARATTO, D. P.; FONTOURA, L. A. M.; NACIUK, F. F.; SANTOS, V. O. B.; KUNZ, J. D.; MARQUES, M. V.; SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. M. P.; SAMIOS, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 734-737, 2013.

PALÁCIO DO PLANALTO PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. **Lei n^o 13.033, de 24 de Setembro de 2014**. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm > Acesso em: 9 Nov.2015.

PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; COSTA NETO, P. R. Use of clays for purification of biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, J. V.; FERREIRA, L. R.; PINO, F. B. D.; MESKO, M. F.; LOPES, E. J.; NETO, P. C. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. **Química Nova**, v. 32, n.10, p. 2013-2018, 2012.

RAMALHO, E. F. S. M.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. Thermal characterization of the poultry fat biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 825-829, 2011.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. **Química Nova**, v.37, n. 5, p. 810-815, 2014.

SANTOS, N. A.; CORDEIRO, A. M. T. M.; DAMASCENO, S. S.; AGUIAR, R. T.; ROSENHAIM, R.; CARVALHO FILHO, J. R.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G. Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. **Fuel**, v. 97, p. 638-643, 2012.

SPENDLEY, W.; HIMSWORTH, F.R.; HEXT, G. R. Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation. **Technometrics**, v. 4, p. 441-461, 1962.

STATISTICA. *For Windows software*. v.9.0, Tulsa, OK, USA, 2009.

STEINBERG, M. D.; HUNTER, W. G. Experimental design: review and comment. **Technometrics**, Washington, v. 26, n. 2, p. 71-130, 1984.

THONSON, D. R. Designing mixture experiments – A review. **Transactions of the Assae**, St.Joseph, v. 24, n. 4, p. 1077-1086, 1981.

YANG, Z.; HOLLEBONE, B. P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIALULT, M. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 366-375, 2013.