

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ISABELLE MORAES AMORIM VIEGAS

**ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEIS POR PLANEJAMENTO DE
MISTURAS E MODELAGEM POLINOMIAL**

São Luís – MA

2016

ISABELLE MORAES AMORIM VIEGAS

**ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEIS POR PLANEJAMENTO DE
MISTURAS E MODELAGEM POLINOMIAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração Química Analítica

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques

Coorientador: Edmar Pereira Marques

São Luís – MA

2016

Viegas, Isabelle Moraes Amorim.

Estabilidade oxidativa de biodieseis por planejamento de misturas e modelagem polinomial / Isabelle Moraes Amorim Viegas. – São Luís, 2016.

99 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Coorientador: Edmar Pereira Marques.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

1. Biodiesel. 2. Estabilidade oxidativa. 3. Planejamento de misturas. 4. Modelos polinomiais. I. Título.

CDU 662.756.3

ISABELLE MORAES AMORIM VIEGAS

**ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEIS POR PLANEJAMENTO DE
MISTURAS E MODELAGEM POLINOMIAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de
Pós-Graduação em Química da Universidade Federal
do Maranhão para a obtenção do título de Mestre em
Química, na área de concentração Química Analítica

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Aldaléa Lopes Brandes Marques (Orientadora)
Doutora em Química Analítica
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Claudete Fernandes Pereira
Doutora em Química
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Cícero Wellington Brito Bezerra
Doutor em Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

A Deus, por iluminar o meu caminho durante esta caminhada.

Aos meus pais, Gilson e Rosana, pelo extenso carinho e amor.

À minha irmã, Paula Jéssica, pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Minhas primeiras palavras de gratidão são dirigidas a Deus pela minha vida e pela oportunidade de evolução ao lado de uma família que me cerca de amor e proteção; aos meus pais, Gilson e Rosana Viegas, por seu amor, carinho, conselhos e pelos mais dignos exemplos de caráter que fortalecem a minha construção pessoal e profissional; à minha irmãzinha Paula Jéssica Viegas, pela proteção de um pai e cuidados de uma mãe, mas com a parceria e companheirismo de uma irmã sobretudo espiritual. Agradeço aos meus quatro pilares sem os quais eu não teria sustentação para chegar aonde almejo!

Agradeço ao meu querido Alex Barradas pela companhia, pelos conselhos e por me tirar, por inúmeras vezes, da rotina maçante com uma discussão ou uma nova ideia. A você, minha gratidão e admiração!

Aos meus pais acadêmicos, os professores Aldaléa Lopes Brandes Marques e Edmar Pereira Marques, agradeço pela orientação, paciência, conselhos, incentivo e principalmente por me adotarem e me lapidarem desde o início da minha trajetória na UFMA.

Agradeço ao Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA/UFMA) e ao Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo (LAPQAP/UFMA) pela estrutura oferecida para a realização desse trabalho, em especial aos amigos do mestrado Ana Cristina e Wdson pelas experiências e pressões compartilhadas, e também a Leila, Kleyd, Cristina, Aleff, Raelson, Jeíza, Carlos André, Pâmela, Angélica, Delis, Cindy, Suzy, Beatriz, Aldilene, Bárbara, Zeca, Raimunda, Marcelo, Glene e a todos que fazem ou fizeram parte desse grande grupo. Não poderia deixar de expressar, também, minha gratidão especial à professora Cristina Alves Lacerda e à nossa mascotinha Jacyara pela ajuda com as análises cromatográficas!

Agradeço à professora Claudete Fernandes Pereira pelos ensinamentos, trocas de mensagens e por me receber no Laboratório de Combustíveis da UFPE por um período curto, mas de imensa contribuição, durante o mestrado. Agradeço a Carolina, Alianda e Eduardo pelas valiosas discussões e instruções, ao Neirivaldo pela ajuda imprescindível com as análises de infravermelho, e também aos professores Luiz Stragevitch e Maria Fernanda Pimentel e aos colegas Francielson, Vitor L'vov, Leandro, Danilo e Polyana do LAC/UFPE pela receptividade.

Sou muito grata também ao professor Allan Kardec Duailibe Barros Filho pelas preciosas discussões matemáticas, pelas oportunidades de integração recíproca em alguns trabalhos e pela receptividade no Laboratório de Processamento da Informação Biológica

(PIB/UFMA). Ao Marcus Vinícius, agradeço imensamente por me ajudar com o script de MATLAB para representação de diagramas quárticos.

Agradeço aos professores Cícero Wellington Brito Bezerra e Rita de Cássia Silva Luz pelas contribuições na qualificação e por aceitarem a um convite tão repentino para participação da banca de qualificação, e ao professor Victor Elias Mouchrek Filho e, novamente, ao professor Cícero Wellington Brito Bezerra pelas contribuições em minha defesa de dissertação.

Por fim, mas não menos importante, agradeço à Universidade Federal do Maranhão, à Universidade Federal de Pernambuco, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico do Maranhão pelas estruturas cedidas e pelos apoios financeiros através da bolsa a mim concedida e financiamento de projetos como o QUALICOMB-MA, BIOQUALI, ELETROBIO, NANOPET e PPMQC dos quais participo.

“Se você encontrar um caminho sem obstáculos, ele provavelmente não leva a lugar nenhum.”

Frank Clarke

RESUMO

Uma vez que alguns biodieseis puros não atingem a estabilidade oxidativa mínima de 8 h especificada pela RANP 45/2014, a mistura de biodieseis insaturados com outros majoritariamente saturados se torna uma alternativa para contornar esse problema. O presente trabalho apresentou um estudo de misturas binárias, ternárias e quaternárias de biodieseis de soja, milho, babaçu e dendê, visando melhorias na estabilidade oxidativa. As 71 misturas foram delineadas por planejamento em rede simplex e centroide simplex, e as amostras foram divididas nos conjuntos de calibração (50 amostras) e de validação (21 amostras) pelo particionamento de amostras baseado nas distâncias x-y dos conjuntos (algoritmo SPXY). Seis modelos polinomiais foram ajustados e comparados estatisticamente: linear, quadrático, cúbico especial, cúbico completo, quártico especial e quártico completo. A equação quadrática foi selecionada para ser remodelada e apresentou coeficientes de correlação (r) de 0,9879 e 0,9569 para as etapas de calibração e de validação, respectivamente, com a raiz do erro médio quadrático (RMSE) de 0,64 h para calibração e 0,71 h para validação. A equação quadrática foi utilizada para traçar os mapas de contorno de estabilidade oxidativa das misturas, possibilitando o estudo do comportamento da propriedade e a seleção de misturas dos biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê que atinjam qualquer valor de estabilidade oxidativa na faixa de calibração do modelo, que foi de 5,08 h a 20,88 h.

Palavras-chave: Biodiesel. Estabilidade oxidativa. Planejamento de misturas. Modelos polinomiais. Misturas quaternárias.

ABSTRACT

Since some pure biodiesels do not reach the minimum oxidative stability of 8 h, specified by RANP 45/2014, the blend of unsaturated biodiesels with others mainly saturated becomes an alternative to work around this problem. The present work presented a study on binary, ternary and quaternary mixtures of biodiesel from soybean, corn, babassu and palm, aiming to improve oxidative stability. The 71 mixtures were designed by simplex-lattice and simplex-centroid designs, and the samples were divided into calibration set (50 samples) and validation set (21 samples) by the sample set partitioning based on joint x-y distances (algorithm SPXY). Six polynomial models were adjusted and statistically compared: linear, quadratic, special cubic, full cubic, special quartic and full quartic models. The quadratic equation was set to be remodeled and it presented correlation coefficients (r) 0.9879 and 0.9569 for calibration and validation steps, respectively, with Root Mean Squared Error (RMSE) of 0.64 h for calibration and 0.71 h for validation. The quadratic equation was used to plot the contour map of the oxidative stability of the mixtures, allowing to study the property behavior and to choose mixtures of biodiesels from babassu, soybean, corn and palm that reach any value of oxidative stability in the calibration range, that was from 5.08 h to 20.88 h.

Keywords: Biodiesel. Oxidative stability. Mixture design. Polynomial models. Quaternary mixtures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil no período de 2006 a 2014	19
Figura 2 - Teste acelerado de oxidação pelo método Rancimat	21
Figura 3 - Planejamentos de misturas de três componentes: (a) Planejamento em rede simplex e (b) Planejamento centroide simplex	27
Figura 4 – Biodieseis de dendê, soja, milho e babaçu (na sequência da esquerda para a direita) após a separação de fases	35
Figura 5 – Equipamento Rancimat (Metrohm, modelo 873) utilizado nos ensaios com o as amostras de biodiesel.....	36
Figura 6 - Cromatogramas obtidos nas análises dos biodieseis de (A) soja, (B) milho, (C) babaçu e (D) dendê pelo método EN 14103:2011	44
Figura 7 - Curvas de condutividade em função do tempo obtidas nas análises dos biodieseis de (A) soja, (B) milho, (C) babaçu e (D) dendê pelo método Rancimat (EN 14112:2003).....	45
Figura 8 - Esquema da distribuição das amostras (A) de calibração e (B) de validação no tetraedro do diagrama quaternário	47
Figura 9 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação linear obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê	49
Figura 10 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação linear em função dos valores reais, para as amostras de calibração	49
Figura 11 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação linear, para as amostras de calibração	50
Figura 12 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação linear em função dos valores reais, para as amostras de validação	51
Figura 13 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação linear, para as amostras de validação	52
Figura 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação quadrática obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	53
Figura 15 - Representação dos efeitos dos termos dos biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê puros e suas combinações quadráticas	54

Figura 16 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática em função dos valores reais, para as amostras de calibração	56
Figura 17 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, para as amostras de calibração	56
Figura 18 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática em função dos valores reais, para as amostras de validação	57
Figura 19 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, para as amostras de validação	58
Figura 20 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação cúbica especial obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	60
Figura 21 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação cúbica completa obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	62
Figura 22 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação cúbica completa em função dos valores reais, para as amostras de calibração.....	64
Figura 23 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação cúbica completa, para as amostras de calibração.....	64
Figura 24 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação cúbica completa em função dos valores reais, para as amostras de validação	65
Figura 25 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação cúbica completa, para as amostras de validação	65
Figura 26 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação quártica especial obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	67
Figura 27 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação quártica completa obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	70
Figura 28 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quártica completa em função dos valores reais, para as amostras de calibração	72
Figura 29 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quártica completa, para as amostras de calibração	73
Figura 30 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quártica completa em função dos valores reais, para as amostras de validação.....	73

Figura 31 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quártica completa, para as amostras de validação	74
Figura 32 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, após a exclusão de algumas amostras, em função dos valores reais para as amostras de calibração.....	79
Figura 33 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, após a exclusão de algumas amostras do conjunto de calibração.....	79
Figura 34 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, após a exclusão de uma amostra, em função dos valores reais para as amostras de validação, em que as retas verdes representam os limites de repetitividade do método EN 14112.....	80
Figura 35 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, após a exclusão de uma amostra do conjunto de validação.....	81
Figura 36 - Esquema representativo das faces e dos cortes no tetraedro das misturas, no qual os cortes correspondem aos planos em que os teores do biodiesel de soja são de 80%, 60%, 40% e 20% em volume.....	82
Figura 37 - Mapas de contorno da estabilidade oxidativa (h) de misturas ternárias de biodieseis de (A) babaçu, soja e milho, (B) babaçu, soja e dendê, (C) babaçu, milho e dendê, (D) soja, milho e dendê.....	83
Figura 38 - Mapas de contorno da estabilidade oxidativa (h) de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê. O percentual de biodiesel de soja nos diagramas é de (A) 20%, (B) 40%, (C) 60% e (D) 80%.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidades de soja, milho, babaçu e dendê produzidas pelo Brasil e pelo Maranhão em 2013 e participação do Maranhão no total da produção nacional	23
Tabela 2 - Características dos óleos vegetais das espécies em estudo	23
Tabela 3 – Publicações recentes envolvendo estudos de misturas de matérias-primas ou de biodieseis focando na otimização de estabilidade oxidativa	30
Tabela 4 - Modelos polinomiais utilizados no presente trabalho	38
Tabela 5 - Análise de variância para o ajuste pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear nos parâmetros.....	39
Tabela 6 - Características dos biodieseis das espécies em estudo	43
Tabela 7 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação linear para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê	48
Tabela 8 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quadrática completa para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê	53
Tabela 9 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quadrática otimizada para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê	55
Tabela 10 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação cúbica especial para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	59
Tabela 11 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação cúbica completa para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	61
Tabela 12 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação cúbica completa otimizada para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	63
Tabela 13 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quártica especial para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	66
Tabela 14 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quártica completa para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	69
Tabela 15 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quártica completa otimizada para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê.....	71
Tabela 16 – Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos polinomiais otimizados para o estudo da estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê....	75

Tabela 17 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quadrática otimizada, após a exclusão de algumas amostras, para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê	78
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
RANP 45/2014	Resolução ANP nº 45 de 2014
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
P.A.	Pureza Analítica
GC-FID	Cromatógrafo a Gás com Detecção por Ionização em Chama
SPXY	<i>Sample set Partitioning based on joint x-y distances</i>
ANOVA	Análise de Variância
RMSE	Raiz do Erro Médio Quadrático
MAPE	Erro Percentual Absoluto Médio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Aspectos relevantes sobre qualidade de biodiesel	18
<i>1.1.1 Estabilidade oxidativa de biodiesel</i>	20
<i>1.1.2 Oleaginosas relevantes para a produção de biodiesel no Maranhão</i>	22
<i>1.1.3 Estudos com misturas</i>	25
1.2 Estado da arte	29
2 OBJETIVOS	33
2.1 Objetivo geral	33
2.2 Objetivos específicos	33
3 METODOLOGIA	34
3.1 Síntese e caracterização dos biodieseis	34
3.2 Planejamento, preparo e análise das misturas	36
3.3 Seleção dos conjuntos de amostras e ajuste de modelos polinomiais	37
3.4 Figuras de mérito	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Caracterização dos biodieseis	43
4.2 Seleção dos conjuntos de amostras	46
4.3 Ajuste dos modelos polinomiais	47
<i>4.3.1 Modelo linear</i>	47
<i>4.3.2 Modelo quadrático</i>	52
<i>4.3.3 Modelo cúbico especial</i>	58
<i>4.3.4 Modelo cúbico completo</i>	60
<i>4.3.5 Modelo quártico especial</i>	66
<i>4.3.6 Modelo quártico completo</i>	68
4.4 Comparação entre os modelos polinomiais	74
4.5 Remodelagem da equação quadrática	77
4.6 Mapas de contorno	81
5 CONCLUSÕES	86
6 ETAPA FUTURA	87
REFERÊNCIAS	88
APÊNDICES	93
ANEXOS	97

1 INTRODUÇÃO

Em decorrência de fatores climático-ambientais e de limitações das reservas petrolíferas economicamente viáveis, a busca por novas fontes energéticas tem sido mundialmente debatida a fim de encontrar combustíveis que possam substituir gradativamente e por conseguinte reduzir a demanda por combustíveis fósseis. Com essa finalidade, os biocombustíveis se destacam por serem renováveis, biodegradáveis e ambientalmente corretos, apresentando, portanto, diversas vantagens em relação aos combustíveis derivados de petróleo [1].

No Brasil, além do etanol, o biodiesel é um dos biocombustíveis mais produzidos e comercializados. Entretanto, para garantir a qualidade ambiental, de combustão e segurança no transporte e manuseio, o biodiesel precisa atender às especificações de parâmetros de qualidade contidas no Regulamento Técnico nº 3 de 2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), parte integrante da Resolução ANP nº 45 de 2014 (RANP 45/2014) [2].

Algumas propriedades do biodiesel estão diretamente relacionadas à sua composição de ésteres graxos, especificamente massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de fulgor, número de cetano, ponto de entupimento de filtro a frio, índice de iodo e estabilidade à oxidação [3,4]. Entretanto, outros fatores podem influenciar também o comportamento de algumas dessas propriedades como o ponto de fulgor, que pode ser influenciado por resíduos de álcool oriundos da síntese, e a estabilidade oxidativa, que está ligada à temperatura, fluxo de oxigênio e incidência de raios ultravioletas, além da presença de traços de metais, água e contaminantes que aceleram o processo de oxidação [3,5,6].

Os principais produtos formados pela oxidação do biodiesel podem causar formação de gomas insolúveis no motor, entupimento de filtro, carbonização no injetor e corrosão das partes metálicas do motor [6,7], o que evidencia a importância da estabilidade oxidativa para a qualidade do biodiesel, ainda mais por afetar outras propriedades como viscosidade cinemática, número de cetano, índice de acidez e massa específica [5,7].

O Brasil, por ser um país tropical, apresenta condições que favorecem a rápida oxidação do biodiesel, como as altas temperaturas médias e um dos mais altos índices de radiação solar do mundo. Isto constitui uma desvantagem aliada ao fato de que 76,9% do biodiesel comercializado no Brasil é produzido a partir do óleo de soja [8], que é uma matéria-prima cuja composição é majoritariamente insaturada e, por consequência, apresenta baixa estabilidade oxidativa [7].

Uma vez que alguns biodieseis puros, como o de soja, não atingem a estabilidade oxidativa mínima de 8 h especificada pela RANP 45/2014, duas alternativas para reverter isso são bastante estudadas. Uma consiste na adição de antioxidantes que, apesar de mostrar resultados bastante promissores, implica mais gastos e pode ser inviável do ponto de vista econômico [9,10]. Outra alternativa é misturar biodieseis insaturados com biodieseis bastante saturados, resultando em uma mistura que atinge às especificações de estabilidade à oxidação [10,11].

Desse modo, o presente trabalho aborda o estudo de misturas de biodieseis de soja, milho, babaçu e dendê, por planejamento de misturas e modelagem polinomial, visando melhorias na estabilidade oxidativa voltadas especialmente para regiões com altas temperaturas médias anuais.

1.1 Aspectos relevantes sobre qualidade de biodiesel

Biocombustíveis são fontes de energia renovável, oriundos da biomassa, que são utilizados para substituir gradativamente ou reduzir o uso de combustíveis de origem mineral. Possuem oxigênio em sua composição, diferindo estruturalmente dos derivados de petróleo nesse aspecto, e podem ser sólidos, líquidos ou gasosos [1].

Em geral, os biocombustíveis apresentam diversas vantagens em relação aos combustíveis fósseis, principalmente por serem biodegradáveis, por contribuírem para a sustentabilidade e por sua combustão se integrar ao ciclo do carbono [1].

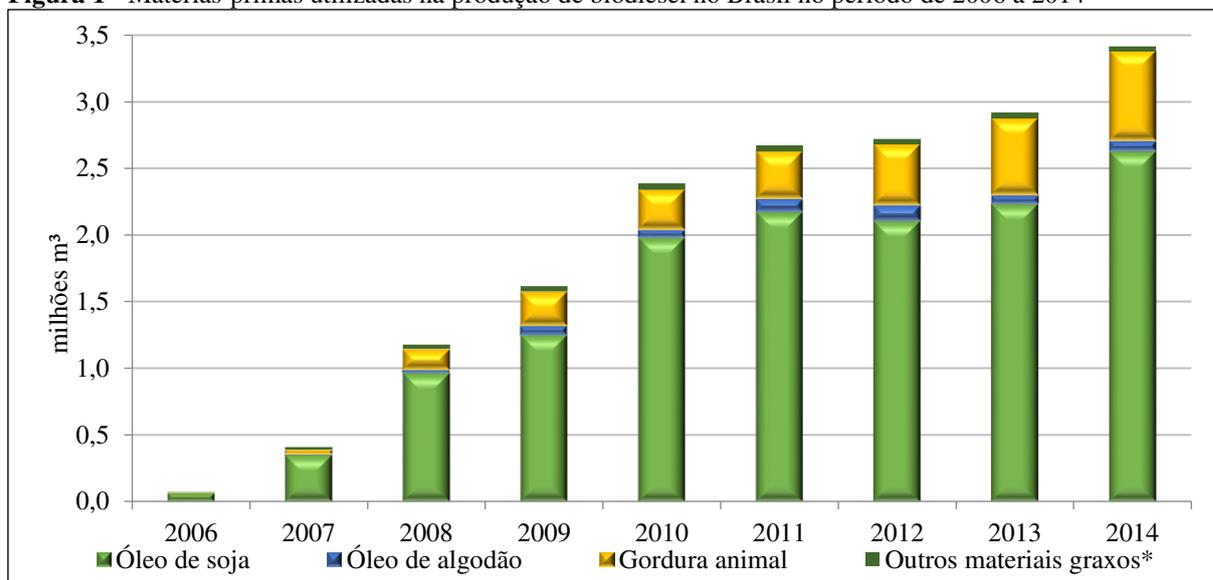
No Brasil, os biocombustíveis mais produzidos e comercializados são o etanol e o biodiesel [8]. Por sua vez, o biodiesel é definido pela ANP como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal [2]. Esse processo consiste basicamente na conversão de triésteres (triglicerídeos) em monoésteres derivados de ácidos graxos [12]. Como subprodutos, obtêm-se glicerol livre e, em menor quantidade, sabões residuais e resíduos de catalisador e álcool [12].

Os álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, são os mais empregados na síntese de biodiesel uma vez que proporcionam maiores reatividade e rendimento em menor tempo de reação. Também é necessária a utilização de um catalisador, que pode ser homogêneo (encontra-se na mesma fase dos reagentes) ou heterogêneo (em fase diferente dos reagentes), ácido, básico ou enzimático [3].

Em 2004, quando foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) no Brasil, a adição do biodiesel ao diesel mineral foi legalmente instituída com o teor de 2% (v/v) de biodiesel [13]. Esse teor de biodiesel na mistura foi aumentando gradativamente, atingindo em 1º de novembro de 2014 a proporção de 7% (v/v) de biodiesel, estipulado pela Lei nº 13.033/2014 [8].

Desde 2006, a matéria-prima que mais tem sido utilizada na produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, conforme pode ser observado na Figura 1. Em 2014, o óleo de soja representou 76,9% do total nacional de produção do biodiesel, seguido pela gordura animal, que representou 19,8% da produção nacional. O metanol continua sendo o principal álcool empregado na produção de biodiesel [8].

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil no período de 2006 a 2014



Fonte: Adaptado de ANP (2015)

*Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

Parâmetros de qualidade de biodiesel são critérios utilizados para avaliar o biocombustível a fim de assegurar o bom desempenho, qualidade nas emissões resultantes da queima e segurança no transporte e manuseio, bem como evitar danos no motor [7]. Alguns parâmetros são oriundos da normatização do diesel mineral, enquanto que outros estão mais relacionados especificamente às matérias-primas utilizadas [3].

Os métodos analíticos e limites especificados para os parâmetros de qualidade variam de acordo com a norma estabelecida e/ou adotada por cada país, considerando suas necessidades. Além da RANP 45/2014, a Norma EN 14214 do *Comité Européen de Normalisation* (CEN) e a Norma D6751 da *American Society for Testing and Materials*

(ASTM) serão abordadas neste trabalho, considerando-se sua ampla difusão no meio científico [14,15]. O Apêndice A contém as especificações dos parâmetros de qualidade de biodiesel de acordo com as três normas citadas.

1.1.1 Estabilidade oxidativa de biodiesel

Alguns parâmetros de qualidade do biodiesel estão intrinsecamente ligados à sua composição, variando com o tamanho da cadeia e com o grau de saturação dos ésteres de ácidos graxos. Além disso, uma vez que o processo de transesterificação não altera a composição da matéria-prima, o perfil composicional do biodiesel é o mesmo do óleo ou gordura que o originou [16].

Um desses parâmetros relacionados à composição do biodiesel é a estabilidade oxidativa, que está relacionada à resistência que o biocombustível terá para se oxidar. O biodiesel tende naturalmente a ser menos resistente à oxidação do que o diesel de petróleo devido à presença de insaturações em seus ésteres: quanto maior a quantidade de insaturações, menor será a estabilidade oxidativa do biodiesel [17,18].

A degradação oxidativa se inicia geralmente nas duplas ligações, que se apresentam como sítios reativos bastante suscetíveis à oxidação principalmente quando separadas por um carbono bis-alílico ou metilênico [19]. Portanto a taxa de oxidação está relacionada não só com a quantidade de insaturações, mas principalmente com as posições das duplas ligações [3].

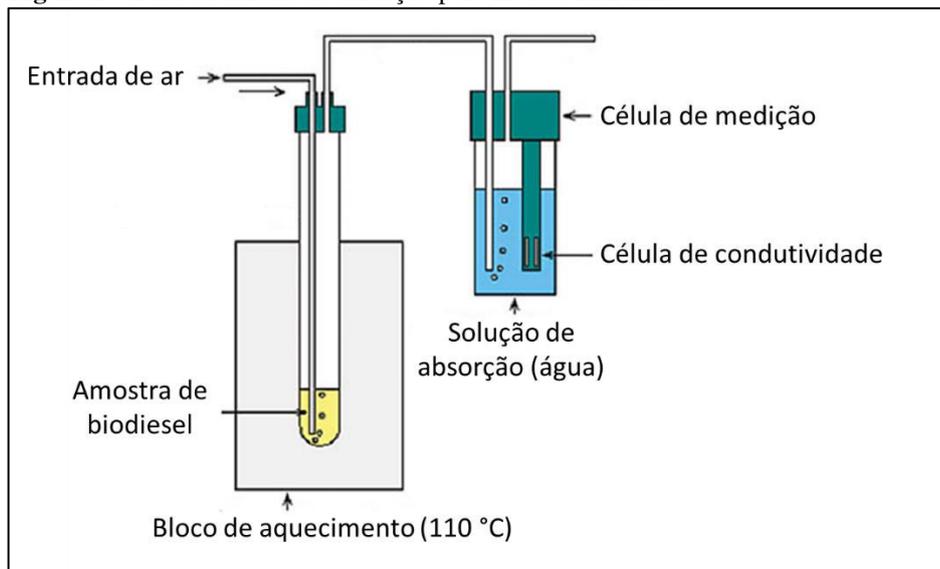
Na ausência de combustão, podem ocorrer basicamente dois tipos de oxidação envolvendo a molécula de oxigênio, diferenciadas pelos mecanismos pelos quais ocorrem e pela forma do oxigênio. A autooxidação é o mecanismo mais comum, porém a fotoxidação é mais rápida por várias ordens de grandeza [5]. Os principais produtos secundários formados pela oxidação do biodiesel são aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, epóxidos, álcoois e ácidos carboxílicos de cadeia curta, que podem formar gomas insolúveis e causar entupimento de filtro, carbonização no injetor e corrosão das partes metálicas do motor [6,7].

Esses danos fazem da estabilidade oxidativa uma característica evidentemente importante para a qualidade do biodiesel durante o período de armazenamento, ainda mais por afetar outras propriedades como viscosidade cinemática, número de cetanos, índice de acidez e massa específica [5,7,18].

Dentre os parâmetros relacionados à estabilidade oxidativa do biodiesel, o mais importante é o período de indução de Rancimat, determinado através de um teste acelerado de

oxidação [3], cujos resultados são dados em horas. Por extrapolação envolvendo certo grau de incerteza para altos valores, cada hora corresponde aproximadamente a um mês de estabilidade do biodiesel sob condições normais de armazenamento [20,21]. O método Rancimat consiste basicamente em um sistema composto por um recipiente reacional ligado a uma célula monitorada por um eletrodo, conforme o esquema da Figura 2 [22].

Figura 2 - Teste acelerado de oxidação pelo método Rancimat



Fonte: Adaptado de Viegas *et al.* (2013)

No método Rancimat, um fluxo de ar purificado passa pela amostra de biodiesel em um bloco de aquecimento a 110 °C. O ar eflúente da amostra é borbulhado num recipiente contendo água deionizada e a condutividade dessa água é continuamente medida e plotada em função do tempo. O procedimento termina com o aparecimento dos produtos secundários da oxidação, em especial os ácidos orgânicos voláteis, que aumentam rápida e consideravelmente a condutividade no recipiente com água. Nesse momento é registrado o período de indução [23].

A RANP 45/2014 e a EN 14214 estabelecem que o biodiesel precisa de, no mínimo, 8 h de estabilidade oxidativa, enquanto que o limite mínimo da ASTM D6751 é de 3 h [2,14,15].

Uma vez que alguns biodieseis puros, como o de soja, não atingem a estabilidade oxidativa mínima de 8 h especificada pela RANP 45/2014, duas alternativas para reverter isso são bastante estudadas. Uma delas consiste na adição de antioxidantes, visto que os antioxidantes de ocorrência natural em alguns óleos vegetais são degradados durante o seu refinamento e a síntese do biodiesel [24]. Dentre vários trabalhos nessa vertente, pode ser mencionada a contribuição de Sarin *et al.*, que estudaram o efeito da composição e do uso de 7 antioxidantes em biodieseis de dendê, pinhão-mansão, pongamia, girassol e soja, visando obter

biodieseis com melhores estabilidades oxidativas e bons desempenhos a baixa temperatura na Ásia [10]. Mais referências podem ser consultadas em [9,24].

Apesar de mostrar resultados bastante promissores, a adição de antioxidantes implica mais gastos e pode ser inviável do ponto de vista econômico [10]. Outra alternativa é misturar biodieseis insaturados com biodieseis majoritariamente saturados, resultando em uma mistura que atinge as especificações de estabilidade à oxidação [11].

1.1.2 Oleaginosas relevantes para a produção de biodiesel no Maranhão

Considerando a utilização de misturas de biodieseis para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel resultante, o presente trabalho aborda a utilização de biodieseis de matérias-primas com relevante produção especialmente no Estado do Maranhão e/ou que apresentam composição que favorece a propriedade estudada. Esses são os casos da soja, milho, babaçu e dendê.

O Maranhão possui cerca de 52,2% de área com aptidão agrícola, considerando-se fatores restritos ao uso do solo, como fertilidade, e disponibilidade de água e oxigênio, entre outros [25]. Tais fatores geram vantagens para o cultivo de biomassa e, conseqüentemente, para a produção de biocombustíveis.

Nesse cenário, o Maranhão possui uma grande diversidade de espécies oleaginosas com potencial para inclusão no programa de biodiesel, dentre as quais podemos destacar a soja, milho, babaçu [26]. A Tabela 1 mostra a quantidade produzida dessas matrizes no Brasil e no Maranhão em 2013 [27]. O dendê, apesar de não estar incluso na produção do Maranhão segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), também será estudado devido ao destaque que têm recebido na literatura por ser propício para produção de biodiesel com alta estabilidade oxidativa [10,28]. A Tabela 2 apresenta a composição de ácidos graxos e algumas informações sobre origem, rendimento e teor dos óleos das matrizes estudadas [29]. Na notação C X:Y de estrutura dos ácidos graxos, X representa a quantidade de carbonos na cadeia e Y denota a quantidade de insaturações no ácido. Pode-se assumir que a composição do biodiesel é a mesma do óleo ou gordura que o originou, uma vez que o processo de transesterificação não altera o perfil de ácidos graxos [16].

Tabela 1 - Quantidades de soja, milho, babaçu e dendê produzidas pelo Brasil e pelo Maranhão em 2013 e participação do Maranhão no total da produção nacional

Produto	Quantidade produzida em 2013 (toneladas)		Participação do Maranhão no total da produção nacional (%)
	Brasil	Maranhão	
Soja (grão)	81.724.477	1.581.687	1,94
Milho (grão)	80.273.172	1.321.683	1,65
Babaçu (amêndoa)	89.739	84.688	94,37
Dendê (côco)	1.246.835	-	-

Fonte: Adaptado de IBGE (2015)

Tabela 2 - Características dos óleos vegetais das espécies em estudo

Características		Óleos vegetais			
Estrutura e nomenclatura		Soja	Milho	Babaçu	Dendê
Composição dos ésteres metílicos (% massa)	C 10:0 - Ácido cáprico	-	-	6,0	-
	C 12:0 - Ácido láurico	-	-	44,0	-
	C 14:0 - Ácido mirístico	-	-	17,0	-
	C 16:0 - Ácido palmítico	11,3	11,8	8,0	40,3
	C 18:0 - Ácido esteárico	3,5	2,0	4,5	3,1
	C 18:1 - Ácido oleico	22,4	24,8	14,0	43,4
	C 18:2 - Ácido linoleico	54,6	61,3	2,0	13,2
	C 18:3 - Ácido linolênico	8,1	-	-	-
	Outros ácidos	-	0,1	4,5	-
	Ácidos graxos saturados (% massa)		14,8	13,8	79,5
Ácidos graxos insaturados (% massa)		85,1	86,1	16,0	56,6
Origem do óleo		Grão	Grão	Amêndoa	Amêndoa
Teor de óleo (%)		20	8-10	66	22
Rendimento do óleo (kg.ha ⁻¹)		200-600	-	100-300	2.000 - 8.000
Referências		[12,30]	[23,31]	[32,33]	[10,32,34]

Fonte: Adaptado de Barradas Filho (2015)

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja (*Glycine max*), que é uma cultura perene com o maior valor de produção nacional [26], representando 24,7% no valor da produção em 2012. No Maranhão, a soja é o principal produto agrícola e representou 26,9% da produção de soja no Nordeste em 2012, ainda que tenha representado apenas 1,94% da produção nacional total em 2013 [27,35].

A soja tem uma ampla variedade de aproveitamentos no Brasil, quase sempre ligados aos setores alimentícios humano e animal. Os grãos de soja têm aproximadamente 20% de teor de um óleo cuja composição é majoritariamente insaturada, o que não favorece a estabilidade oxidativa do biodiesel.

O milho (*Zea mays*) é a terceira cultura com maior valor de produção nacional (13,2% do valor da produção em 2012). Apesar de representar apenas 1,65% da produção nacional de milho, o Maranhão foi responsável por 20,2% da produção dessa cultura em todo o Nordeste em 2012 [27,35]. O milho, semelhantemente à soja, é aproveitado no Brasil principalmente para alimentação, e o seu óleo, que representa de 8 a 10% do grão, tem composição rica em ácidos graxos insaturados.

Por sua vez, o babaçu (*Attalea speciosa*) é uma planta perene cuja produção está concentrada no Maranhão (94,37% da produção nacional) [27]. Todas as partes da palmeira de babaçu podem ser completamente aproveitadas, apesar de não haver ainda plantações com destinação comercial. Dentre os principais aproveitamentos, podem ser citados a extração de óleo, alimentação animal e geração direta de energia.

O óleo de babaçu é rico em ácidos graxos saturados, o que está diretamente ligado à alta estabilidade oxidativa do biodiesel de babaçu. Entretanto, a extração de óleo é relativamente cara pois o processo ainda é feito de forma manual, apesar do alto rendimento de óleo por amêndoa, em torno de 66% [26].

A produção nacional de dendê (*Elaeis guineenses J.*) se concentra nos Estados do Pará, Amazonas e Bahia, em ordem decrescente de representatividade na produção nacional. Em relação à sua destinação, o óleo de dendê (ou óleo de palma) é muito utilizado para fins culinários e para produção de sabão, detergente e cosméticos. A composição do óleo de dendê (Tabela 2) é bem contrabalançada por ácidos graxos saturados e insaturados [29], o que de modo geral favorece bastante algumas propriedades como a estabilidade oxidativa e a lubrificidade do biodiesel.

O dendê apresenta uma das maiores produtividades de óleo por hectare de plantação, e atualmente é um dos principais candidatos, dentre as matérias-primas vegetais, para a produção de biodiesel no Brasil [26]. Além disso, o dendezeiro tem um enorme potencial de fixação de carbono na biomassa: a plantação de dendezeiro absorve uma quantidade de gás carbônico cerca de 8,3 vezes maior que a quantidade absorvida pela plantação de soja [29]. Entretanto, um aspecto negativo do óleo de dendê é a sua acidez, que requer o processamento do óleo em até 48 h após a colheita para evitar perda de qualidade [26].

Em suma, foram selecionados o milho e a soja, por serem culturas de produção bem estabelecida no Maranhão, e o babaçu e o dendê, cujos óleos apresentam composição saturada que favorece bastante a estabilidade oxidativa, pois fazem jus ao estudo de misturas ótimas de biodieseis no Maranhão de modo a favorecer a resistência à oxidação.

Embora o presente trabalho aborde matrizes vegetais relevantes para o Maranhão, isso não restringe a aplicação dos resultados, que serão explanados, a outras regiões do território nacional ou internacional. Mas uma vez que o aumento do grau de saturação do biodiesel prejudica as propriedades de fluxo a frio do biocombustível [16], a aplicação da otimização da estabilidade oxidativa do biodiesel é recomendada para regiões que não apresentam temperaturas iguais ou inferiores a aproximadamente 10 °C, visto que esse é o ponto de

entupimento de filtro a frio dos biodieseis de dendê e babaçu que são os mais restritivos das quatro matérias-primas abordadas para essa propriedade [28,36].

1.1.3 Estudos com misturas

Dentre as propriedades físico-químicas do biodiesel relacionadas à composição, algumas são favorecidas por fatores opostos. Um exemplo disso, como já mencionado, é que um biodiesel com alto grau de saturação favorece a estabilidade oxidativa, mas também aumenta o ponto de congelamento do biodiesel e conseqüentemente piora o ponto de entupimento de filtro a frio (mesmo que isso não constitua um problema em regiões com altas temperaturas médias anuais).

Em geral é preciso compreender que não há uma oleaginosa com composição ótima que favoreça simultaneamente todos os parâmetros de qualidade do biodiesel [16]. Um modo bastante viável de contornar isso é através de misturas de biodieseis, visando otimizar a estabilidade oxidativa, entre outras propriedades. Para exemplificar, pode-se citar que no Brasil o biodiesel comercializado é uma mistura produzida principalmente a partir do óleo de soja e de sebo bovino, aproximadamente na proporção de 4:1.

Experimentos com misturas são aqueles em que a propriedade estudada depende somente da proporção dos componentes presentes, e não da quantidade total da mistura. Em outras palavras, uma premissa para o estudo de misturas é que a propriedade estudada seja intensiva [37].

A soma das proporções de todos os componentes de uma mistura deve sempre ser 100%. Para uma mistura de q componentes em que a proporção (em volume, ou massa, ou moles, etc.) do i -ésimo elemento da mistura é x_i , a condição geral para um estudo com misturas pode ser dada pela Equação 1 [38].

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1 \qquad \text{Equação 1}$$

Considerando-se “simplex” como uma configuração espacial de n dimensões determinada por $n + 1$ pontos num espaço de dimensão igual ou maior do que n , o espaço de fatores de um sistema de misturas é um simplex regular $(q - 1)$ -dimensional que satisfaz a

Equação 1: um triângulo para $q = 3$ (2 dimensões), um tetraedro para $q = 4$ (3 dimensões) [38,39].

A aplicação de métodos estatísticos para estudar propriedades de sistemas multicomponentes teve início com as publicações de Henry Sheffé sobre planejamentos experimentais concernentes a misturas, no final da década de 50 [39,40].

Os métodos de planejamento de misturas promovem uma varredura precisa sobre o espaço amostral e permitem investigar a influência dos componentes e das interações entre eles sobre as propriedades das misturas [37]. Os dois métodos de planejamento de misturas mais difundidos na literatura são o planejamento em rede simplex e o planejamento centroide simplex, ambos desenvolvidos por Sheffé em 1958 e 1963 respectivamente.

O planejamento em rede simplex fornece uma distribuição uniformemente espaçada dos pontos sobre o espaço de fatores e é designado por “rede $\{q, m\}$ ”, em que q representa a quantidade de componentes e m é a quantidade de espaçamentos iguais entre os pontos na rede. As proporções usadas para cada fator tem $m + 1$ valores igualmente espaçados de 0 a 1 ($x_i = 0, 1/m, 2/m, \dots, 1$), e são usadas todas as possíveis misturas com combinações dessas proporções para cada fator. A quantidade de pontos no planejamento em rede simplex é dada por k na Equação 2 [39].

$$k = \frac{(m + q - 1)!}{m! (q - 1)!} \quad \text{Equação 2}$$

O planejamento centroide simplex consiste no centroide do simplex $(q - 1)$ -dimensional e nos centroides de todos os simplexes de menores dimensões. Os pontos são dados pelos q componentes puros, pelas $\binom{q}{2}$ misturas binárias com proporções iguais, pelas $\binom{q}{3}$ misturas ternárias com proporções iguais, ..., e pela mistura q -nária com proporções iguais. Isso corresponde aos pontos (x_1, x_2, \dots, x_q) do simplex obtidos fazendo-se as q permutações de $(1, 0, 0, \dots, 0)$ e corresponde também às $\binom{q}{2}$ permutações de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \dots, 0)$, às $\binom{q}{3}$ permutações de $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0, \dots, 0)$, ..., e ao ponto $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$. A quantidade de pontos no planejamento centroide simplex é dada por k na Equação 3 [40].

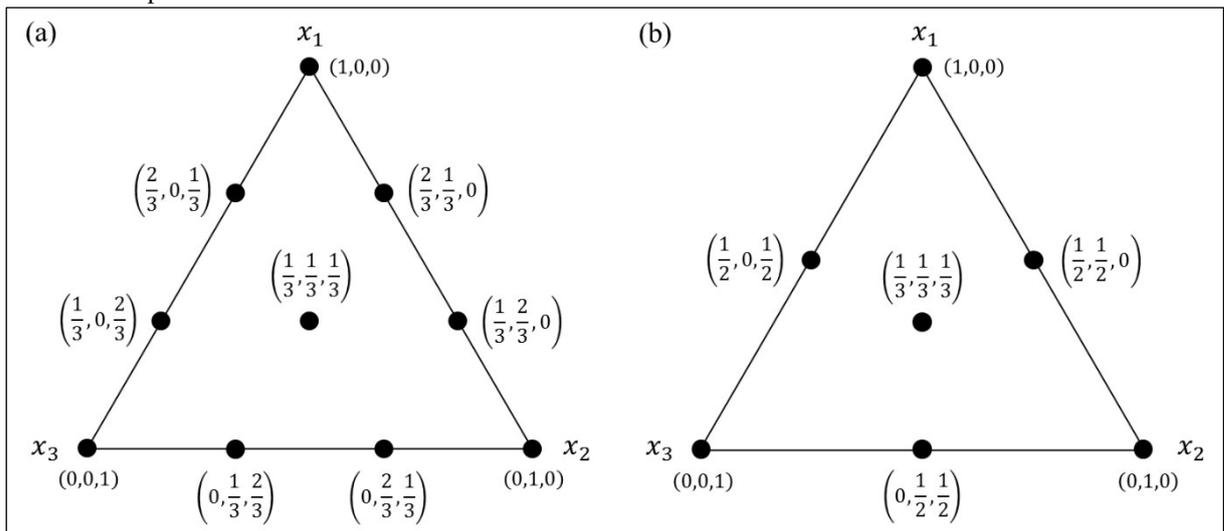
$$k = 2^q - 1 \quad \text{Equação 3}$$

O planejamento centróide simplex envolve misturas de q componentes nas quais os componentes presentes aparecem em iguais proporções. O planejamento em rede simplex, por sua vez, contém misturas cujos componentes aparecem em proporções diferentes se $m > 2$. Além disso, para um dado número q de componentes, há uma variedade de planejamentos em rede dependendo do m estabelecido, enquanto que só há um único planejamento centróide para um mesmo q [40].

A quantidade de pontos do planejamento centróide é sempre menor comparada ao planejamento em rede em que $m \geq q$, para uma mesma quantidade de componentes em ambos os planejamentos. A Figura 3 esquematiza os planejamentos de mistura para 3 componentes ($q = 3$). Para um planejamento em rede simplex $\{3,3\}$ são obtidos 10 pontos (pela Equação 2), e a Figura 3 (a) mostra as proporções dos componentes nas misturas. Para um planejamento centróide simplex, são obtidos 7 pontos (pela Equação 3), cujas composições podem ser observadas na Figura 3 (b).

Em ambos os planejamentos simplex em rede e centróide, a propriedade estudada é chamada de resposta (y), a qual pode ser convenientemente visualizada por meio de uma superfície de resposta perpendicular ao plano do simplex que representa as misturas [37].

Figura 3 - Planejamentos de misturas de três componentes: (a) Planejamento em rede simplex e (b) Planejamento centróide simplex



Fonte: Autoria própria

A metodologia de superfície de resposta envolve duas etapas. Na primeira, a modelagem, modelos matemáticos são ajustados às respostas obtidas pelo planejamento experimental. A segunda etapa, o deslocamento, consiste em estabelecer a trajetória na qual a

resposta varia de forma mais pronunciada na superfície, convergindo para a direção de máxima inclinação [38].

Na modelagem, o objetivo é encontrar um modelo (uma função) que represente adequadamente a superfície delineada pelas respostas, e dentre as funções mais utilizadas estão os polinômios. Em teoria, qualquer superfície de resposta contínua pode ser representada por um polinômio desde que termos suficientes sejam incluídos [37].

Uma função polinomial completa de grau n em q variáveis x_1, x_2, \dots, x_q , sujeita à condição da Equação 1, terá a forma da Equação 4 a seguir e será chamada de polinômio $\{q, n\}$, onde os coeficientes β são constantes.

$$y = \beta_0 + \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \dots + \sum_{1 \leq i_1 \leq i_2 \leq \dots \leq i_n \leq q} \beta_{i_1 i_2 \dots i_n} x_{i_1} x_{i_2} \dots x_{i_n}$$

Equação 4

Fazendo-se algumas substituições pertinentes à restrição da Equação 1, como por exemplo $x_q = 1 - \sum_{i=1}^{q-1} x_i$, a função polinomial da Equação 4 aparece como uma função resumida em $q - 1$ variáveis x_1, x_2, \dots, x_{q-1} , o que envolve apenas $\frac{(n+q-1)!}{n!(q-1)!}$ coeficientes, sendo esta a mesma quantidade de experimentos de uma rede $\{q, n\}$ [39].

Em geral, o grau da função polinomial deve ser baixo para não estender a quantidade de coeficientes de modo a inviabilizar sua aplicação do ponto de vista prático, mas deve ser alto suficiente para descrever bem o comportamento mesmo de funções de respostas peculiares.

Um modelo polinomial especial pode ser dado pela Equação 5, que apresenta $2^q - 1$ coeficientes. A quantidade de coeficientes é a mesma quantidade de experimentos do planejamento centroide simplex [40].

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \dots + \beta_{12 \dots q} x_1 x_2 \dots x_q$$

Equação 5

Scheffé propôs os modelos polinomiais completos para melhor se ajustarem ao planejamento em rede simplex, e analogamente propôs os polinômios especiais para se ajustarem ao planejamento centroide simplex. O polinômio especial possui uma quantidade reduzida de termos em comparação ao polinômio completo de mesmo grau, assim como o

planejamento centroide tem menor quantidade de experimentos comparado ao planejamento em rede quando $m = q$.

1.2 Estado da arte

Na literatura é comum o estudo de misturas visando otimização de algumas propriedades do biodiesel [10,11,28,41-45]. Focando no estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel, alguns trabalhos envolvendo misturas de matérias-primas ou de biodieseis foram selecionados para serem brevemente discutidos. A Tabela 3 foi elaborada para facilitar a visualização de informações importantes desses trabalhos.

Visando obter uma mistura com melhor estabilidade oxidativa e bom desempenho a baixas temperaturas na Ásia, Sarin *et al.* estudaram o efeito da composição e do uso de antioxidantes em biodieseis de dendê, pinhão-manso, pongamia, girassol e soja. Mas considerando que as oleaginosas mais predominantes nos países sul-asiáticos e sudeste-asiáticos são o pinhão-manso e o dendê, os autores otimizaram misturas binárias de biodieseis dessas oleaginosas. Entretanto, não foi descrita a utilização de nenhum método de planejamento de misturas e nem foi gerado qualquer modelo que permitisse estudar melhor o comportamento das propriedades estudadas [10].

Park *et al.* avaliaram a influência da composição em misturas de biodieseis de dendê, colza e soja, objetivando melhorar a estabilidade oxidativa e desempenho a baixas temperaturas. Apesar da ausência de um planejamento de misturas, os autores construíram diagramas binários e ternários para representar as propriedades estudadas e desenvolveram equações lineares para correlacioná-las com o grau de insaturação dos ácidos graxos e com os teores de ácidos linoleico e linolênico. Entretanto, a falta de superfícies de resposta dificulta a visualização do comportamento das propriedades em função dos componentes das misturas [28].

Um dos poucos estudos envolvendo misturas quaternárias de óleos vegetais para produção de biodiesel foi reportado por Freire *et al.*, visando otimizar estabilidade oxidativa, viscosidade cinemática e propriedades de baixas temperaturas de misturas de óleos de soja, algodão, pinhão-manso e babaçu. Foram utilizadas 4 amostras (óleos puros) e apenas 5 misturas quaternárias, mas nenhum diagrama das misturas foi elaborado e nenhum modelo de regressão foi ajustado. Além disso, ressalta-se que todo o trabalho foi focado para otimização de misturas de óleos e não foi realizada nenhuma aplicação direta ou caracterização de misturas de biodieseis [41].

Tabela 3 – Publicações recentes envolvendo estudos de misturas de matérias-primas ou de biodieseis focando na otimização de estabilidade oxidativa

Autores/ano de publicação	Componentes das misturas	Quant. de misturas	Tipos de misturas	Propriedades estudadas	Ref.
Sarin <i>et al.</i> 2007	Biodiesel de dendê Biodiesel de pinhão-manso	7	Binárias	Estabilidade oxidativa, ponto de névoa, ponto de fluidez, ponto de entupimento de filtro a frio	[10]
Park <i>et al.</i> 2008	Biodiesel de dendê Biodiesel de colza Biodiesel de soja	21	Binárias e ternárias	Estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio	[28]
Freire <i>et al.</i> 2012	Óleo de soja Óleo de algodão Óleo de pinhão-manso Óleo de babaçu	9	Quaternárias	Estabilidade oxidativa, índice de iodo, viscosidade, ponto de névoa, ponto de fluidez	[41]
Zuleta, Rios e Benjumea 2012	Biodiesel de dendê Biodiesel de sacha inchi Biodiesel de pinhão-manso Biodiesel de mamona	13	Binárias	Estabilidade oxidativa, ponto de entupimento de filtro a frio e viscosidade	[42]
Carvalho <i>et al.</i> 2013	Biodiesel de soja Biodiesel de sebo bovino Biodiesel de mamona	13	Ternárias	Estabilidade oxidativa	[11]
Serrano <i>et al.</i> 2014	Biodiesel de soja Biodiesel de colza Biodiesel de girassol Biodiesel de dendê Biodiesel de babaçu Biodiesel de coco	93	Binárias e ternárias	Estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio	[43]
Orives <i>et al.</i> 2014	Óleo de soja Sebo bovino Gordura de frango	7	Binárias e ternárias	Estabilidade oxidativa, ponto de entupimento de filtro a frio, rendimento da síntese e custo	[44]
de Almeida <i>et al.</i> 2015	Óleo de peixe Óleo de dendê Óleo de fritura	16	Binárias e ternárias	Estabilidade oxidativa, teor de éster, rendimento da síntese, viscosidade, temperatura de início de fusão, temperatura mínima de pico de fusão, ponto de fusão, índice de acidez	[45]

Fonte: Autoria própria

Zuleta, Rios e Benjumea estudaram a estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio de misturas de biodieseis de dendê, sacha inchi, pinhão-manso e mamona. Com base nas respostas de 13 biodieseis puros e misturas binárias, os autores correlacionaram a quantidade de ésteres mono e poli-insaturados e a posição das insaturações com o tempo de indução (período de indução). Entretanto, devido à falta de uma otimização de respostas múltiplas, a mistura ótima que atende à estabilidade oxidativa e ao ponto de entupimento de filtro a frio não foi adequada para a viscosidade. Além disso, não foram estudadas misturas ternárias e quaternárias dos 4 biodieseis [42].

Carvalho *et al.* utilizaram planejamento de misturas com pseudocomponentes para avaliar a estabilidade oxidativa de amostras de biodiesel de soja contendo diferentes teores de biodieseis de sebo e mamona. Os autores elaboraram um diagrama ternário das misturas e um modelo quadrático foi obtido com base na superfície de resposta dos dados experimentais para prever proporções ótimas de misturas com maior estabilidade oxidativa. A mistura otimizada foi caracterizada e aprovada em relação aos demais parâmetros de qualidade de biodiesel. Contudo, a superfície de resposta delimitada pelas restrições estabelecidas apresentou um gradiente distorcido em um dos vértices, inclusive até com período de indução negativo [11].

Serrano *et al.* estudaram 93 misturas binárias e ternárias de biodieseis de soja, colza, girassol, dendê, babaçu e coco para verificar a influência da composição na estabilidade oxidativa e nas propriedades de fluxo a frio, embora não cite a utilização de nenhum planejamento experimental. Os autores geraram gráficos de contorno ternários e equações que correlacionam a estabilidade oxidativa com o teor de ésteres saturados, monoinsaturados e poli-insaturados, e que correlacionam também o ponto de entupimento de filtro a frio com o teor de ésteres insaturados e com o tamanho das cadeias carbônicas dos ésteres saturados. Foi testado um aditivo comercial para melhorar o desempenho do biodiesel a baixas temperaturas, mas não foi constatada nenhuma melhoria significativa [43].

No sentido de maximizar a estabilidade oxidativa e o rendimento da síntese de biodiesel e minimizar os custos e o ponto de entupimento de filtro a frio, Orives *et al.* estudaram biodieseis resultantes de misturas binárias e ternárias de óleo de soja e gorduras bovina e de frango utilizando planejamento centroide simplex. Foram feitos ajustes dos modelos polinomiais linear e cúbico especial para as respostas obtidas, o que permitiu aos autores gerar superfícies de resposta e aplicar a função de desejabilidade para a otimização de múltiplas respostas. A mistura ótima de matérias-primas simulada pela desejabilidade global foi sintetizada em triplicata e caracterizada para validar o modelo de predição [44].

De Almeida *et al.* estudaram 16 misturas de óleos de peixe, de dendê e de fritura (residual), delineadas por planejamentos em rede e centroide, para otimizar 7 parâmetros de qualidade do biodiesel resultante da transesterificação das misturas de óleos. Generalizando as respostas pelo modelo cúbico especial, os autores selecionaram as propriedades viscosidade, período de indução e temperatura de início de fusão para serem otimizadas pela metodologia de superfície de resposta e pela otimização multiobjetivo. Entretanto, uma vez que os autores não executaram replicatas dos experimentos, não foi possível avaliar a significância estatística da falta de ajuste do modelo cúbico especial para as propriedades estudadas [45].

Através dos trabalhos referenciados e de uma exaustiva busca na literatura, pode-se constatar que os estudos com misturas para otimização de estabilidade oxidativa se limitam a misturas binárias e/ou ternárias, mesmo quando os autores abordam mais de três matérias-primas ou biodieseis diferentes [10,11,28,42-45]. Um dos poucos trabalhos com misturas quaternárias foi direcionado unicamente para óleos vegetais, não sendo aplicado diretamente ao biodiesel [41].

Além disso, a maioria dos trabalhos não utiliza uma metodologia estatística para planejar as misturas e/ou utilizam uma quantidade muito pequena de amostras, o que pode limitar a generalização de equações para descrever o comportamento das propriedades estudadas.

Essas lacunas viabilizam o estudo do presente trabalho, que visa otimizar a estabilidade oxidativa de 71 misturas quaternárias de biodieseis de soja, de babaçu, de dendê e de milho delineadas por meio de planejamentos de misturas. Alguns modelos polinomiais serão modelados às misturas, comparados e validados estatisticamente para gerar diagramas de representação do comportamento da estabilidade oxidativa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento de misturas binárias, ternárias e quaternárias de biodieseis de soja, milho, babaçu e dendê por ferramentas quimiométricas, visando melhorias na estabilidade oxidativa.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar biodieseis metílicos de soja, milho, babaçu e dendê por catálise básica homogênea;
- Utilizar planejamento de misturas para preparar as misturas binárias, ternárias e quaternárias dos biodieseis e determinar suas estabilidades oxidativas;
- Ajustar, avaliar estatisticamente e comparar modelos polinomiais para a estabilidade oxidativa das misturas;
- Selecionar a melhor equação modelada para delinear os mapas de contorno da estabilidade oxidativa e definir as regiões de misturas que atendam à especificação desse parâmetro de qualidade.

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese e caracterização dos biodieseis

Óleos vegetais comerciais de soja (Sinhá), milho (Sinhá), babaçu (Novo Nilo) e dendê (Mariza) foram utilizados para sintetizar os biodieseis. Inicialmente, os índices de acidez dos óleos foram determinados pelo método 325/IV (Determinação da acidez de óleos e gorduras) do Instituto Adolfo Lutz [46], que se baseia em uma titulação de 2 g da amostra de óleo, diluída em solução neutra de éter etílico e etanol (2:1) (Isofar, ambos), com solução padronizada de hidróxido de sódio (Isofar).

Após a verificação dos baixos índices de acidez dos óleos vegetais, foram realizadas as sínteses dos biodieseis por rota metílica e catálise básica homogênea. Para cada 100 g de óleo, foram utilizados 35 mL de metanol P.A. (Qhemis) e 1,5 g do catalisador hidróxido de potássio (Isofar).

Para cada síntese, o óleo foi previamente seco em estufa durante 2 h a 80 °C. O metóxido de potássio (catalisador) foi obtido misturando-se o metanol com o hidróxido de potássio, sob agitação magnética até a homogeneização completa. O catalisador foi adicionado ao óleo seco, misturando-se por 2 h sob agitação constante em agitador mecânico.

Ao final da reação, a mistura passou por um período de repouso de aproximadamente 24 h para separação das fases (Figura 4). A glicerina (fase inferior) foi retirada e o biodiesel foi purificado pelo processo de lavagem com solução aquosa de ácido clorídrico fumegante a 0,5% v/v (Merck) e com água deionizada a uma resistividade de 18,2 MΩ.cm em um sistema Barnstead Nanopure™ (Thermo Scientific). Em seguida, o biodiesel passou por um processo de secagem em estufa a 100 °C por aproximadamente 4 h.

Após a síntese, os biodieseis foram analisados por cromatografia gasosa para determinar os teores totais de éster e as composições dos ésteres de ácidos graxos, seguindo as condições operacionais do método EN 14103:2011. Foi utilizado um cromatógrafo a gás com detecção por ionização em chama (GC-FID) modelo 450GC (Varian), equipado com um injetor com e sem divisão do fluxo (split/splitless).

O método utilizado nas análises cromatográficas consistiu resumidamente na injeção de 1,0 µL de amostra preparada do seguinte modo: 100 mg de biodiesel e 100 mg de heptadecanoato de metila 99,5% (Fluka Analytical) diluídos em 10 mL de tolueno (Fmaia). Foi utilizada uma coluna capilar polar (Varian) revestida com um filme de polietilenoglicol

(CP-Wax 52CB) de 0,25 μm de espessura, comprimento de 30 m e diâmetros interno e externo de 0,32 e 0,45 mm respectivamente. A razão de divisão de fluxo (*split*) foi de 1:20 e o gás carreador utilizado foi o hélio.

Figura 4 – Biodieseis de dendê, soja, milho e babaçu (na sequência da esquerda para a direita) após a separação de fases



Fonte: Autoria própria

As massas específicas a 20 °C dos biodieseis foram determinadas pelo método ASTM D4052, através de um densímetro digital modelo DMA 4500 M (Anton Paar). O procedimento consiste em injetar aproximadamente 2 mL da amostra no densímetro, o qual determina a massa específica quando a amostra atinge a temperatura de 20 °C no equipamento e se estabiliza.

As estabilidades oxidativas dos biodieseis de soja, babaçu, dendê e milho, assim como de todas as misturas, foram determinadas pelo método EN 14112:2003 utilizando um Rancimat modelo 873 (Metrohm), representado pela Figura 5. Aproximadamente 3,0 g da amostra, em recipiente reacional (tubo de ensaio) acoplado à célula de medição abastecida por água deionizada, são submetidos a um fluxo de ar de 10 L.h⁻¹ em um bloco de aquecimento a 110 °C. O tempo de indução é determinado pela medida da condutividade na célula de medição.

Cada amostra teve sua estabilidade oxidativa determinada em duplicata. Novas replicatas eram feitas quando a diferença entre as primeiras replicatas excedia o valor calculado pela equação de repetitividade do método EN 14112:2003 (Equação 6), na qual M representa a média entre as replicatas.

$$r = 0,09M + 0,16$$

Equação 6

Figura 5 – Equipamento Rancimat (Metrohm, modelo 873) utilizado nos ensaios com o as amostras de biodiesel



Fonte: Aatoria própria

3.2 Planejamento, preparo e análise das misturas

As misturas foram delineadas pelo planejamento em rede simplex, com quatro componentes ($q = 4$) e cinco espaçamentos ($m = 5$), representando uma rede $\{4, 5\}$ com 4 componentes puros mais 52 misturas binárias, ternárias e quaternárias. Também foi realizado o planejamento centroide simplex com $q = 4$ e adição de pontos internos, resultando em 4 componentes puros mais 15 misturas binárias, ternárias e quaternárias.

O planejamento em rede foi feito manualmente, enquanto que o planejamento centroide foi realizado pelo software STATISTICA 12, desenvolvido pela StatSoft®. Os únicos pontos coincidentes dos dois planejamentos foram os 4 componentes puros, totalizando 71 amostras.

Seguindo-se uma ordem aleatória, as misturas dos planejamentos foram preparadas de acordo com as frações volumétricas dos biodieseis a aproximadamente 25 °C e homogeneizadas com auxílio de um agitador vortex. O banco de dados finalizado foi composto pela fração volumétrica de biodieseis de soja, de babaçu, de milho e de dendê e pela estabilidade oxidativa da mistura, totalizando 71 amostras com suas replicatas e valor médio. O Apêndice B disponibiliza as frações de cada componente nas misturas e suas respectivas estabilidades oxidativas médias com desvio padrão.

3.3 Seleção dos conjuntos de amostras e ajuste de modelos polinomiais

As 71 amostras foram particionadas em dois conjuntos ou grupos utilizados em duas etapas distintas. O primeiro subconjunto, o de calibração ou treinamento, foi utilizado para a etapa de ajuste dos coeficientes de todos os modelos polinomiais testados. O segundo subconjunto, o de validação, foi utilizado para avaliar estatisticamente e validar os modelos ajustados, simulando “amostras reais” para um teste final.

O grupo de calibração consistiu de 50 amostras, o que corresponde a 70% do banco de dados. As 21 amostras restantes foram reservadas para a validação, correspondendo a 30% do banco de dados. A seleção das amostras para cada partição foi conduzida pelo método de particionamento de amostras baseado nas distâncias x-y dos conjuntos (algoritmo SPXY, *Sample set Partitioning based on joint x-y distances*) proposto por Galvão *et al.* (2005) [47], implementado no software MATLAB R2010a desenvolvido pela MathWorks®.

Após a etapa de seleção de amostras, o conjunto de calibração foi utilizado para executar a regressão dos modelos polinomiais da Tabela 4 [37,48]. Foram utilizados seis modelos, sendo quatro polinômios completos (linear, quadrático, cúbico e quártico) e dois polinômios especiais (cúbico especial e quártico especial) [37].

As equações da Tabela 4 completamente desenvolvidas para quatro componentes podem ser consultadas no Anexo A. As regressões dos modelos foram feitas pelo software Excel 2013 desenvolvido pela Microsoft® pela ativação do suplemento “Ferramentas de Análise de Dados”. Os gráficos foram gerados pelos softwares Excel 2013 e MATLAB R2010a.

Em todos os modelos foram utilizadas como entrada as frações volumétricas dos biodiéseis de soja, milho, babaçu e dendê. Excetuando-se o modelo linear, os modelos polinomiais utilizaram os termos de interações especificados na Tabela 4, além dos termos dos componentes puros. A propriedade estimada pelos modelos foi a estabilidade oxidativa.

Tabela 4 - Modelos polinomiais utilizados no presente trabalho

Modelo	Equação geral
Linear	$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i$
Quadrático	$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j$
Cúbico especial	$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k$
Cúbico completo	$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k$
Quártico especial	$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq q} \beta_{ijkl} x_i x_j x_k x_l$
Quártico completo	$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2$ $+ \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} \beta_{iijk} x_i^2 x_j x_k + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} \beta_{ijjk} x_i x_j^2 x_k + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} \beta_{ijkk} x_i x_j x_k^2$ $+ \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq q} \beta_{ijkl} x_i x_j x_k x_l$

Fonte: Autoria própria

Nas equações gerais da Tabela 4, y corresponde à variável dependente ou resposta (a estabilidade oxidativa), x_i é a proporção do componente i na mistura e β , γ e δ são coeficientes do modelo representando interações em diferentes graus entre os componentes, especificadas abaixo:

β_i : coeficientes dos componentes puros

β_{ij} : coeficientes das interações binárias entre os componentes

β_{ijk} : coeficientes das interações ternárias entre três componentes

γ_{ij} : coeficientes das interações ternárias entre dois componentes

β_{ijkl} : coeficientes das interações quaternárias entre quatro componentes

$\beta_{iijk}, \beta_{ijjk}, \beta_{ijkk}$: coeficientes das interações quaternárias entre três componentes

δ_{ij} : coeficientes das interações quaternárias entre dois componentes

3.4 Figuras de mérito

Após a regressão dos modelos polinomiais e o cálculo (ou predição) da estabilidade oxidativa de cada mistura das amostras de calibração, as figuras de mérito detalhadas a seguir foram calculadas e tomadas como critérios para comparação entre os modelos [38,49].

Inicialmente, para cada modelo foi elaborada a Tabela de Análise de Variância (ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*), com as amostras de calibração. As expressões para os cálculos da ANOVA podem ser encontradas na Tabela 5, onde n_i é o número de repetições autênticas (replicatas) do nível i , j é um segundo índice para identificar as repetições para um mesmo nível, M é o número de níveis distintos da variável independente (neste trabalho, o número de pontos distintos dos planejamentos usados para calibração), N é o número total de replicatas ($N = \sum n_i$) e P é o número de parâmetros ou termos do modelo (conforme Tabela 4).

Para os cálculos das somas quadráticas da ANOVA são utilizados os valores de y_{ij} (valor da replicata j do nível i), \bar{y} (média geral das respostas experimentais), \bar{y}_i (média das respostas experimentais para o nível i) e \hat{y}_i (valor estimado pelo modelo, para o nível i).

Tabela 5 - Análise de variância para o ajuste pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear nos parâmetros

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

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

Uma parte da variação total das observações y_i em torno da média geral \bar{y} é descrita pela equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Isto pode ser escrito na notação da Equação 7.

$$SQ_T = SQ_{Reg} + SQ_{res} \quad \text{Equação 7}$$

A percentagem de variação explicada pelo modelo, ou coeficiente de determinação ajustado, pode ser calculada pela Equação 8. Esse parâmetro, R'^2 (R^2 ajustado), é mais indicado para métodos multivariados e é calculado considerando os graus de liberdade das médias quadráticas residual e total.

$$R'^2 = 1 - \frac{MQ_{res}}{MQ_T} \quad \text{Equação 8}$$

A percentagem de variação explicada deve ser comparada à percentagem máxima de variação explicável dos dados, dada pela Equação 9, a qual não depende do modelo. Quanto mais próxima a percentagem explicada for da percentagem máxima explicável, mais ajustado o modelo está.

$$\% \text{ máxima de variação explicável} = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad \text{Equação 9}$$

Ainda com os dados da ANOVA, é possível estimar também a significância estatística da regressão e da falta de ajuste. A estimativa da significância estatística da regressão (F_{Reg}), calculada pela Equação 10, é comparada ao valor de $F_{P-1, N-P}$ no nível de confiança α , onde $P - 1$ e $N - P$ correspondem aos graus de liberdade da média quadrática da regressão e dos resíduos, respectivamente. Se F_{Reg} for maior que o valor de $F_{P-1, N-P}$ tabelado, então a regressão do modelo é significativa. Os valores de F a 95% de confiança, calculados pelo Excel para os graus de liberdade utilizados neste trabalho, podem ser consultados no Anexo B.

$$F_{Reg} = \frac{MQ_{Reg}}{MQ_{res}} \quad \text{Equação 10}$$

A significância estatística da falta de ajuste (F_{faj}) é calculada pela Equação 11 e comparada ao valor de $F_{M-P, N-M}$ no nível de confiança α , onde $M - P$ e $N - M$ correspondem aos graus de liberdade da média quadrática da falta de ajuste e do erro puro, respectivamente. Se o modelo não estiver bem ajustado, será obtido um alto valor de F_{faj} , o que evidencia muita falta de ajuste. Portanto, o ideal é que o valor de F_{faj} seja menor que $F_{M-P, N-M}$.

$$F_{faj} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad \text{Equação 11}$$

Após a análise de significância da regressão e da falta de ajuste, foi elaborado o gráfico de Pareto com os efeitos padronizados de cada termo do modelo. O gráfico de Pareto serve para comparar a importância relativa de cada termo e ordena os efeitos de forma decrescente, de modo que o primeiro efeito é sempre o mais importante. Os termos não significativos a $p = 0,05$ eram excluídos, uma nova regressão era feita e o modelo era avaliado novamente pelos parâmetros descritos até esta parte [50].

Uma vez otimizado cada modelo, foram gerados o gráfico de correlação entre os valores estimados (ou preditos) e os valores reais de estabilidade oxidativa das amostras e o gráfico de resíduos das amostras em função dos valores preditos de estabilidade oxidativa. Os dois gráficos foram gerados separadamente para as amostras de calibração e de validação.

A raiz do erro médio quadrático (RMSE, do inglês *Root Mean Squared Error*) foi calculada para ambas as etapas de calibração e validação, pela Equação 12.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} SQ_{res}} \quad \text{Equação 12}$$

Outro erro também calculado foi o erro percentual absoluto médio (MAPE, do inglês *Mean Absolute Percentage Error*), dado pela Equação 13.

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y - \hat{y}}{y} \right| \quad \text{Equação 13}$$

O coeficiente de correlação múltipla (r) entre as respostas observadas e as previstas foi calculado pela Equação 14.

$$r(y, \hat{y}) = \sqrt{R^2} = \frac{n \sum y \hat{y} - (\sum y)(\sum \hat{y})}{\sqrt{[n \sum y^2 - (\sum y)^2][n \sum \hat{y}^2 - (\sum \hat{y})^2]}} \quad \text{Equação 14}$$

Com base na análise desses parâmetros, o melhor modelo foi selecionado para gerar os mapas de contorno, que correspondem às curvas de nível que indicam proporções dos

componentes nas quais a resposta é constante [51]. As curvas de nível foram geradas pelo software MATLAB R2010a.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos biodieseis

Os biodieseis sintetizados foram caracterizados em termos de suas composições de ésteres metílicos de ácidos graxos para que pudessem ser feitas correlações entre seus graus de saturação e suas estabilidades oxidativas. Além disso, os teores de ésteres dos biodieseis foram superiores a 96,5% e as massas específicas estão no intervalo de 850 a 900 kg.m⁻³, limites definidos pela RANP 45/2014, o que assegura que de fato os produtos das transesterificações são biodieseis. A Tabela 6 resume dados das composições, estabilidades oxidativas, massas específicas a 20 °C e teores de ésteres dos biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê sintetizados.

Os cromatogramas e os gráficos obtidos pelo Rancimat de cada biodiesel (de uma replicata de cada amostra) estão apresentados na Figura 6 e 7, respectivamente. Em ambos os casos, não foi possível sobrepor os cromatogramas ou as curvas de condutividade para todas as replicatas de cada biodiesel devido a algumas limitações nos softwares do cromatógrafo e do Rancimat.

Tabela 6 - Características dos biodieseis das espécies em estudo

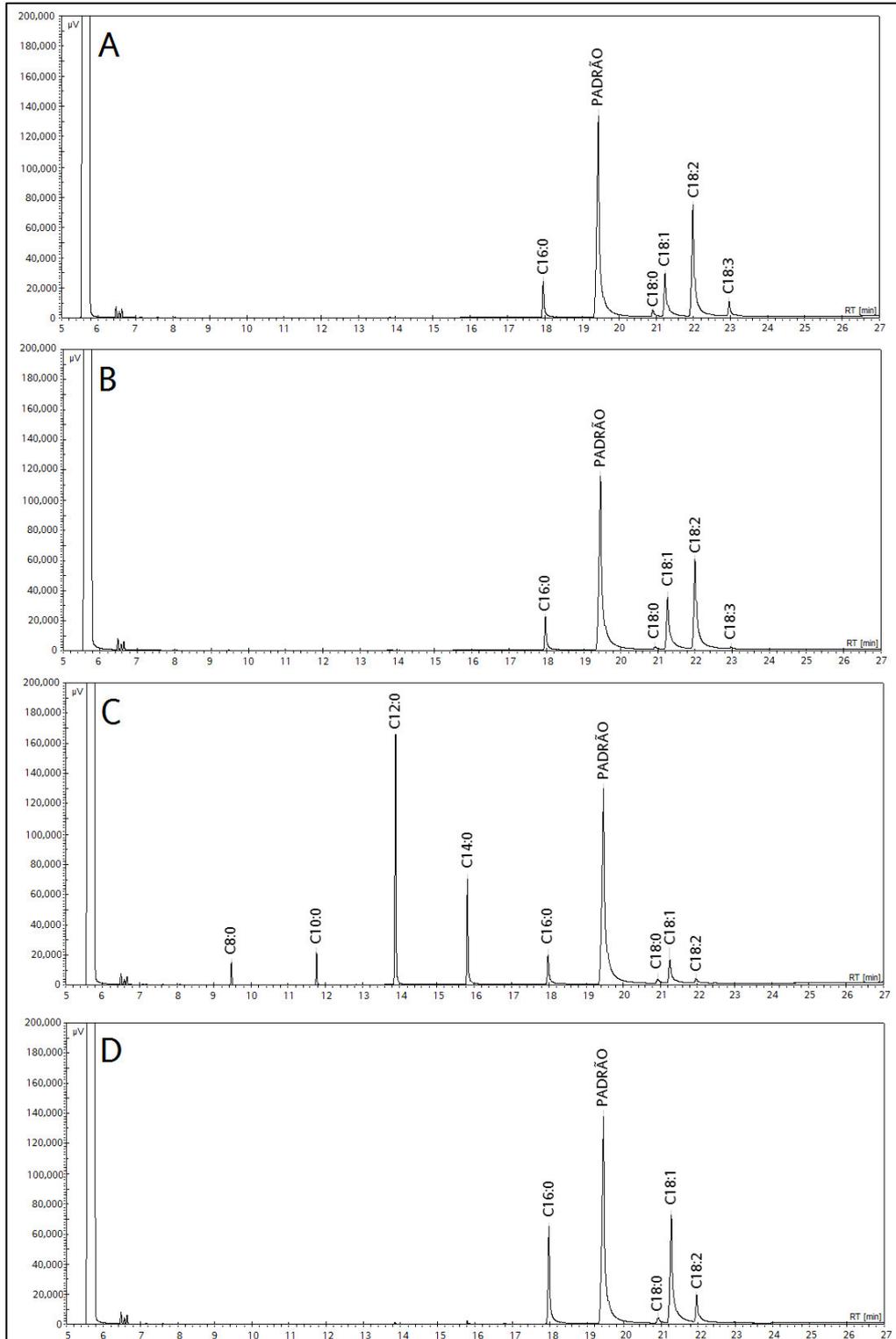
Características		Matéria-prima			
	Ácido graxo precursor	Soja	Milho	Babaçu	Dendê
Composição dos ésteres metílicos (% massa)	C 8:0 - Ácido caprílico	-	-	3,52	-
	C 10:0 - Ácido cáprico	-	-	4,76	-
	C 12:0 - Ácido láurico	-	-	51,3	-
	C 14:0 - Ácido mirístico	-	-	19,7	-
	C 16:0 - Ácido palmítico	12,2	13,4	8,82	33,1
	C 18:0 - Ácido esteárico	3,22	1,47	1,60	2,39
	C 18:1 - Ácido oleico	21,0	31,0	8,81	53,6
	C 18:2 - Ácido linoleico	57,9	53,2	1,54	10,9
	C 18:3 - Ácido linolênico	5,73	0,954	-	-
	Ésteres graxos saturados (% massa)		15,4	14,9	89,7
Ésteres graxos insaturados (% massa)		84,6	85,2	10,4	64,5
Teor de éster (% massa)		100	99,7	97,9	102
Massa específica a 20 °C (kg.m ⁻³)		881,67	881,21	868,45	874,64
Estabilidade oxidativa (h)		5,08	5,95	19,36	20,88

Fonte: Autoria própria

As composições obtidas para os biodieseis de soja, milho, babaçu e dendê são bem semelhantes àquelas apresentadas na Tabela 2. A maior variação entre as composições das matérias-primas do presente trabalho e da literatura foi de aproximadamente 10%, e essa

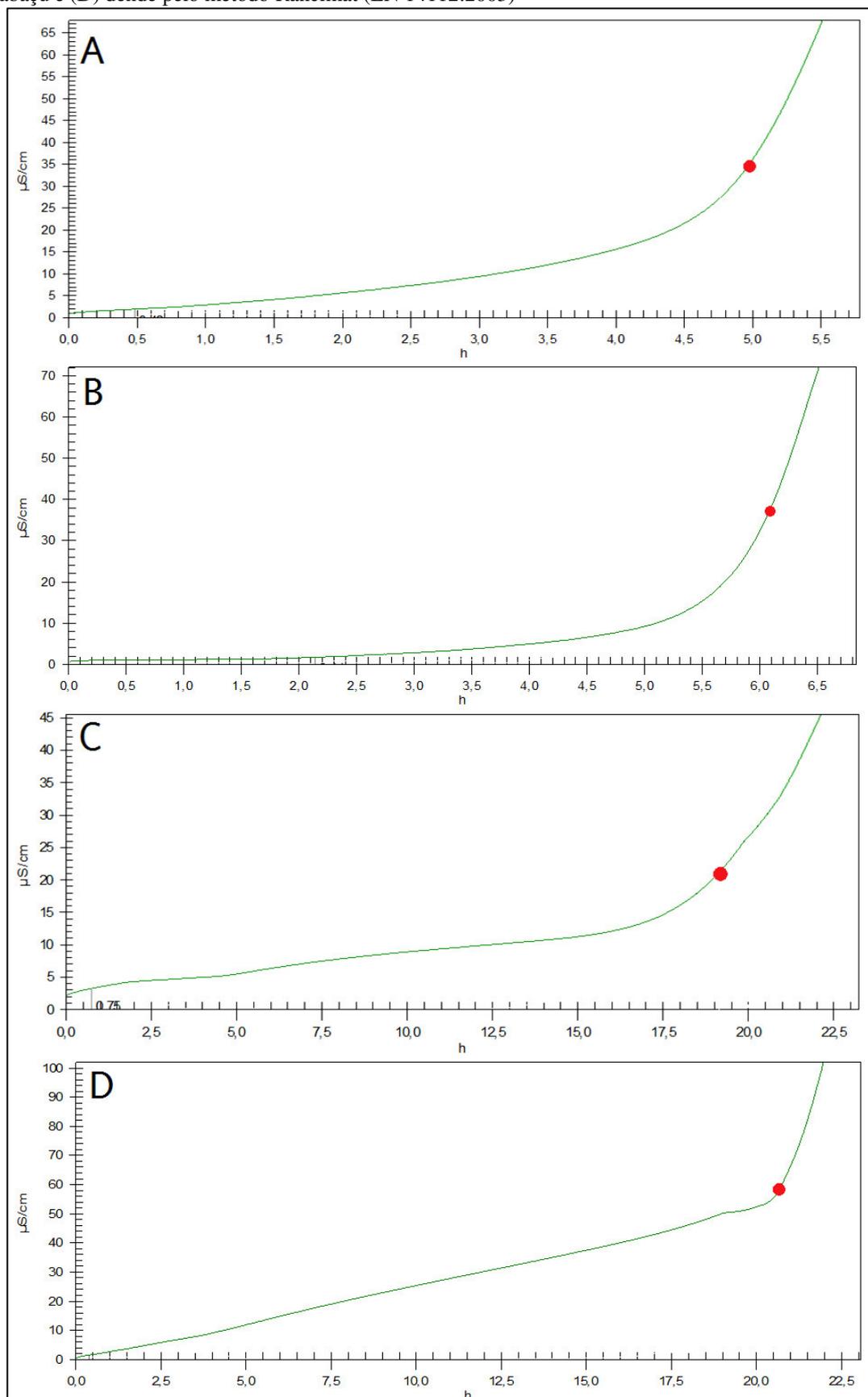
diferença não só é tolerada, mas também esperada em decorrência das condições de cultivo das oleaginosas, contanto que os ésteres majoritários sejam os mesmos.

Figura 6 - Cromatogramas obtidos nas análises dos biodieseis de (A) soja, (B) milho, (C) babaçu e (D) dendê pelo método EN 14103:2011



Fonte: A autoria própria

Figura 7 - Curvas de condutividade em função do tempo obtidas nas análises dos biodieises de (A) soja, (B) milho, (C) babaçu e (D) dendê pelo método Rancimat (EN 14112:2003)



Fonte: Autoria própria

Os biodieseis de soja e de milho apresentaram 84,6% e 85,2% de ésteres graxos insaturados, o que está bastante relacionado com suas baixas estabilidades oxidativas de 5,08 h e 5,95 h respectivamente. O biodiesel de soja teve menor estabilidade oxidativa provavelmente devido ao maior teor dos ésteres derivados de ácidos poli-insaturados (linoleico e linolênico), em comparação ao biodiesel de milho, uma vez que esses ésteres aceleram consideravelmente a taxa de oxidação [19].

A estabilidade oxidativa, fortemente relacionada ao grau de saturação do biodiesel, às vezes não segue a tendência esperada considerando-se puramente os teores de ésteres saturados. Nessas situações, um outro fator se torna relevante para explicar o comportamento oxidativo do biodiesel: a presença de antioxidantes naturais. Esse é o caso dos biodieseis de babaçu e de dendê.

O biodiesel de dendê possui um grau de saturação de 35,5%, muito menor que a saturação do biodiesel de babaçu (89,7%). Apesar dessa grande diferença no grau de saturação, vantajosa para o biodiesel de babaçu, este apresenta estabilidade oxidativa de 19,36 h, menor que as 20,88 h do biodiesel de dendê. Isto está relacionado à presença de antioxidantes naturais no óleo de dendê, nomeadamente os tocoferóis (vitamina E) e os carotenos, que conferem a cor vermelha ao óleo e ao seu respectivo biodiesel [52].

4.2 Seleção dos conjuntos de amostras

O particionamento das 71 amostras entre os grupos de calibração e de validação foi feito pelo algoritmo SPXY, que se baseia tanto na variabilidade dos parâmetros de entrada do modelo (os teores dos quatro biodieseis estudados) quando no parâmetro de saída (a estabilidade oxidativa).

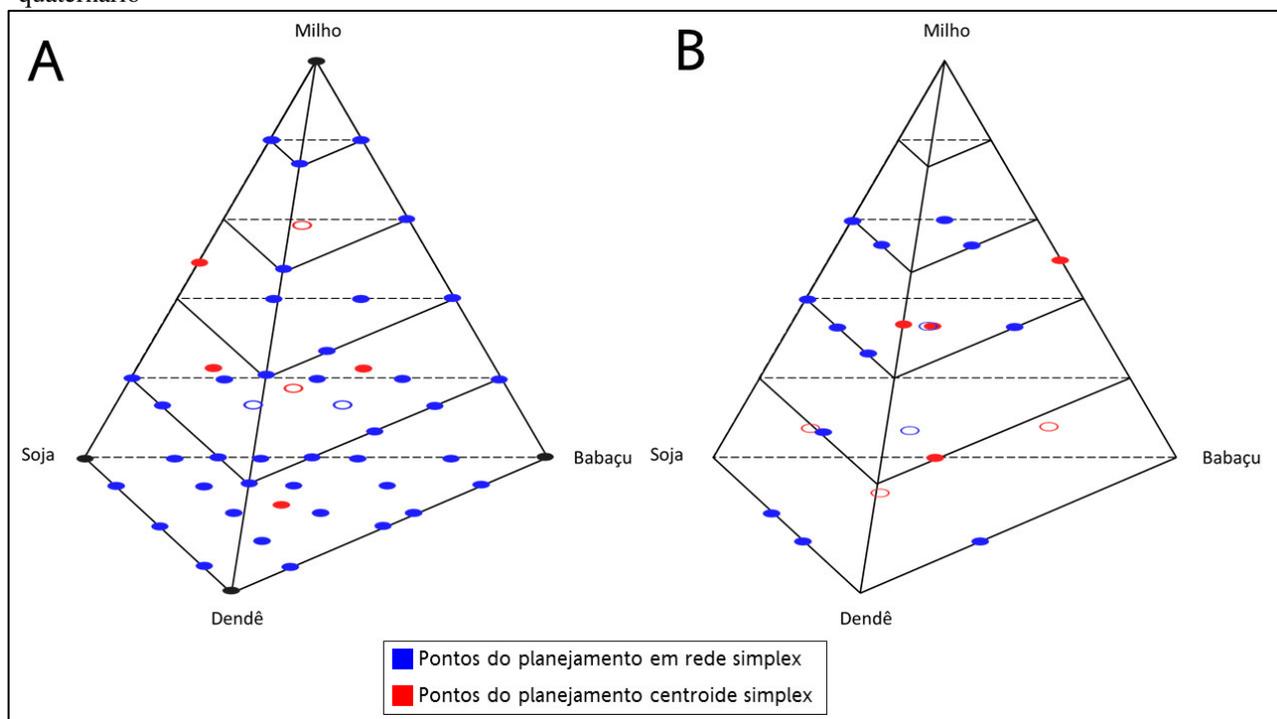
A utilização de um método de particionamento de amostras no presente trabalho objetivou a seleção de um grupo de calibração que pudesse varrer todo o espaço amostral com uma quantidade representativa de informações para modelar o problema, além de reservar amostras para validação.

A Figura 8 esquematiza a distribuição das 50 amostras de calibração e 21 de validação no tetraedro que representa as misturas quaternárias. Os pontos preenchidos correspondem às amostras em vértices, arestas ou faces, isto é, componentes puros e misturas binárias e ternárias. Os pontos não-preenchidos representam amostras internas do diagrama, ou seja, misturas com quatro componentes.

O algoritmo SPXY foi efetivo para uma boa distribuição das amostras de calibração. Todas as partes do tetraedro estão uniformemente preenchidas com pontos dos planejamentos, especialmente os vértices e arestas que são fundamentais para ampliar a abrangência de calibração dos modelos. Além disso, há muitas amostras especialmente na região próxima aos vértices dos biodiesel de babaçu e de dendê, que é uma região mais crítica para a modelagem da estabilidade oxidativa, como será explicado adiante.

O método de particionamento utilizado possibilitou, ainda, reservar amostras para a validação que se encontram dentro da faixa de calibração dos modelos, de modo a evitar extrapolações.

Figura 8 - Esquema da distribuição das amostras (A) de calibração e (B) de validação no tetraedro do diagrama quaternário



Fonte: Autoria própria

4.3 Ajuste dos modelos polinomiais

4.3.1 Modelo linear

A equação linear, apresentada na Tabela 4, foi o modelo mais simples ajustado às estabilidades oxidativas das misturas de biodiesel de babaçu, soja, milho e dendê, representados em todos os modelos por A, B, C e D, respectivamente. O modelo linear,

composto apenas por 4 componentes representando os biodieseis puros, não permite o estudo de interações entre os biodieseis. Substituindo-se os coeficientes da regressão na equação linear da Tabela 4, obtém-se a Equação 15.

$$y = 17,5070A + 2,4896B + 4,5720C + 17,2509D \quad \text{Equação 15}$$

A Tabela 7 apresenta a ANOVA da equação linear com as amostras de calibração.

Tabela 7 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação linear para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	2213,60	3	737,8682
Resíduos	443,70	106	4,1858
Falta de ajuste	440,51	46	9,5763
Erro puro	3,19	60	0,0532
Total	2657,30	109	24,3789

Fonte: Autoria própria

O valor de R'^2 , ajustado pelos graus de liberdade da regressão e total, é de 0,8283, o que significa que a regressão da equação linear permite explicar 82,83% da variação total em torno da média, ficando 17,17% da variação para os resíduos. Este valor de R'^2 pode ser considerado razoável, uma vez que a variação máxima explicável para os dados (independentemente de qualquer que seja o modelo ajustado) é de 0,9988.

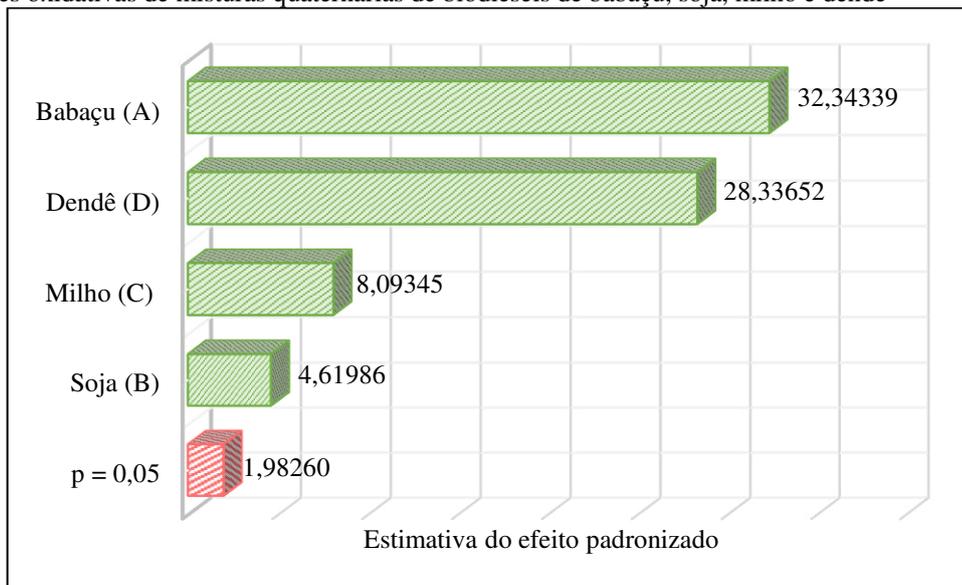
A significância estatística da regressão calculada foi $F_{Reg} = 176,28$, enquanto que o valor crítico a 95% de confiança é $F_{3,106} = 2,69$. Uma vez que $F_{Reg} > F_{3,106}$, pode-se confirmar que a regressão foi estatisticamente significativa. Entretanto, a significância estatística da falta de ajuste foi $F_{faj} = 179,84$, maior que o valor crítico a 95% de confiança ($F_{46,60} = 1,57$), o que evidencia muita falta de ajuste do modelo.

O gráfico de Pareto da Figura 9 foi elaborado com os efeitos padronizados de cada componente da equação linear. A barra vermelha ($p = 0,05$) representa o valor crítico de t_{106} . Todos os fatores cujo valor absoluto ultrapassarem $p = 0,05$ são estatisticamente significativos sobre a estabilidade oxidativa calculada pela equação linear, com 95% de confiança. Todos os componentes apresentaram efeitos significativos sobre a estabilidade oxidativa.

Os componentes dos biodieseis puros de babaçu e de dendê têm os maiores efeitos padronizados e contribuem forte e positivamente para a estabilidade oxidativa. Os biodieseis de milho e soja também contribuem positivamente, porém mais fracamente do que os biodieseis das outras matérias-primas.

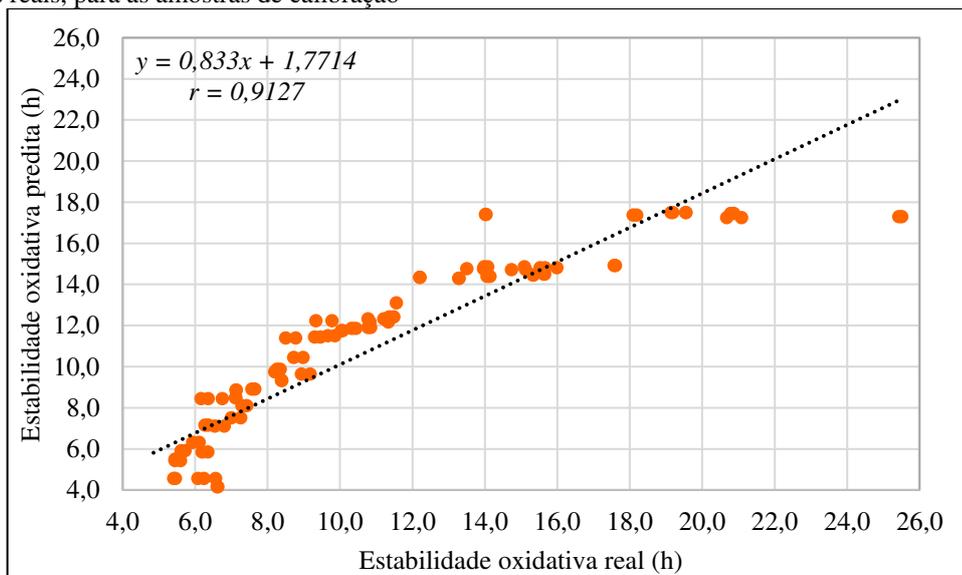
O gráfico da Figura 10 correlaciona os valores preditos pela equação linear (Equação 15) em função dos valores reais de estabilidade oxidativa, para as 110 replicatas das 50 amostras diferentes de calibração. Pode-se observar que os pontos estão distribuídos ao longo de uma curva, apesar dessa distribuição ter apresentado coeficiente de correlação múltipla $r = 0,9127$.

Figura 9 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação linear obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodiesel de babaçu, soja, milho e dendê



Fonte: Autoria própria

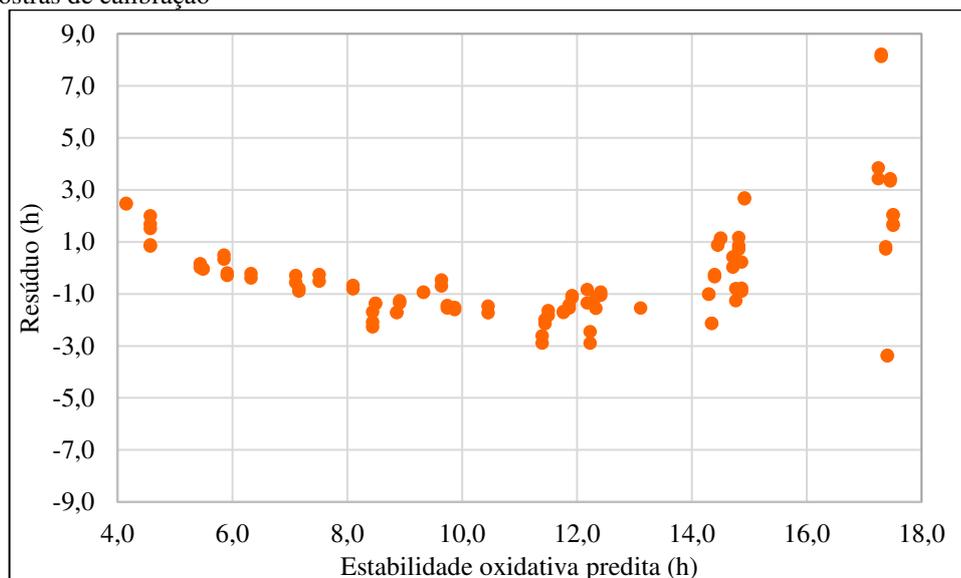
Figura 10 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação linear em função dos valores reais, para as amostras de calibração



Fonte: Autoria própria

O gráfico de resíduos das amostras de calibração, na Figura 11, também evidencia uma tendência geométrica na distribuição dos resíduos, que deveriam estar distribuídos de forma aleatória. A região central do gráfico concentra os resíduos negativos, enquanto que as extremidades concentram os resíduos positivos.

Figura 11 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação linear, para as amostras de calibração



Fonte: Autoria própria

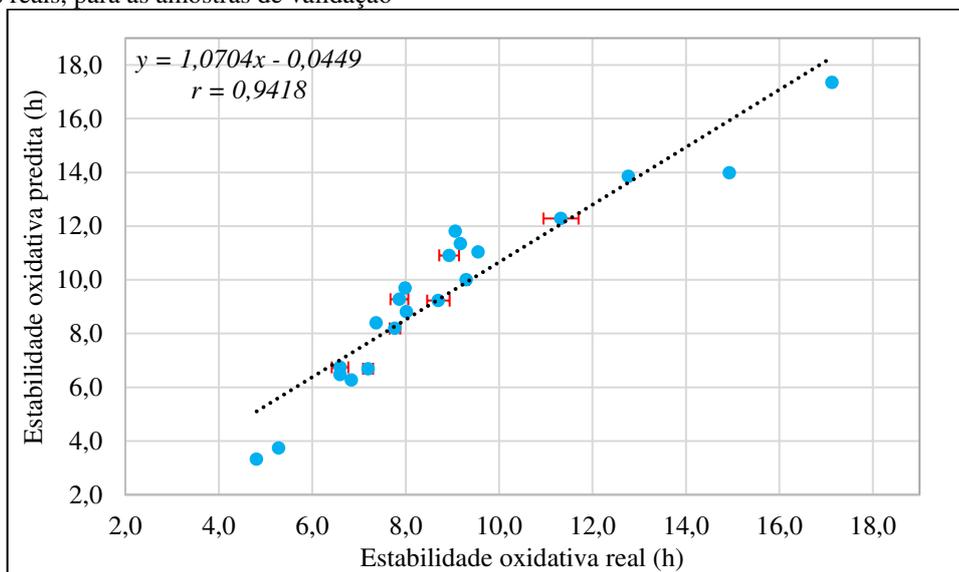
Para as amostras de calibração, foi obtido RMSE 4,03 h, um erro alto considerando-se que a estabilidade oxidativa tem valores em torno de 8 h, de acordo com o limite mínimo especificado pela RANP 45/2014. O erro relativo MAPE foi de 16,45%, também um valor relativamente alto.

Somente na etapa de calibração já foram apresentadas evidências estatísticas razoáveis para confirmar que a equação linear não tem termos suficientes para descrever bem o comportamento da estabilidade oxidativa das misturas dos biodieséis. Os gráficos das Figuras 10 e 11 demonstram a falta de termos de grau maior que um para melhor ajuste. Ainda assim, a equação linear foi utilizada para estimar a estabilidade oxidativa das 21 amostras de validação, uma vez que todas essas etapas servirão de parâmetros de comparação entre as equações utilizadas neste trabalho.

Ressalta-se que essas amostras consistem em 21 pontos diferentes cujas estabilidades oxidativas foram determinadas em duplicata e representadas pela média, na etapa de validação. Uma vez que não se pretende fazer a ANOVA para as amostras de validação, que simulam amostras reais, a realização dos ensaios em duplicata ocorreu apenas para garantir

confiabilidade nos valores determinados da estabilidade oxidativa. Os pontos na Figura 12 correspondem às médias das estabilidades oxidativas e as barras vermelhas representam o desvio padrão.

Figura 12 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação linear em função dos valores reais, para as amostras de validação

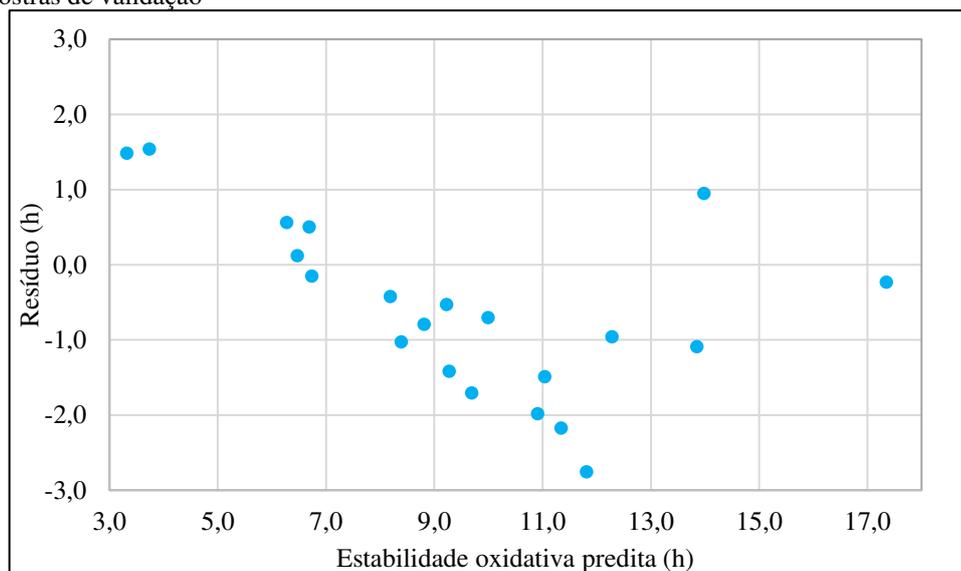


Fonte: Autoria própria

O gráfico de correlação para as amostras de validação da Figura 12 apresenta a mesma tendência curva da correlação para as amostras de calibração, apesar da tendência na validação ser mais sutil, talvez em razão da menor quantidade de amostras destinadas à essa etapa. O coeficiente de correlação para as amostras de validação foi $r = 0,9418$.

O gráfico de resíduos da Figura 13, para as amostras de validação, apresenta apenas 4 pontos com resíduos positivos, e as demais 17 amostras com resíduos negativos. O RMSE da validação foi de 1,28 h, e o MAPE 13,24%.

Figura 13 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação linear, para as amostras de validação



Fonte: Autoria própria

4.3.2 Modelo quadrático

Na seqüência de modelos da Tabela 4, em ordem de complexidade, a equação quadrática foi ajustada às estabilidades oxidativas das misturas de biodieseis, consistindo dos termos quadráticos AB, AC, AD, BC, BD e CD, além dos componentes puros A, B, C, D (respectivamente, babaçu, soja, milho e dendê). A Equação 16 representa a equação quadrática substituída com os coeficientes da regressão, totalizando 10 termos.

$$y = 20,1448A + 5,0420B + 6,0254C + 21,5173D - 15,5996AB - 12,4027AC - 7,5715AD + 1,3645BC - 21,7794BD - 16,7922CD \quad \text{Equação 16}$$

A Tabela 8 apresenta a ANOVA da equação quadrática completa com as amostras de calibração. Foi obtido um coeficiente de determinação ajustado de $R'^2 = 0,9294$, o que significa que a regressão consegue explicar 92,94% da variação total em torno da média, em comparação com a variação máxima explicável de 99,88% independentemente da regressão. Restou apenas 7,06% da variação para os resíduos.

A regressão quadrática se mostrou estatisticamente significativa, com $F_{Reg} = 160,40$ muito maior que o valor crítico a um nível de 95% de confiança ($F_{9,100} = 1,97$). Entretanto, o modelo quadrático apresentou também grande falta de ajuste, com $F_{Faj} = 79,35$ maior que $F_{40,60} = 1,59$ (valor crítico de F a 95% de confiança).

Tabela 8 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quadrática completa para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê

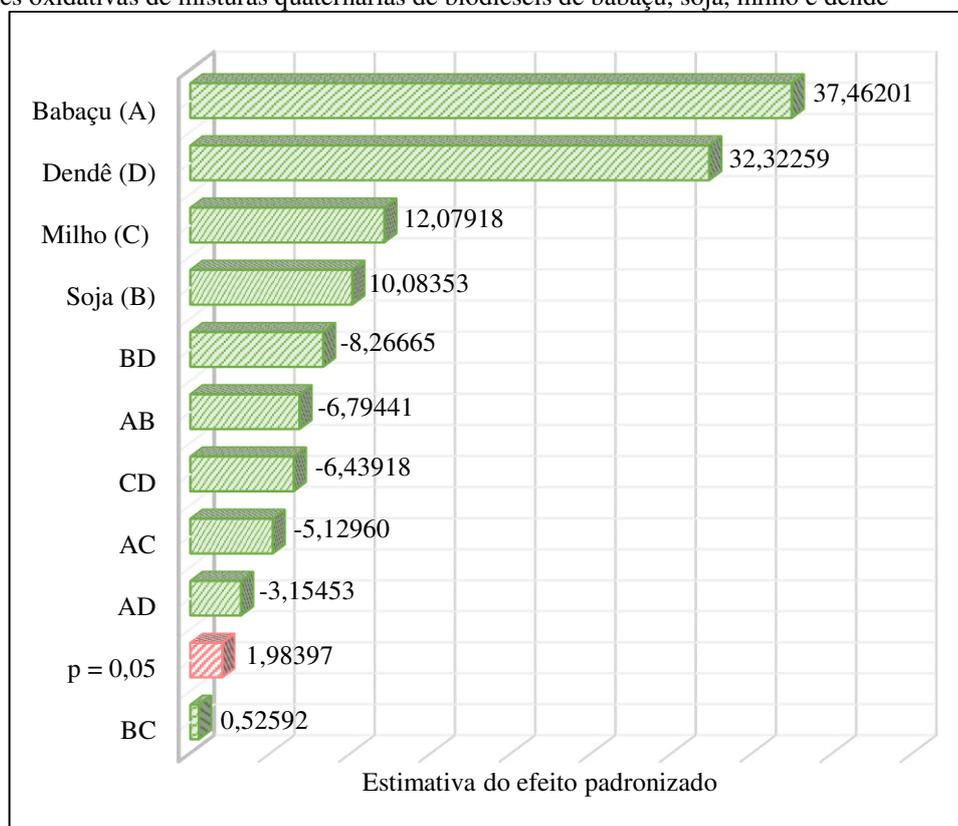
Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	2485,15	9	276,1276
Resíduos	172,15	100	1,7215
Falta de ajuste	169,01	40	4,2252
Erro puro	3,19	60	0,0532
Total	2657,30	109	24,3789

Fonte: Autoria própria

Os efeitos padronizados de cada componente da equação quadrática foram utilizados para elaborar o gráfico de Pareto da Figura 14, no qual a barra vermelha ($p = 0,05$) representa o valor crítico de t_{100} . Os termos estão ordenados de forma decrescente do valor absoluto do efeito padronizado.

No gráfico de Pareto, todos os termos que estão acima do valor de p , representado pela barra vermelha, são significativos para o modelo. Os termos que estão abaixo de p não são significativos e podem ter seu efeito ignorado. Este é o caso do termo BC, cujo efeito foi inferior ao p calculado para 100 graus de liberdade (dos resíduos). Todos os outros 9 termos do modelo têm efeitos significativos e serão mantidos.

Figura 14 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação quadrática obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê



Fonte: Autoria própria

Somente os termos dos biodieseis puros de babaçu, soja, milho e dendê apresentaram coeficientes positivos, que favorecem a estabilidade oxidativa, além do termo BC de combinação quadrática dos biodieseis de soja e milho, o qual será ignorado. O biodiesel de babaçu teve a maior contribuição para a estabilidade oxidativa no modelo quadrático, seguido do biodiesel de dendê. Isto se deve, novamente, ao fato de que os biodieseis de babaçu e dendê têm as maiores estabilidades oxidativas dos componentes puros, correspondentes à 19,36 h e 20,88 h, respectivamente.

Os demais termos quadráticos (AB, AC, AD, BD e CD) representam efeitos antagônicos. Os efeitos mais fortes são provenientes dos termos BD e AB, que são as combinações dos biodieseis de soja e dendê (BD) e de babaçu e soja (AB). O biodiesel de soja puro teve a menor estabilidade oxidativa (5,08 h), o que pode estar ligado à contribuição negativa das interações quadráticas do biodiesel de soja com os biodieseis de babaçu e dendê. Em outros termos, o biodiesel de soja, por ser muito menor que os biodieseis de babaçu e dendê, diminui consideravelmente a estabilidade oxidativa das misturas.

Os efeitos padronizados dos componentes puros e suas interações quadráticas, já comentados, estão representados no esquema da Figura 15. O tamanho da seta é diretamente proporcional à intensidade do efeito. As setas apontando para cima representam sinergismo, e para baixo representam antagonismo. As células sombreadas representam os componentes puros.

Figura 15 - Representação dos efeitos dos termos dos biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê puros e suas combinações quadráticas

Matéria-prima do biodiesel	Babaçu	Soja	Milho	Dendê
Babaçu	↑			
Soja	↓	↑		
Milho	↓	↑	↑	
Dendê	↓	↓	↓	↑

Fonte: Autoria própria

Ignorando-se o termo quadrático BC, que não teve efeito significativo, uma nova regressão foi feita para a equação quadrática, agora com 9 parâmetros. Os coeficientes dos termos restantes, que pouco variaram em relação à equação quadrática completa, deram origem à Equação 17, que agora será chamada de equação quadrática otimizada.

$$y = 20,1352A + 5,1514B + 6,1254C + 21,5132D - 15,6470AB - 12,3994AC - 7,5821AD - 21,8648BD - 16,8820CD \quad \text{Equação 17}$$

De modo geral, a vantagem em refazer uma regressão ignorando-se os efeitos que não são significativos é devida aos graus de liberdade que são transferidos da regressão para os resíduos, o que pode aumentar a significância da regressão. Especificamente para o modelo quadrático, a soma quadrática residual ganhou um grau de liberdade e são calculados novos valores de coeficiente de determinação e de significâncias estatísticas da regressão e da falta de ajuste. Com a Equação 17 aplicada às amostras de calibração, foi gerada outra ANOVA (Tabela 9).

Tabela 9 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quadrática otimizada para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	2484,67	8	310,5840
Resíduos	172,63	101	1,7092
Falta de ajuste	169,48	41	4,1338
Erro puro	3,19	60	0,0532
Total	2657,30	109	24,3789

Fonte: Autoria própria

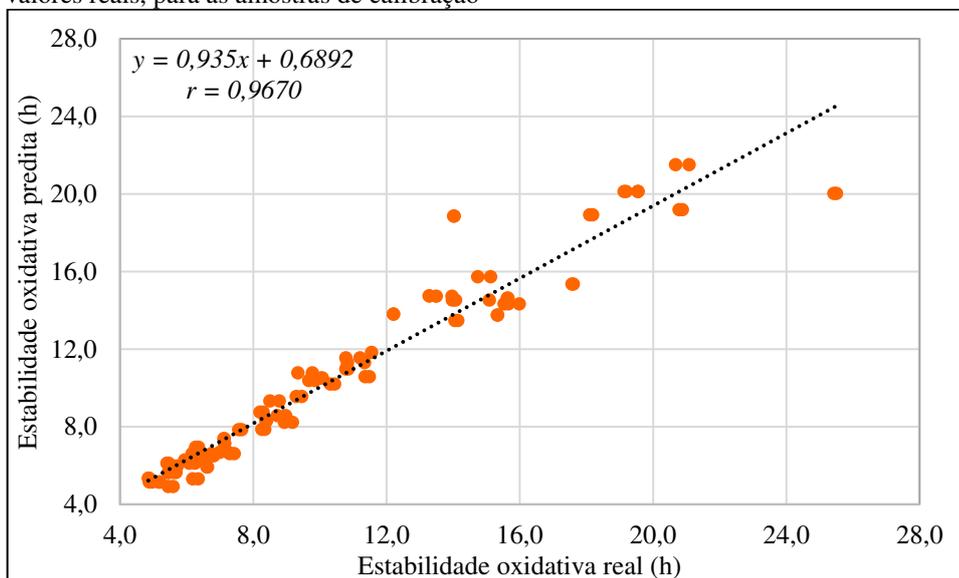
Com a nova regressão, a equação quadrática otimizada consegue explicar 92,99% da variação em torno da média ($R^2 = 0,9299$), o que já representa um pequeno ganho em relação à equação completa ($R^2 = 0,9294$). Com o novo modelo, a variação devida aos resíduos diminuiu para 7,01%.

A significância estatística da regressão aumentou para 181,71, sendo o valor crítico a 95% de confiança para 8 e 101 graus de liberdade igual a 2,03 ($F_{Reg} > F_{8,101}$). A significância da falta de ajuste do modelo diminuiu ($F_{Faj} = 77,63$), mas ainda é superior ao valor crítico de F a 95% de confiança ($F_{41,60} = 1,59$), o que reflete muita falta de ajuste do modelo.

A dispersão dos valores preditos em função dos valores reais de estabilidade oxidativa (Figura 16), para as amostras de calibração, tiveram correlação múltipla com coeficiente $r = 0,9670$, com uma distribuição mais uniforme na reta comparada à distribuição dos valores

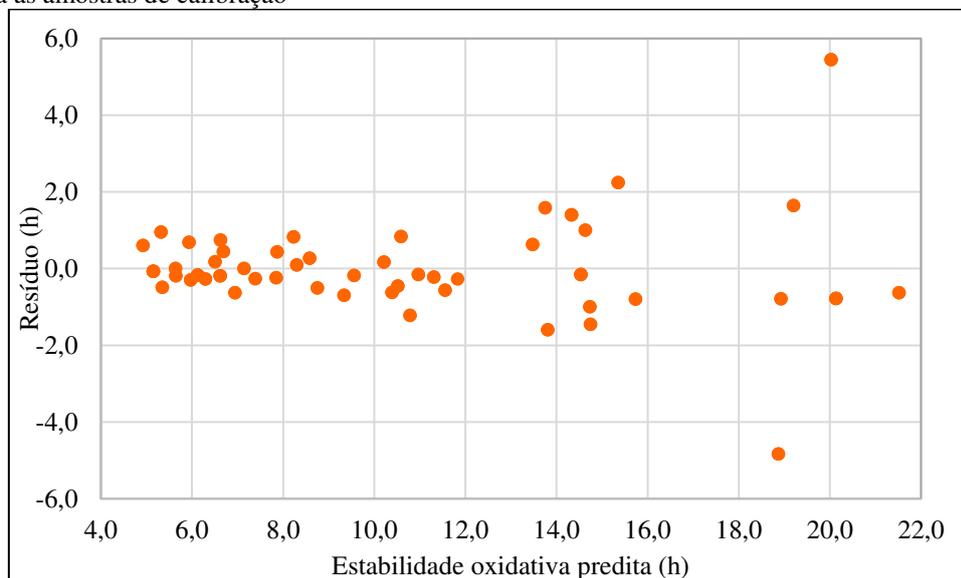
preditos pela equação linear. Mas observa-se que para altos valores de estabilidade oxidativa, a distribuição se afasta gradativamente da reta, com dois pontos bem distantes dos demais.

Figura 16 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática em função dos valores reais, para as amostras de calibração



Fonte: Autoria própria

Figura 17 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, para as amostras de calibração



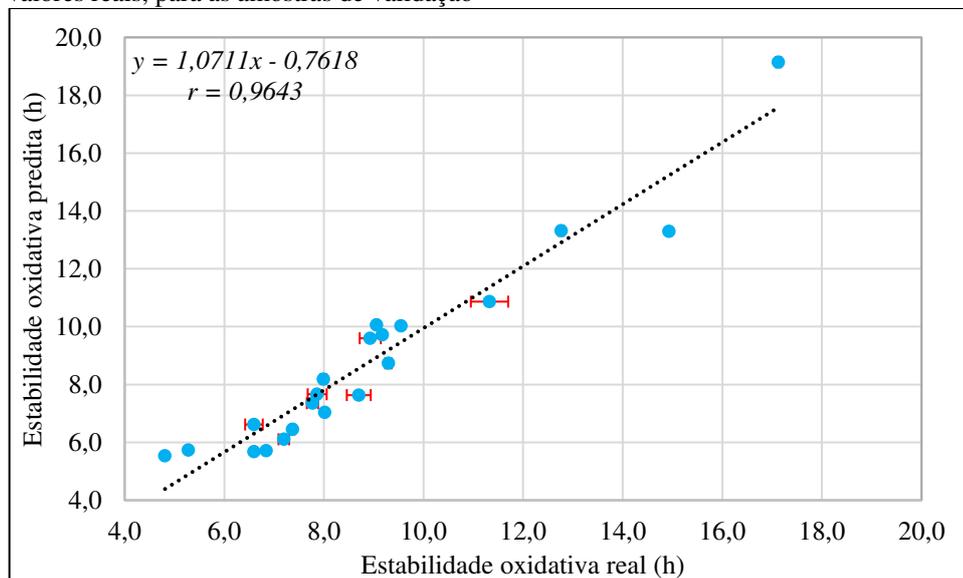
Fonte: Autoria própria

A distribuição dos resíduos, na Figura 17, reforça a tendência observada no gráfico de correlação: os resíduos aumentam com o aumento da estabilidade oxidativa. A maioria dos pontos distribui-se em uma amplitude de 2,0 h. Mas as duas amostras com maior desvio da reta

de correlação da Figura 16 aumentam a amplitude dos resíduos para 6,0 h. Para a calibração, o RMSE calculado foi de 1,24 h e o MAPE foi de 6,40%. Os valores dos erros diminuíram consideravelmente, apesar de a equação quadrática ainda apresentar falta de ajuste significativa.

A aplicação da equação quadrática otimizada nas amostras de validação gerou um coeficiente de correlação múltipla entre os valores preditos e os reais igual a 0,9643, semelhante ao r da calibração. Para as amostras de validação, esse comportamento pode ser observado na Figura 18.

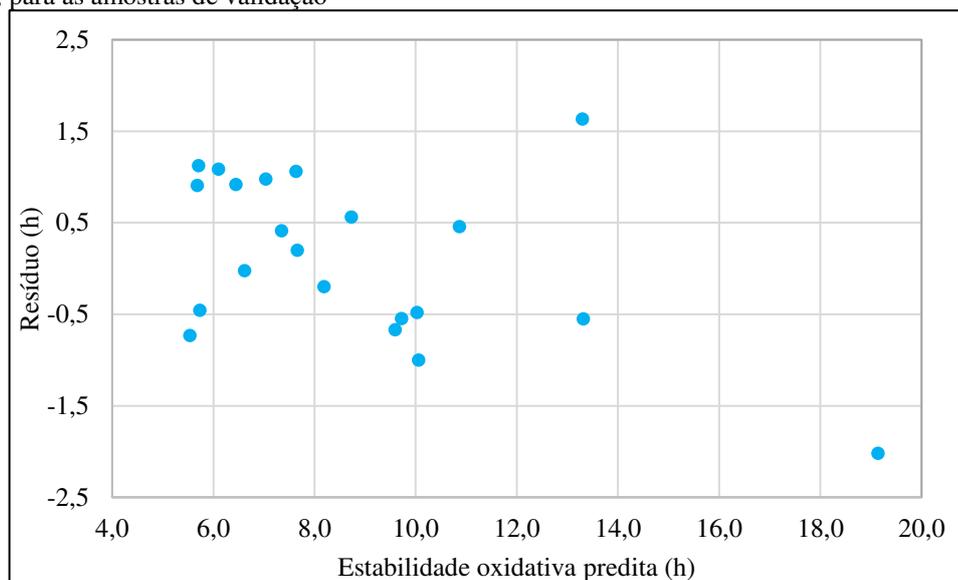
Figura 18 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática em função dos valores reais, para as amostras de validação



Fonte: Autoria própria

O gráfico de resíduos da validação, na Figura 19, apresentou a mesma tendência da calibração. Os maiores resíduos são observados para as amostras com maior estabilidade oxidativa. O RMSE da validação foi de 0,89 h, maior do que a calibração devido a uma única amostra com estabilidade oxidativa de aproximadamente 19 h e resíduo próximo a -2,5. O MAPE foi de 8,74%, também maior que o MAPE da calibração.

Figura 19 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, para as amostras de validação



Fonte: Autoria própria

4.3.3 Modelo cúbico especial

A equação do modelo cúbico especial tem todos os 10 termos da equação quadrática (os componentes puros e suas interações quadráticas) além de 4 novos termos (ABC, ABD, ACD, BCD) relacionados às interações cúbicas entre os biodiesel. A Equação 18 apresenta todos os termos obtidos na regressão da equação cúbica especial.

$$y = 20,1601A + 5,1178B + 6,0595C + 21,7386D - 15,6482AB - 12,0244AC - 8,5610AD + 0,9275BC - 24,2664BD - 18,1047CD - 9,4802ABC + 11,2187ABD + 3,2565ACD + 23,6469BCD$$

Equação 18

Por meio da ANOVA, apresentada na Tabela 10, pode-se afirmar que a regressão da equação cúbica especial explica 92,77% da variância em torno da média ($R'^2 = 0,9277$), enquanto que os 7,23% restantes ficam por conta dos resíduos. Até então, não houve nenhum ganho do modelo cúbico especial em relação ao modelo quadrático otimizado, pois até a variância explicada pela regressão do modelo cúbico especial diminuiu.

A significância da regressão ($F_{Reg} = 108,61$) é maior que o valor crítico ($F_{13,96} = 1,82$) a 95% de confiança, mas a falta de ajuste também é significativa com $F_{faj} = 86,61$ maior que o valor crítico a um nível de 95% de confiança ($F_{36,60} = 1,61$). Neste

caso, fica evidente que os termos adicionados ao modelo cúbico especial não melhoraram o desempenho do modelo, pois transferiram 4 graus de liberdade dos resíduos para a regressão, reduzindo a significância estatística da regressão; os termos cúbicos também retiraram graus de liberdade da falta de ajuste do modelo, aumentando a sua significância estatística.

Tabela 10 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação cúbica especial para a estabilidade oxidativa de misturas de biodiesel de babaçu, soja, milho e dendê

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	2488,13	13	191,3946
Resíduos	169,17	96	1,7622
Falta de ajuste	166,03	36	4,6120
Erro puro	3,19	60	0,0532
Total	2657,30	109	24,3789

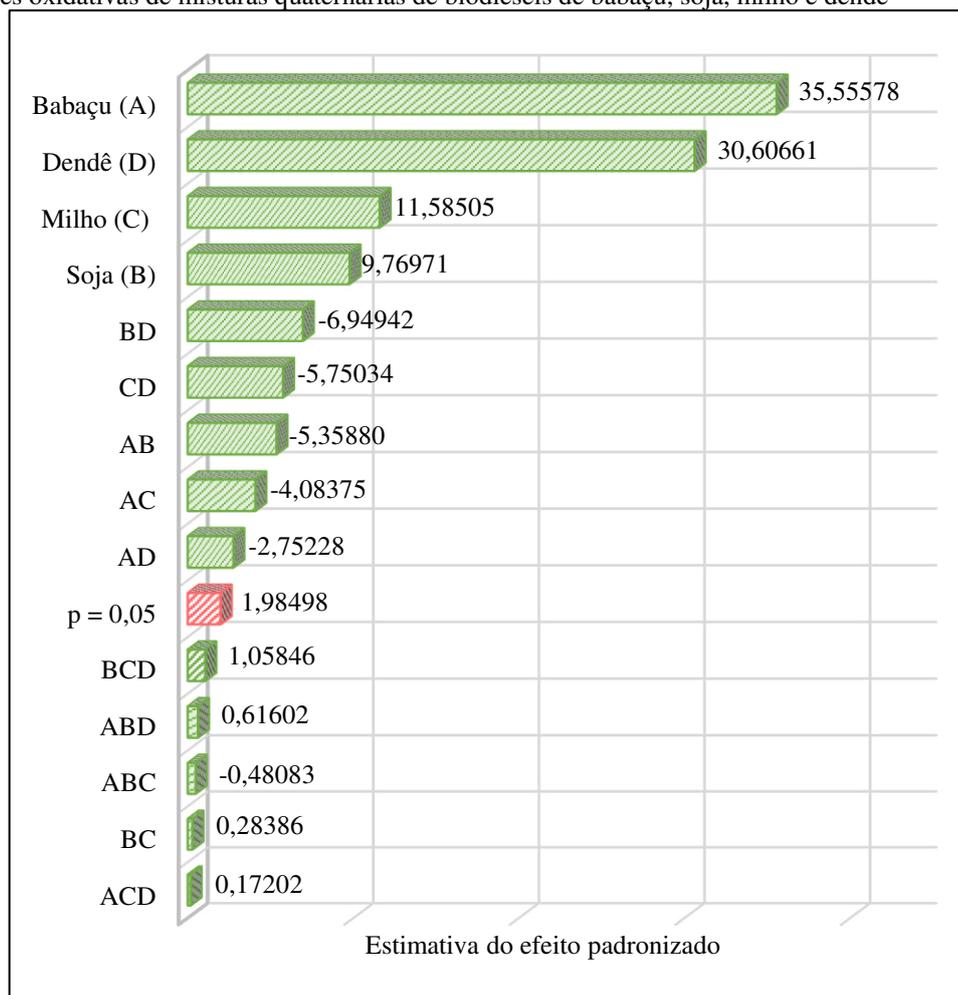
Fonte: Autoria própria

O gráfico de Pareto para a equação cúbica especial aplicada às amostras de calibração, apresentado na Figura 20, corrobora a insignificância de todos os termos cúbicos adicionados ao modelo especial (ABC, ABD, ACD, BCD) e também do termo quadrático BC. Estes termos apresentaram coeficientes cujos efeitos padronizados são menores que o valor de p . Os efeitos dos demais termos quadráticos e dos componentes puros seguem as mesmas tendências que os termos da equação quadrática.

Uma vez que os termos significativos da equação cúbica especial que restaram após a análise dos efeitos padronizados são exatamente os mesmos 9 termos da equação quadrática otimizada, obteve-se uma equação idêntica à Equação 17. Desse modo, torna-se redundante a discussão sobre a ANOVA e os parâmetros estatísticos dela originados, visto que são exatamente os mesmos já discutidos sobre o modelo quadrático otimizado (com a ANOVA apresentada na Tabela 9).

Os gráficos de correlação entre os valores preditos e os reais de estabilidade oxidativa das amostras de calibração e de validação (Figuras 16 e 18) assim como as distribuições dos resíduos de calibração e de validação (Figuras 17 e 19) da equação quadrática otimizada são os mesmos para a equação cúbica especial, excluindo-se os termos não-significativos a 95% de confiança.

Figura 20 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação cúbica especial obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê



Fonte: Autoria própria

4.3.4 Modelo cúbico completo

A equação cúbica completa inclui os termos cúbicos relacionados às interações do tipo AB^2 , A^2B , AC^2 , A^2C , AD^2 , A^2D , BC^2 , B^2C , BD^2 , B^2D , CD^2 , C^2D , além dos componentes puros, dos termos quadráticos e dos mesmos termos cúbicos da equação cúbica especial. Fazendo-se alguns rearranjos, os 12 novos termos podem ser representados pelos seguintes 6 termos cúbicos: $AB(A-B)$, $AC(A-C)$, $AD(A-D)$, $BC(B-C)$, $BD(B-D)$, $CD(C-D)$. A equação cúbica completa abrange, portanto, 20 termos para as misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê, podendo ser expressa pela Equação 19.

Os resultados da ANOVA estão apresentados na Tabela 11. Em comparação com a equação cúbica especial, o modelo cúbico completo transferiu 6 graus de liberdade dos resíduos para a regressão em decorrência dos 6 novos termos adicionados.

$$y = 19,9825A + 5,1188B + 6,0054C + 22,0800D - 15,2623AB - 11,7865AC - 7,7648AD + 1,2979BC - 25,2644BD - 18,5654CD + 7,7837AB(A - B) + 11,9577AC(A - C) - 14,5863AD(A - D) - 5,7947BC(B - C) + 14,1995BD(B - D) + 9,4077CD(C - D) - 12,2630ABC + 8,2632ABD - 2,1761ACD + 30,5390BCD$$

Equação 19

Tabela 11 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação cúbica completa para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	2524,21	19	132,8531
Resíduos	133,09	90	1,4788
Falta de ajuste	129,98	30	4,3328
Erro puro	3,19	60	0,0532
Total	2657,30	109	24,3789

Fonte: Autoria própria

O modelo cúbico completo explica 93,93% da variância em torno da média ($R^2 = 0,9393$), percentual que se aproxima da variância máxima explicável para os dados (99,88%). A regressão é estatisticamente significativa a 95% de confiança ($F_{Reg} = 89,84$; $F_{19,90} = 1,70$), mas a razão entre F_{Reg} e o valor crítico diminuiu em relação ao modelo quadrático otimizado. O modelo cúbico completo também apresenta falta de ajuste ainda mais significativa a 95% de confiança ($F_{Faj} = 81,37$; $F_{30,60} = 1,65$).

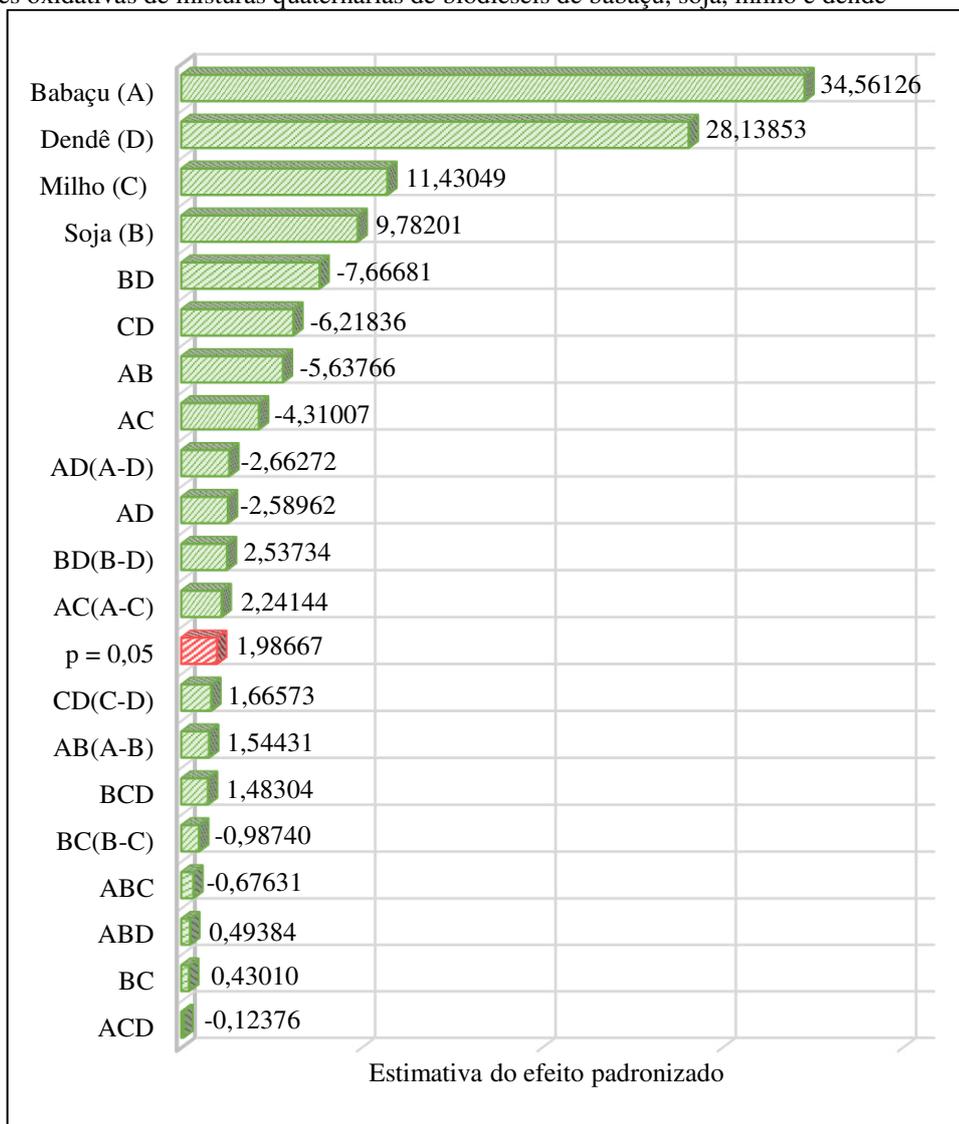
O gráfico de Pareto para a equação cúbica completa, representado na Figura 21, exhibe a constância da tendência dos componentes puros e suas interações quadráticas. O biodiesel de dendê puro, seguido pelo de babaçu, apresentam maior contribuição positiva para a estabilidade oxidativa. Em menores proporções, mas também positivas, estão as contribuições dos biodieseis de milho e de soja.

Todas as interações quadráticas entre os componentes tiveram efeitos antagônicos e significativos no modelo, excetuando-se a interação entre biodieseis de soja e milho (BC) que, apesar de ser sinérgica, também não é significativa para o modelo cúbico completo assim como para os modelos quadrático e cúbico especial. Todos os termos cúbicos entre três componentes diferentes (ABC, ABD, ACD, BCD) também não tiveram efeitos significativos para o modelo, assim como os termos CD(C-D), AB(A-B) e BC(B-C), de interações cúbicas entre dois componentes.

Até os termos quadráticos e cúbicos entre três componentes distintos, ignorando-se os efeitos não-significativos para o modelo, a equação permaneceria idêntica à Equação 17 (do modelo quadrático otimizado). Entretanto, a equação cúbica completa agregou 3 termos cúbicos

de interações entre dois componentes que são significativos para o modelo. Os termos BD(B-D) e AC(A-C), de interações entre biodieseis de soja e dendê e entre biodieseis de babaçu e milho, respectivamente, apresentaram efeitos sinérgicos sobre o modelo. Por outro lado, o termo AD(A-D) teve efeito antagônico sobre o modelo, apesar de representar interações entre biodieseis de babaçu e dendê que são os componentes de maior estabilidade oxidativa das misturas.

Figura 21 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação cúbica completa obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê



Fonte: Autoria própria

Ignorando-se os efeitos não-significativos para o modelo, uma nova equação cúbica completa otimizada foi obtida reduzindo de 20 para 12 termos (Equação 20).

$$y = 20,2612A + 4,8763B + 6,4284C + 21,4370D - 15,6060AB - 13,5803AC - 7,0772AD - 21,6183BD - 17,4444CD + 11,5783AC(A - C) - 14,9902AD(A - D) + 12,7436BD(B - D)$$

Equação 20

Com a nova regressão e a exclusão dos termos que não tiveram efeito significativo na equação cúbica completa, 8 graus de liberdade foram transferidos da regressão para os resíduos, o que aumentou a significância estatística da regressão para $F_{Reg} = 152,71$ ($F_{11,98} = 1,89$ a 95% de confiança) e reduziu a significância da falta de ajuste para $F_{faj} = 70,85$ ($F_{38,60} = 1,60$ a 95% de confiança). Entretanto, a variância explicada após a exclusão dos termos não-significativos permaneceu praticamente inalterada ($R^2 = 0,9387$). A ANOVA do ajuste da equação cúbica completa otimizada é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação cúbica completa otimizada para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê

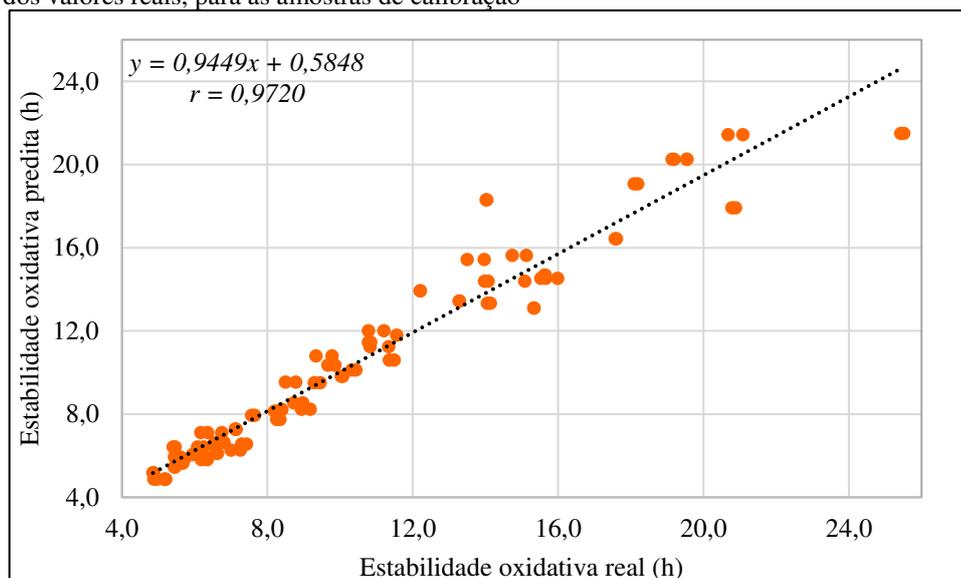
Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	2510,82	11	228,2565
Resíduos	146,48	98	1,4947
Falta de ajuste	143,36	38	3,7725
Erro puro	3,19	60	0,0532
Total	2657,30	109	24,3789

Fonte: Autoria própria

O gráfico de correlação entre os valores estimados pela equação cúbica completa e os valores reais de estabilidade oxidativa das misturas, para as amostras de calibração, está apresentado na Figura 22. A tendência de afastamento dos pontos em relação à reta, para amostras com maiores valores de estabilidade oxidativa, se mantém. Mas tanto pelo coeficiente de correlação múltipla ($r = 0,9720$) quanto visualmente, nota-se que essa tendência é mais suave do que na correlação pela equação quadrática (Figura 16).

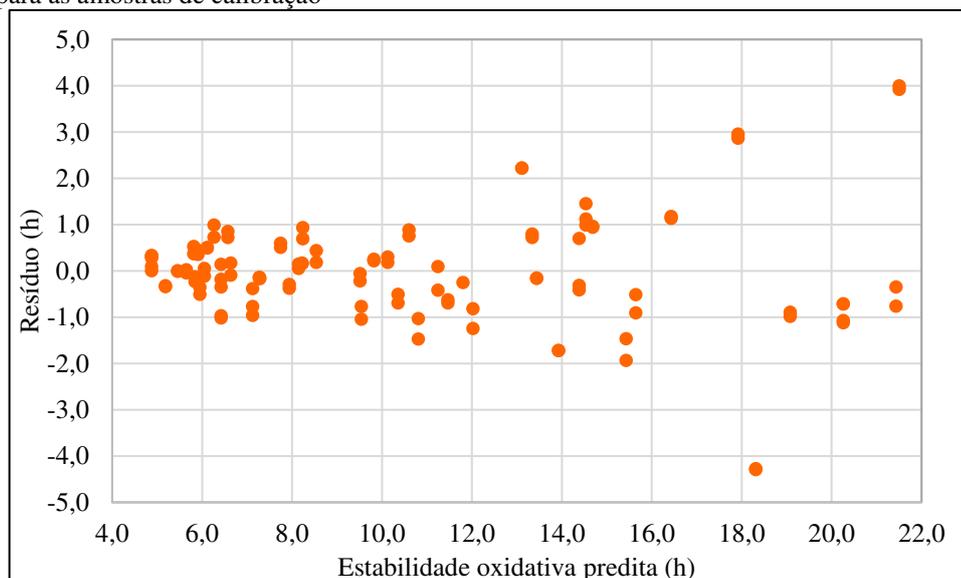
Os resíduos deixados pelo modelo cúbico completo, para as amostras de calibração, se distribuíram numa amplitude de aproximadamente 2,0 h (Figura 23). Mas pelo menos 3 amostras se desviaram dessa amplitude e praticamente dobraram a faixa de distribuição dos resíduos, o que gerou um RMSE de 1,15 h, pouco menor que o erro da mesma etapa para a equação quadrática. Entretanto, com um MAPE de 6,67%, o erro relativo da equação cúbica completa aumentou.

Figura 22 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação cúbica completa em função dos valores reais, para as amostras de calibração



Fonte: Autoria própria

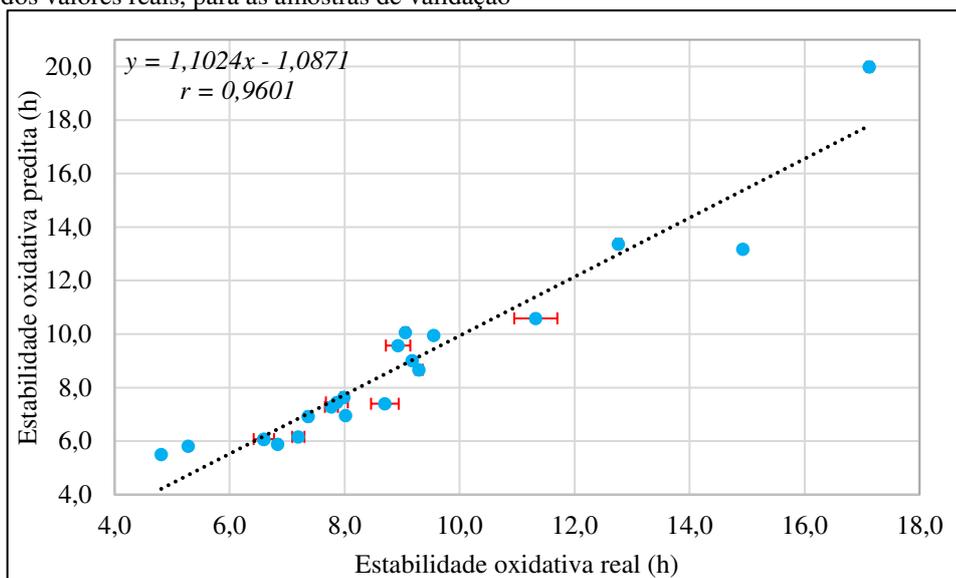
Figura 23 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação cúbica completa, para as amostras de calibração



Fonte: Autoria própria

No gráfico de correlação entre os valores preditos e os valores reais na Figura 24, para as amostras de validação, os pontos estão melhor distribuídos na reta em comparação com as amostras de calibração. Entretanto, uma única amostra com estabilidade oxidativa de aproximadamente 17 h teve um grande resíduo e, por estar na extremidade da reta, teve forte influência na regressão e diminuiu o coeficiente de correlação para $r = 0,9601$.

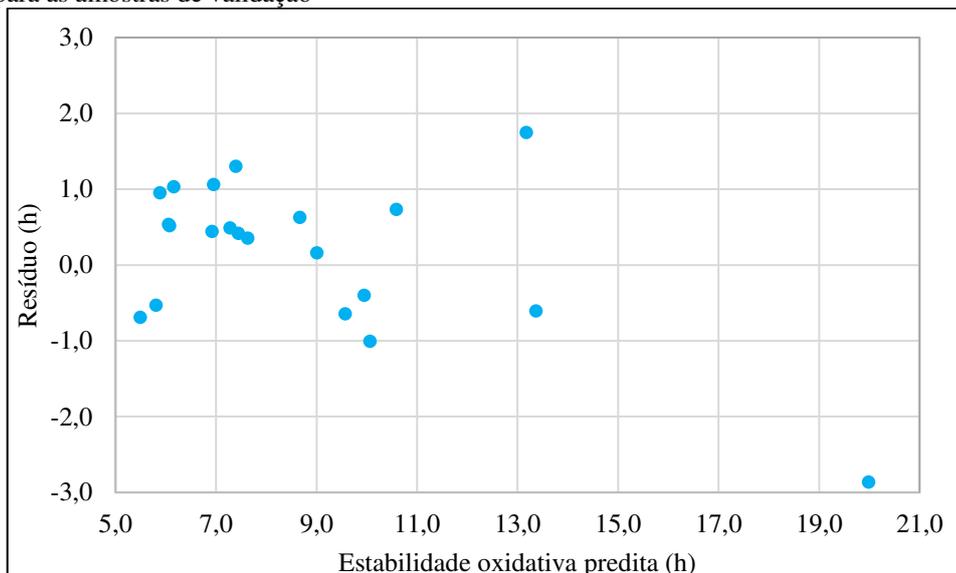
Figura 24 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação cúbica completa em função dos valores reais, para as amostras de validação



Fonte: Autoria própria

A amostra com grande desvio no grupo de validação se destaca no gráfico de distribuição de resíduos da Figura 25. Exceto por essa amostra com alto resíduo, as amostras de validação se concentram na faixa de 5,0 h a 14,0 h de estabilidade oxidativa.

Figura 25 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação cúbica completa, para as amostras de validação



Fonte: Autoria própria

Na validação, foram obtidos valores de 1,00 h e 9,03%, para o RMSE e o MAPE respectivamente. Apesar de o RMSE ter diminuído em comparação com a calibração, o MAPE

aumentou. Ressalta-se que, para um mesmo resíduo, o MAPE aumenta conforme o valor da estabilidade oxidativa diminui. Nesse caso, fica evidente a influência dos resíduos de amostras com pequenos valores de estabilidade oxidativa. Para as amostras de calibração com estabilidade oxidativa de até 10,0 h, os resíduos estão todos numa amplitude de 1,00 h. Na validação, os resíduos de algumas amostras com até 10,0 h de estabilidade oxidativa extrapolam essa amplitude de 1,00 h.

4.3.5 Modelo quártico especial

Adicionando-se um único termo de interação entre os quatro componentes das misturas – um termo quártico – à equação cúbica especial, tem-se a equação quártica especial. Essa é a única contribuição do modelo quártico especial, que tem 15 termos para uma mistura de quatro componentes e cuja equação ajustada pelas amostras de calibração é apresentada na Equação 21.

$$y = 20,1624A + 5,1197B + 6,0633C + 21,7408D - 15,6897AB - 12,0612AC - 8,6060AD + 0,8790BC - 24,3249BD - 18,1456CD - 8,6603ABC + 11,9412ABD + 3,9566ACD + 24,7372BCD - 21,5642ABCD \quad \text{Equação 21}$$

A ANOVA da equação quártica especial está apresentada na Tabela 13. Basicamente, a única diferença da equação quártica especial para a cúbica especial é que um grau de liberdade foi transferido dos resíduos para a regressão. A falta de ajuste também perdeu um grau de liberdade.

Tabela 13 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quártica especial para a estabilidade oxidativa de misturas de biodieséis de babaçu, soja, milho e dendê

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	2488,15	14	177,7248
Resíduos	169,16	95	1,7806
Falta de ajuste	166,02	35	4,7433
Erro puro	3,19	60	0,0532
Total	2657,30	109	24,3789

Fonte: Autoria própria

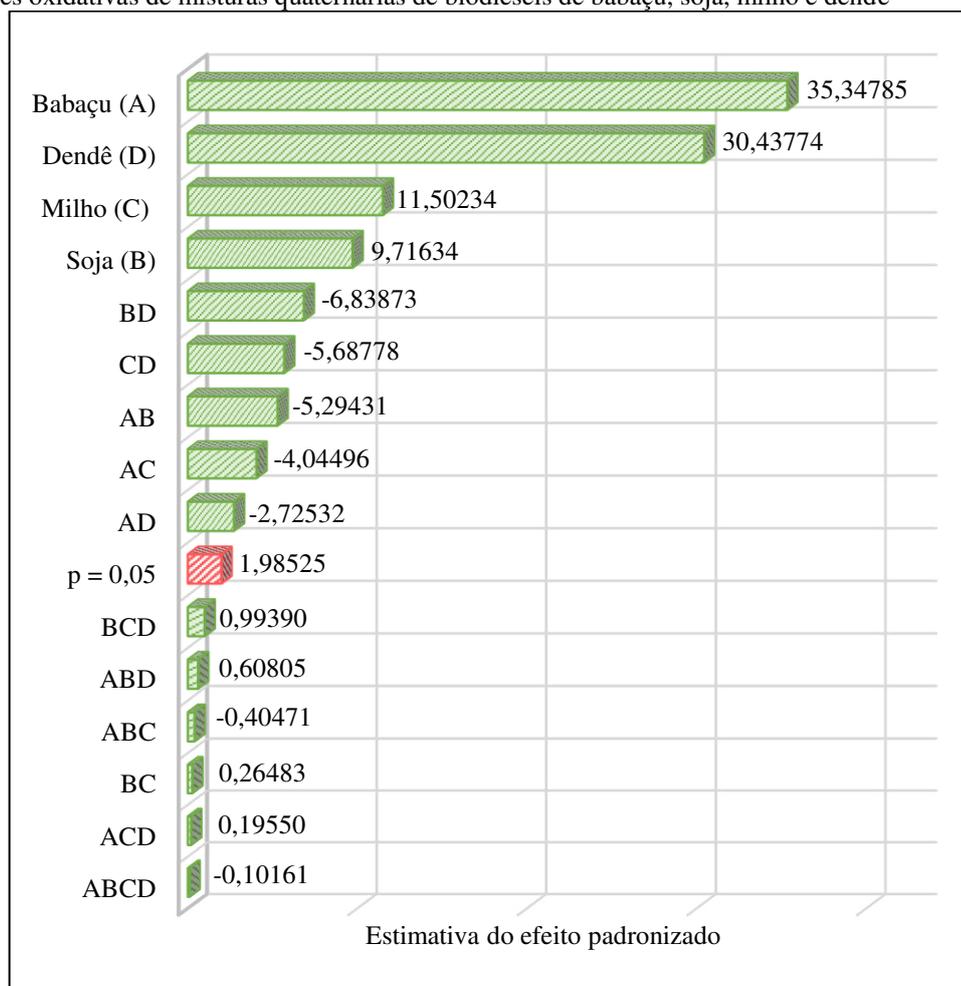
A variância explicada pela equação quártica especial em torno da média é de 92,70% ($R^2 = 0,9270$), percentual praticamente igual ao da equação cúbica especial. As somas quadráticas dos resíduos, da regressão e da falta de ajuste para ambos os modelos foram também

muito próximas (diferenças apenas em dígitos centesimais). Mas pelo aumento de um grau de liberdade na regressão e pela diminuição correspondente nos resíduos, a significância estatística da regressão da equação quártica especial diminuiu ($F_{Reg} = 99,81$) em comparação à significância da regressão da equação cúbica especial, apesar de F_{Reg} para o modelo quártico ainda estar acima do valor crítico a 95% de confiança ($F_{14,95} = 1,80$).

A falta de ajuste da equação quártica especial também aumentou ($F_{faj} = 89,08$) também em decorrência da diminuição de um grau de liberdade da falta de ajuste. A 95% de confiança, a falta de ajuste do modelo continua sendo significativa ($F_{35,60} = 1,62$).

Na Figura 26, é apresentado o gráfico de Pareto com os efeitos dos termos da equação quártica especial para estimativa da estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis.

Figura 26 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação quártica especial obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê



Fonte: Autoria própria

Uma vez que 14 dos 15 termos do modelo quártico especial estão presentes no modelo cúbico especial, não é surpreendente que os mesmos termos cujos efeitos não foram significativos no modelo cúbico especial também possam ser ignorados no modelo quártico. Este é o caso dos quatro termos cúbicos com componentes diferentes (BCD, ABD, ABC e ACD) e do termo quadrático BC que podem ser ignorados no presente modelo, assim como nos modelos cúbico especial e cúbico completo já discutidos.

Entretanto, o único termo de quarta ordem inserido no modelo quártico especial (ABCD) também não é significativo, o que demonstra, até então, que a interação quártica entre os biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê não é relevante, além de ser antagonica.

Mais uma vez, ignorando-se os seis termos que não são significativos para o modelo, restam os mesmos 9 termos da equação quadrática otimizada (Equação 17), algo semelhante ao que aconteceu na otimização do modelo cúbico especial. Em outras palavras, os únicos termos que diferem os modelos cúbico e quártico especiais do modelo quadrático não têm contribuições significativas.

4.3.6 Modelo quártico completo

A equação quártica completa para a estabilidade oxidativa das amostras de calibração de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê está escrita abaixo (Equação 22). O modelo quártico completo para quatro componentes tem 35 termos. Além dos componentes puros, das interações quadráticas e cúbicas entre dois componentes, são adicionados termos quárticos de interações entre dois componentes ($AB(A-B)^2$, $AC(A-C)^2$, $AD(A-D)^2$, $BC(B-C)^2$, $BD(B-D)^2$ e $CD(C-D)^2$), entre três componentes (A^2BC , A^2BD , A^2CD , B^2CD , AB^2C , AB^2D , AC^2D , BC^2D , ABC^2 , ABD^2 , ACD^2 e BCD^2) e entre quatro componentes (ABCD).

$$\begin{aligned}
 y = & 19,6419A + 5,0635B + 5,9158C + 21,1534D - 16,9743AB - 13,7324AC - \\
 & 12,9130AD - 0,0550BC - 18,8232BD - 14,3513CD + 4,6395AB(A - B) + \\
 & 10,2865AC(A - C) - 25,0572AD(A - D) - 6,5038BC(B - C) + 11,5235BD(B - D) + \\
 & 7,6634CD(C - D) + 14,0781AB(A - B)^2 + 19,0370AC(A - C)^2 + 63,9845AD(A - \\
 & D)^2 + 5,8679BC(B - C)^2 - 14,9220BD(B - D)^2 - 9,9544CD(C - D)^2 - \\
 & 67,7048A^2BC + 244,6933A^2BD + 135,7765A^2CD + 25,1082B^2CD + 13,8564AB^2C - \\
 & 49,9617AB^2D - 96,5024AC^2D + 0,4892BC^2D + 78,1180ABC^2 - 153,2241ABD^2 - \\
 & 39,5498ACD^2 + 21,9988BCD^2 - 15,2297ABCD
 \end{aligned}$$

Equação 22

Na Tabela 14, é apresentada a ANOVA do ajuste da equação quártica completa. A regressão agora está com 34 graus de liberdade e os resíduos com 75, o que requer um desempenho muito bom da equação na estimativa da estabilidade oxidativa para que a regressão seja bastante significativa. De fato, a regressão foi estatisticamente significativa a 95% de confiança ($F_{Reg} = 93,01$, $F_{34,75} = 1,59$), mas não foi um ganho de significância que justifique a utilização de 35 termos. A equação cúbica completa otimizada, com 12 termos, apresentou significância da regressão aproximadamente 80 vezes maior que o valor crítico, enquanto que a equação quártica com 35 termos tem uma razão $F_{Reg}/F_{crítico}$ de apenas 58.

Tabela 14 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quártica completa para a estabilidade oxidativa de misturas de biodiesel de babaçu, soja, milho e dendê

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	2595,74	34	76,3452
Resíduos	61,57	75	0,8209
Falta de ajuste	58,43	15	3,8956
Erro puro	3,19	60	0,0532
Total	2657,30	109	24,3789

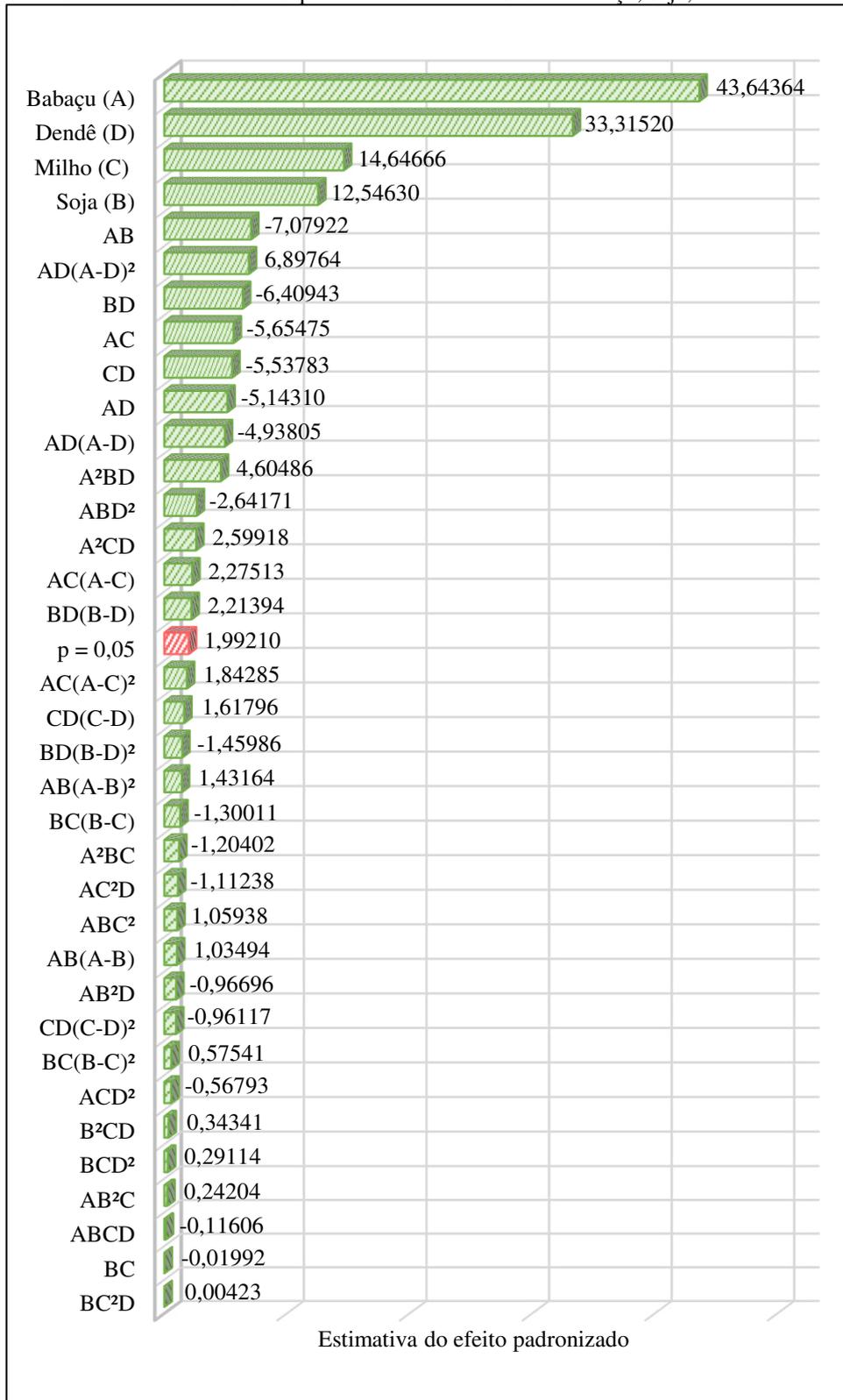
Fonte: Autoria própria

A falta de ajuste do modelo quártico completo também foi significativa, com $F_{faj} = 73,16$ e $F_{15,60} = 1,84$ a 95% de confiança. Nesse parâmetro, apesar de ainda haver muita falta de ajuste, o modelo quártico completo se sobressai em relação ao cúbico completo otimizado, pois a razão $F_{faj}/F_{crítico}$ diminuiu apesar da diminuição para 15 graus de liberdade da falta de ajuste.

A equação quártica completa teve o maior coeficiente de determinação ajustado de todas as equações já apresentadas ($R'^2 = 0,9663$), valor bem mais próximo da variância máxima explicável para os dados (0,9988), ficando apenas 3,37% da variância para os resíduos deixados pelo modelo.

Observando-se o gráfico de Pareto, na Figura 27, pode-se constatar que 19 termos da equação não são significativos para o modelo (todos que estão abaixo de $p = 0,05$). Dos 16 termos que restaram, quatro representam interações quárticas entre os componentes, três representam interações cúbicas e cinco representam interações quadráticas, além dos quatro componentes puros.

Figura 27 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos componentes da equação quártica completa obtida pelas estabilidades oxidativas de misturas quaternárias de biodieséis de babaçu, soja, milho e dendê



Fonte: Autoria própria

Uma segunda regressão foi feita para a equação quártica (modelo polinomial completo), mas dessa vez ignorando-se os 19 termos não-significativos para o modelo e restando apenas 16 termos. Mas após uma nova análise dos efeitos padronizados dos termos, apesar do novo gráfico de Pareto não ser exibido, mais dois termos não foram significativos na nova regressão: BD(B-D) e A²CD. Após uma terceira regressão, uma nova equação quártica completa (e otimizada) foi gerada com 14 termos, todos significativos para o modelo.

A nova equação quártica completa, apresentada na Equação 23, resultou em cinco termos quadráticos com efeitos antagônicos, dois termos cúbicos (de interações somente entre dois componentes) e três termos quárticos de interações entre dois e entre três componentes, além dos quatro componentes puros.

$$y = 19,8742A + 5,1278B + 6,3281C + 20,0933D - 16,6968AB - 12,0867AC - 11,0348AD - 18,1947BD - 14,3979CD + 12,5812AC(A - C) - 23,1833AD(A - D) + 67,5265AD(A - D)^2 + 241,0051A^2BD - 202,1366ABD^2$$

Equação 23

A ANOVA da nova equação quártica completa gerada é apresentada na Tabela 15. Novamente é importante notar a transferência de 21 graus de liberdade da regressão para os resíduos.

Tabela 15 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quártica completa otimizada para a estabilidade oxidativa de misturas de biodiéseis de babaçu, soja, milho e dendê

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	2570,41	13	197,7236
Resíduos	86,90	96	0,9052
Falta de ajuste	83,71	36	2,3253
Erro puro	3,19	60	0,0532
Total	2657,30	109	24,3789

Fonte: Autoria própria

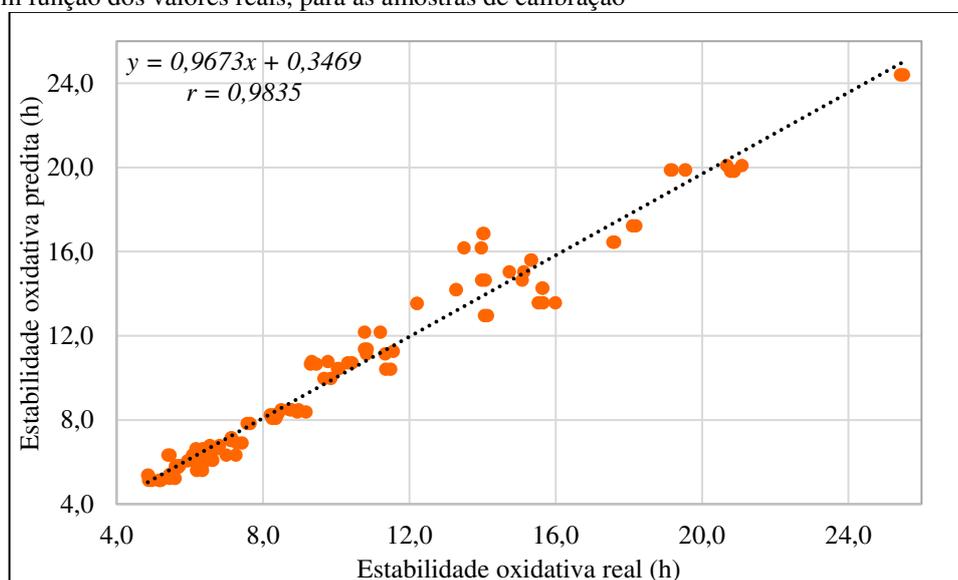
Com a exclusão de 21 termos do modelo quártico completo, originando a Equação 23, a variância explicada pelo modelo se manteve praticamente constante ($R'^2 = 0,9629$), restando 3,71% da variação em torno da média para os resíduos. Entretanto, a significância da regressão do modelo quártico otimizado mais do que duplicou em relação ao modelo original (Equação 23). Com o modelo otimizado, $F_{Reg} = 218,44$ ($F_{13,96} = 1,82$ a 95% de confiança), e agora a razão $F_{Reg}/F_{crítico}$ é de 120.

Apesar de ainda apresentar falta de ajuste, o modelo quártico otimizado teve $F_{faj} = 43,67$ ($F_{36,60} = 1,61$ a 95% de confiança). Em relação ao modelo quártico com 35

termos, a significância da falta de ajuste do modelo com 14 termos diminuiu pela metade, diminuindo também a razão $F_{faj}/F_{crítico}$.

No gráfico de correlação entre os valores preditos e os valores reais de estabilidade oxidativa das amostras de calibração, na Figura 28, nota-se que a distribuição dos pontos ficou bem uniforme sobre a reta, com coeficiente de correlação múltipla 0,9835, e para a equação quártica completa, as amostras com maior afastamento da reta concentram-se na faixa de 12,0 h a 16,0 h de estabilidade oxidativa.

Figura 28 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quártica completa em função dos valores reais, para as amostras de calibração



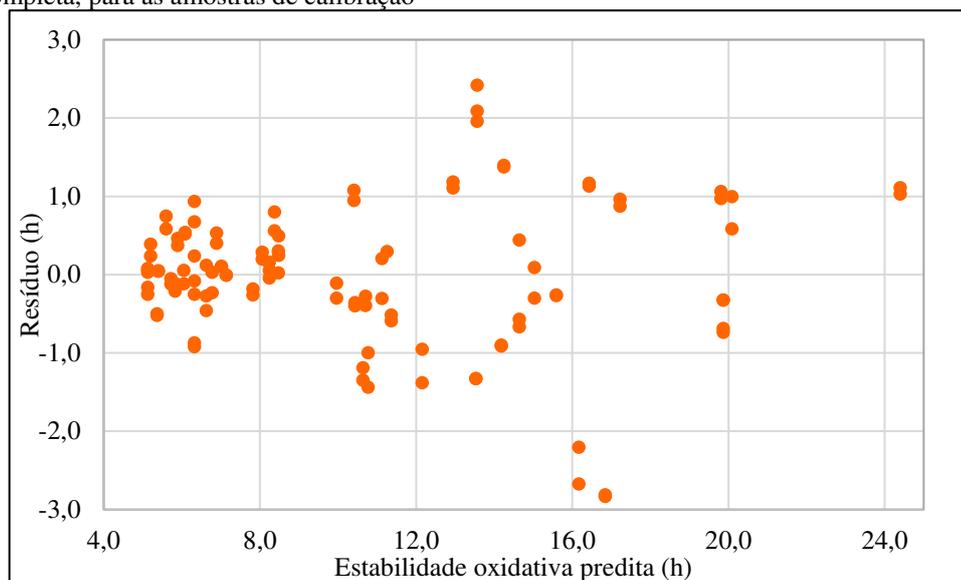
Fonte: Autoria própria

No gráfico de resíduos (Figura 29), observa-se que de fato a maioria das respostas estimadas pelo modelo tiveram resíduos na amplitude de aproximadamente 1,5 h, em uma distribuição aleatória e bem equilibrada entre resíduos positivos e negativos.

As amostras de calibração cujos resíduos excedem a amplitude de 1,5 h concentram-se exatamente na faixa intermediária de valores de estabilidade oxidativa, mesmo comportamento observado no gráfico de correlação da Figura 28.

Na etapa de calibração, foi obtido RMSE de 0,89 h e MAPE de 5,82%. Esses erros são relativamente pequenos, considerando os resultados obtidos até agora. Entretanto, na prática, esse RMSE corresponde a aproximadamente 10% do limite mínimo de estabilidade oxidativa (8 h).

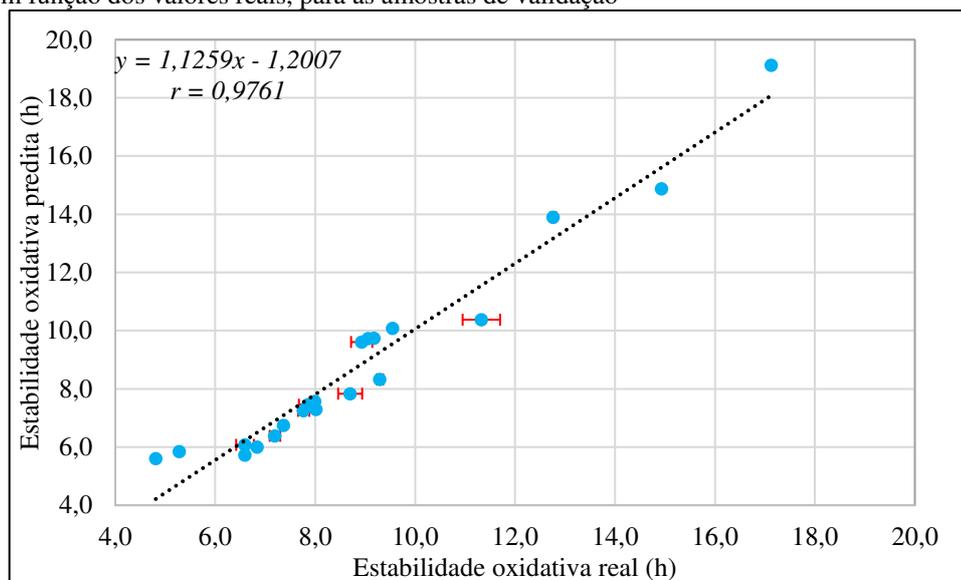
Figura 29 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quártica completa, para as amostras de calibração



Fonte: Autoria própria

Para as amostras de validação, no gráfico de correlação da Figura 30, a distribuição dos pontos na reta ficou aparentemente bem uniforme e com $r = 0,9761$. Mas as duas primeiras amostras e a última se desviaram para a área acima da reta, o que muito sutilmente pode revelar ainda uma tendência curva nos dados.

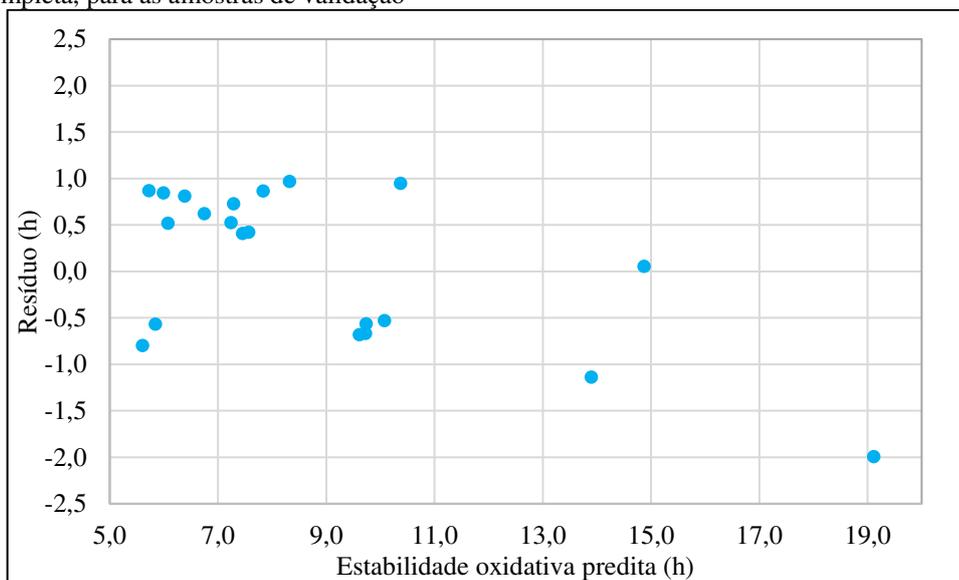
Figura 30 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quártica completa em função dos valores reais, para as amostras de validação



Fonte: Autoria própria

No gráfico de resíduos das amostras de validação, na Figura 31, nota-se que, com o aumento da estabilidade oxidativa predita, os resíduos também aumentam, novamente exibindo um comportamento já observado em modelos anteriores. Até a estabilidade oxidativa de aproximadamente 13 h, os resíduos estão em uma amplitude de 1,0 h. As três amostras a partir de 13 h apresentam decaimento dos resíduos. O RMSE de validação (0,82 h) foi semelhante ao da calibração, entretanto o MAPE aumentou para 8,72%.

Figura 31 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quártica completa, para as amostras de validação



Fonte: Autoria própria

4.4 Comparação entre os modelos polinomiais

Das seis equações estudadas, quatro equações otimizadas distintas foram obtidas: as equações linear, quadrática, cúbica completa e quártica completa. Após o processo de otimização dos modelos pela exclusão dos termos não-significativos, as equações cúbica e quártica especiais tiveram vários termos ignorados e se resumiram, ambas, à equação quadrática otimizada.

A Tabela 16 resume os parâmetros estatísticos discutidos no decorrer da otimização de cada método com as amostras de calibração e da aplicação da equação otimizada nas amostras de validação. Visto que os modelos cúbico e quártico especiais assumiram a mesma forma da equação quadrática ao serem otimizados, esses modelos não mais receberão destaque nas discussões a partir deste subcapítulo. A última coluna da Tabela 16 traz resultados da equação

quadrática após a exclusão de algumas amostras, mas esses dados só serão discutidos no próximo subcapítulo.

Tabela 16 – Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos polinomiais otimizados para o estudo da estabilidade oxidativa de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê

Equação		Linear	Quadrática	Cúbica especial*	Cúbica completa	Quártica especial*	Quártica completa	Quadrática remodelada
Número da equação		15	17	18	20	21	23	24
Quantidade de termos		4	9	14	12	15	14	9
Calibração	% Máxima de variação explicável	0,9988	0,9988	0,9988	0,9988	0,9988	0,9988	0,9984
	R'	0,8283	0,9299	0,9277	0,9387	0,9270	0,9629	0,9737
	F_{Reg}	176,28	181,71	108,61	152,71	99,81	218,44	455,20
	$F_{Reg}/F_{crítico}$	65,53	89,51	59,68	80,80	55,45	120,02	223,14
	F_{faj}	179,84	77,63	86,61	70,85	89,08	43,67	20,73
	$F_{faj}/F_{crítico}$	114,55	48,82	53,80	44,28	54,99	27,12	12,72
	r	0,9127	0,9670	-	0,9720	-	0,9835	0,9879
	RMSE (h)	4,03	1,24	-	1,15	-	0,89	0,64
MAPE (%)	16,45	6,40	-	6,67	-	5,82	4,59	
Validação	r	0,9418	0,9643	-	0,9601	-	0,9761	0,9569
	RMSE (h)	1,28	0,89	-	1,00	-	0,82	0,71
	MAPE (%)	13,24	8,74	-	9,03	-	8,72	7,54

* Os resultados apresentados das equações cúbica e quártica especiais são referentes ao modelo completo, sem exclusão dos efeitos não-significativos para o modelo.

Fonte: Autoria própria

Em um panorama geral da etapa de modelagem das equações, observa-se que houve uma melhoria significativa nos resultados da equação quadrática em comparação com a linear em todas as figuras de mérito especificadas na Tabela 16. Entretanto, aumentando-se a complexidade dos modelos por meio da adição de novos termos para estudos de interações cúbicas entre os componentes, a equação cúbica completa regrediu um pouco em alguns resultados em comparação com a equação quadrática, inclusive com menor significância estatística da regressão, e não apresentou melhorias tão relevantes em outros parâmetros como o coeficiente de determinação ajustado e nem a diminuição da significância da falta de ajuste do modelo. Ambos os erros RMSE de validação e MAPE de calibração e validação aumentaram com a equação cúbica completa, havendo sutil diminuição apenas no RMSE de calibração.

A equação quártica completa, com 14 termos significativos, teve um aumento expressivo na significância da regressão e grande redução na significância da falta de ajuste do

modelo, com a maior razão $F_{Reg}/F_{critico}$ (para a regressão) e menor razão $F_{faj}/F_{critico}$ (para a falta de ajuste) dentre todos os modelos estudados. Apesar dessas melhorias, os erros (RMSE e MAPE) da equação quártica são equivalentes aos da equação quadrática para as amostras de validação, e menores para as de calibração.

Apesar de todas as modificações nos modelos para otimizá-los, todas as equações apresentaram falta de ajuste. Independentemente da adição de termos que possibilitassem o estudo de interações mais complexas entre os componentes, ou da exclusão de termos não-significativos, as melhorias obtidas nos resultados não foram suficientes para contornar a falta de ajuste dos modelos. Ressalta-se que, até então, nenhuma amostra foi excluída ou mascarada nas regressões.

As amostras que apresentaram maiores desvios dos modelos estudados podem ser classificadas como amostras anômalas por causas diversas, dentre elas os erros de digitação e os erros instrumentais. Por outro lado, também é comum que amostras altamente informativas se apresentem como anormais, e neste caso não devem ser excluídas do modelo [49].

Os ensaios para obtenção das estabilidades oxidativas das misturas realizados atendendo aos requisitos de repetitividade e reprodutibilidade do método EN 14112. Desse modo, os dados de estabilidade oxidativa têm a sua confiabilidade assegurada e optou-se por não excluir nenhuma amostra até esta parte da modelagem.

Nos gráficos de correlação entre valores preditos e valores reais, tanto para as amostras de calibração quanto para as de validação, houve uma tendência de desvio na distribuição dos pontos ao longo da reta e de formação de um padrão geométrico curvo para o modelo mais simples. À medida que a complexidade do modelo aumentava, essa tendência de formação de curva era suavizada, mas um novo comportamento surgiu: altos resíduos para amostras com maiores valores de estabilidade oxidativa.

Esses comportamentos não foram exclusivos somente de um ou outro modelo, o que indica que abordagens lineares como as funções polinomiais (até o quarto grau) não são capazes de descrever bem o comportamento de valores mais altos de estabilidade oxidativa de misturas de biodiesel sem deixar muitos resíduos, por vezes tendenciosos, e sem apresentar falta de ajuste.

Nessa situação, surge uma alternativa para abordar o problema que é a exclusão de algumas amostras cujos comportamentos não foram bem descritos pelos modelos, para melhorar os parâmetros estatísticos dos modelos. Na realidade, trata-se basicamente de estabelecer uma faixa linear de aplicação das equações.

4.5 Remodelagem da equação quadrática

Dos modelos abordados, a equação quadrática foi selecionada para ser remodelada após a exclusão de algumas amostras cujos comportamentos causaram desvios nos resultados dos modelos lineares. Os resultados das equações quadrática e quártica foram similares principalmente no que tange a etapa de validação. A principal vantagem da equação quadrática é a quantidade reduzida de termos do modelo e, conseqüentemente, a simplificação da modelagem.

As amostras excluídas do banco de dados estão discriminadas pela proporção, respectivamente, dos biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê, seguidas de suas estabilidades oxidativas médias. As amostras excluídas do conjunto de calibração foram as seguintes:

$(\frac{1}{5}, 0, \frac{1}{5}, \frac{3}{5})$, 13,74 h; $(\frac{2}{5}, 0, \frac{1}{5}, \frac{2}{5})$, 15,73 h; $(\frac{3}{5}, 0, 0, \frac{2}{5})$, 14,03 h; $(\frac{1}{5}, 0, 0, \frac{4}{5})$, 25,47 h; $(\frac{4}{5}, 0, 0, \frac{1}{5})$, 20,84 h.

Essas cinco amostras apresentaram os maiores desvios nos resultados de todas as equações. Outras amostras também tiveram desvios (em menores proporções), mas optou-se por restringir a cinco exclusões para não exceder 10% do conjunto de calibração, que inicialmente tinha 50 amostras.

Do conjunto de validação, apenas uma amostra foi excluída: $(\frac{2}{5}, 0, 0, \frac{3}{5})$, 17,13 h. Primeiramente, essa amostra estava apresentando altos resíduos nos modelos e era a única amostras de validação que estava na faixa de perda de linearidade dos modelos. Além disso, é fortemente recomendado que o grupo de validação não tenha menos que 20 amostras [49], e no presente trabalho o referido grupo inicialmente continha 21 amostras.

Após uma nova regressão do modelo quadrático posterior à exclusão das amostras já especificadas, a Equação 24 com 9 termos significativos foi obtida.

$$y = 20,3321A + 5,0670B + 6,1108C + 19,9051D - 15,8534AB - 13,3271AC - 6,7436AD - 17,9654BD - 13,3969CD$$

Equação 24

Os efeitos dos termos seguiram as mesmas tendências da equação quadrática antes da exclusão das amostras: os componentes puros contribuem positivamente para a estabilidade oxidativa, enquanto que os termos de interações binárias tiveram efeitos antagônicos. Na Tabela 17, é apresentada a ANOVA da nova regressão do modelo quadrático.

Tabela 17 - ANOVA do ajuste pelos mínimos quadrados da equação quadrática otimizada, após a exclusão de algumas amostras, para a estabilidade oxidativa de misturas de biodiéseis de babaçu, soja, milho e dendê

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	1778,31	8	222,2884
Resíduos	43,95	90	0,4883
Falta de ajuste	40,97	36	1,1380
Erro puro	2,96	54	0,0549
Total	1822,26	98	18,5945

Fonte: Autoria própria

A variância explicável dos dados diminuiu para 0,9984 em decorrência das amostras excluídas. A diminuição em relação ao banco de dados completo, cuja variância explicável era de 0,9988, foi praticamente irrisória, em torno de apenas 0,04%. Até então, pode-se verificar que as amostras que foram excluídas não interferem significativamente no erro puro e na variação total dos dados. Os resultados obtidos pela equação quadrática remodelada (após a exclusão das amostras) é apresentado na Tabela 16.

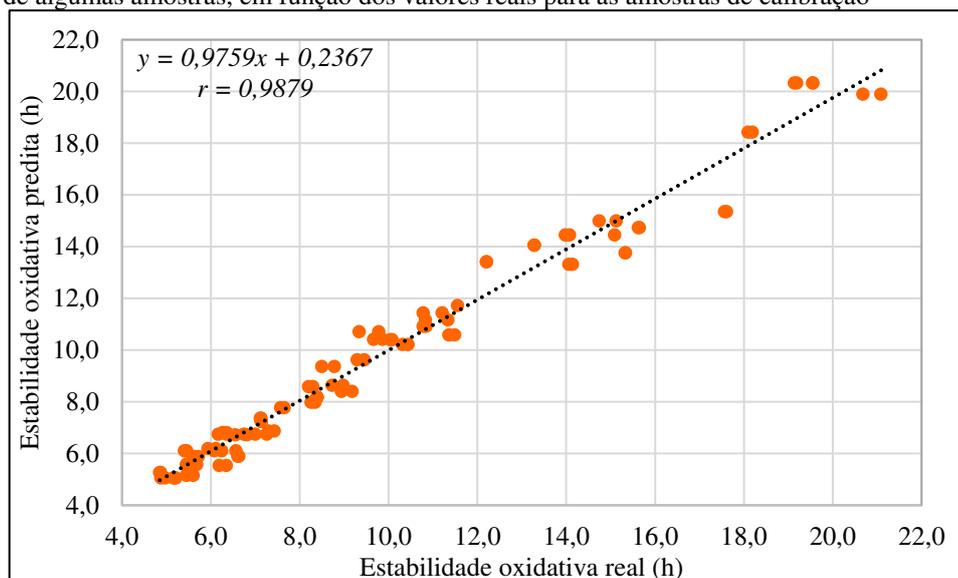
Após a exclusão das amostras, a equação quadrática aumentou para 97,37% a variância explicada dos dados ($R'^2 = 0,9737$). A significância estatística da regressão é de 455,20, enquanto que o valor crítico a 95% de confiança é $F_{Reg} = 2,04$. A falta de ajuste do modelo regrediu consideravelmente ($F_{faj} = 20,73$; $F_{36,54} = 1,63$ a 95% de confiança), mas ainda é significativa.

Em comparação com os resultados com as 50 amostras de calibração (antes da exclusão das cinco amostras), a equação quadrática calibrada com 45 amostras aumentou em 2,5 vezes a significância da regressão e reduziu em quatro vezes a falta de ajuste, agora com uma razão $F_{faj}/F_{critico}$ de 12,72. Entretanto, mesmo com a exclusão das amostras, o modelo ainda apresenta falta de ajuste e agora está calibrado para a estabilidade oxidativa de até 21 h, aproximadamente, enquanto que antes a faixa de calibração se estendia até 25,5 h.

A correlação entre os valores estimados pela equação quadrática e os valores reais de estabilidade oxidativa (Figura 32) aumentou para as amostras de calibração, apesar de a distribuição dos pontos na reta não estar muito uniforme na região a partir de 12,0 h de estabilidade oxidativa.

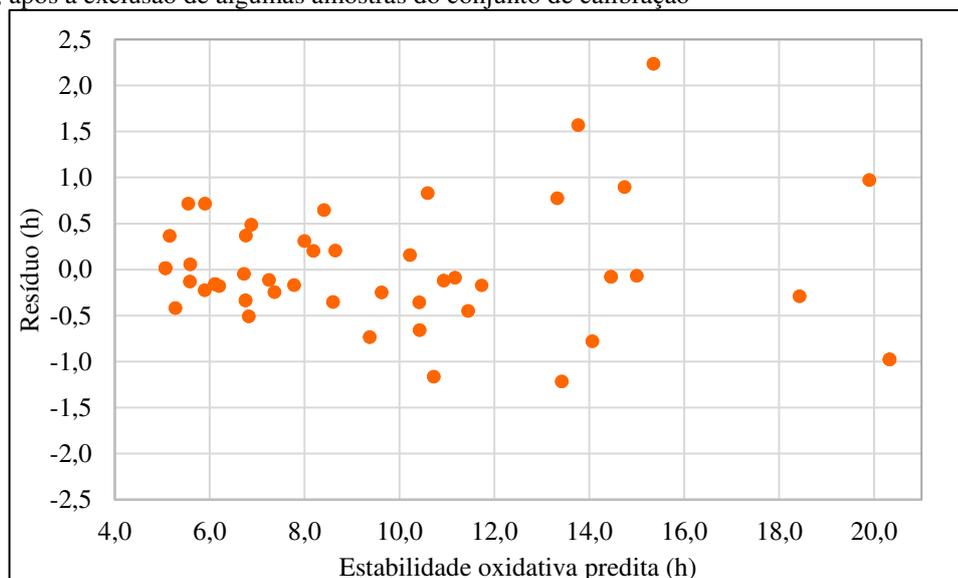
No gráfico da Figura 33, nota-se que a amplitude dos resíduos das amostras de calibração permaneceu praticamente inalterada após a exclusão das amostras. Uma comparação visual pode ser feita com a Figura 17, com o conjunto completo de calibração. Os erros nessa etapa diminuíram, especialmente o RMSE que caiu para 0,64 h.

Figura 32 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, após a exclusão de algumas amostras, em função dos valores reais para as amostras de calibração



Fonte: Autoria própria

Figura 33 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, após a exclusão de algumas amostras do conjunto de calibração



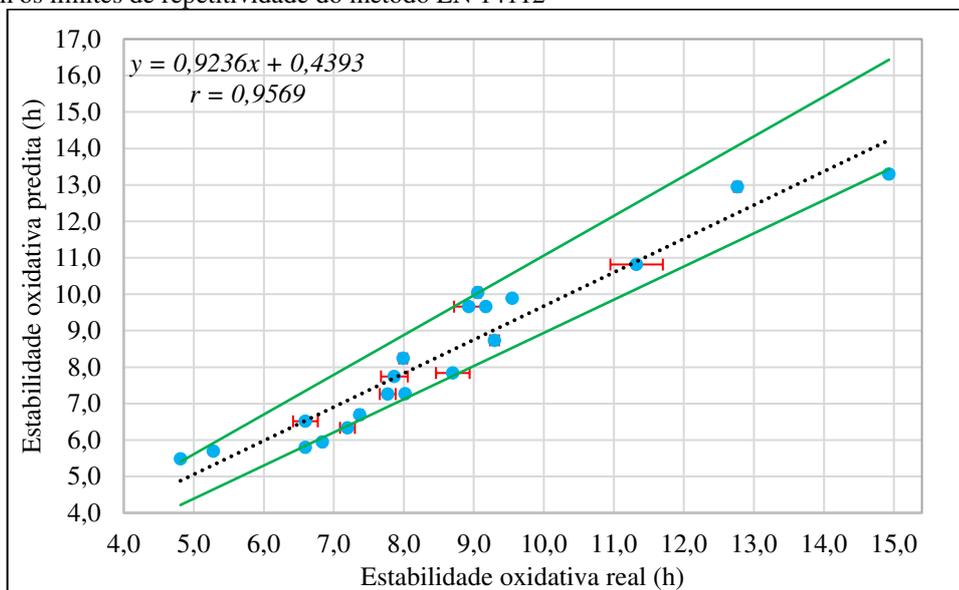
Fonte: Autoria própria

Na etapa de validação, o coeficiente de correlação entre as estabilidades oxidativas preditas e as reais teve uma pequena diminuição (Figura 34). Na região mais crítica da faixa de calibração, superior a 12,0 h de estabilidade oxidativa, há apenas duas amostras, o que não possibilita uma avaliação mais adequada do modelo nessa faixa.

Os valores de estabilidade oxidativa estimados pela equação quadrática podem ser comparados aos limites de repetitividade do método Rancimat representados pelas retas verdes.

Apesar da falta de ajuste apresentada na calibração do modelo quadrático, todas as amostras estimadas estão dentro dos limites de repetitividade do método.

Figura 34 - Gráfico de correlação entre os valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, após a exclusão de uma amostra, em função dos valores reais para as amostras de validação, em que as retas verdes representam os limites de repetitividade do método EN 14112

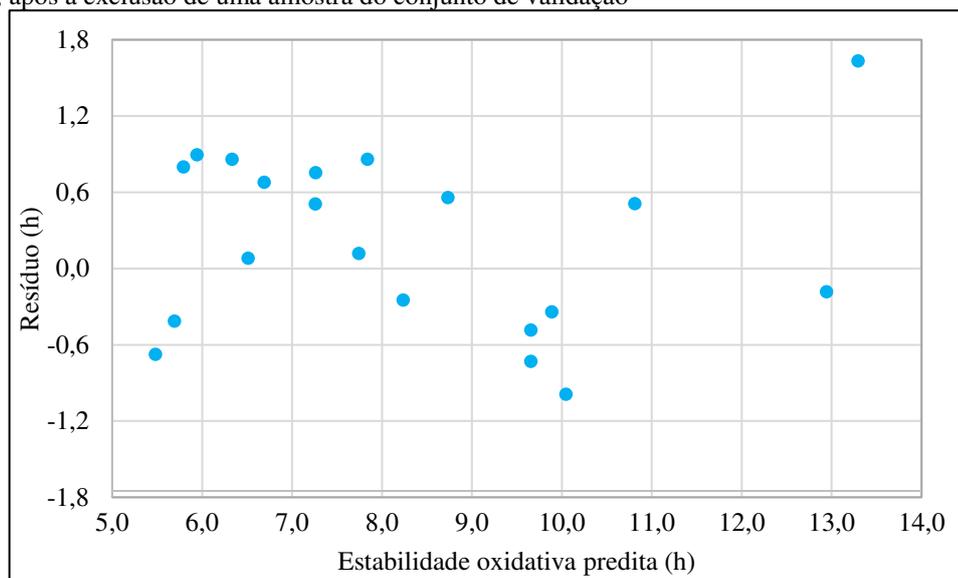


Fonte: Autoria própria

Os limites de repetitividade tolerados (Equação 6) aumentam linearmente para valores maiores de estabilidade oxidativa, o que evidencia que o próprio método oficial admite maiores erros entre replicatas de amostras com altos valores de estabilidade oxidativa. Desse modo, o aumento dos resíduos com o aumento dos valores estimados pela equação quadrática se assemelha ao comportamento do método Rancimat.

Os erros na validação também diminuiram. Apesar de uma amostra com resíduo alto em relação às demais, na etapa de validação foi obtido um RMSE de 0,71 h e MAPE de 7,54%. A distribuição residual para as amostras de validação, após a exclusão de uma amostra desse grupo, apresentou certa distribuição aleatória e pode ser verificada na Figura 35.

Figura 35 - Distribuição dos resíduos em função dos valores de estabilidade oxidativa preditos pela equação quadrática, após a exclusão de uma amostra do conjunto de validação



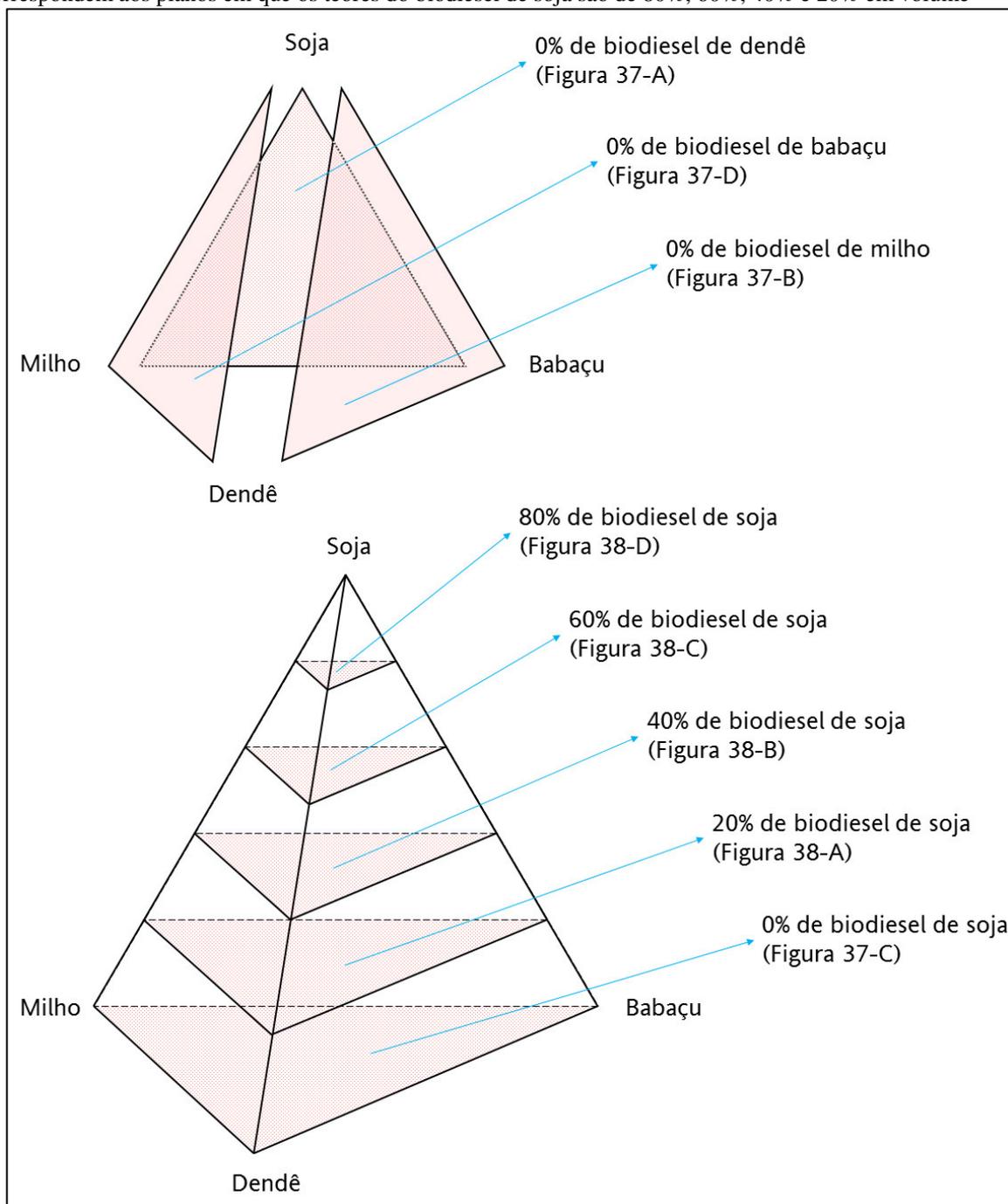
Fonte: Autoria própria

4.6 Mapas de contorno

Considerando-se as diminuições nos erros e os aumentos nos coeficientes de determinação da calibração e especialmente da validação, a equação quadrática (Equação 24) foi utilizada para gerar os mapas de contorno que representam bidimensionalmente a superfície de resposta modelada pela função.

Como o sistema em estudo é constituído por quatro componentes, que já correspondem a um diagrama tridimensional (um tetraedro), a adição de uma variável – a estabilidade oxidativa – acrescentará uma dimensão à representação que se tornará inviável. O esquema da Figura 36 representa a distribuição dos mapas de contorno no tetraedro das misturas dos biodiesel de soja, babaçu, milho e dendê. As curvas de nível serão inicialmente representadas pelos diagramas ternários em que um dos componentes é zero (Figura 37), seguidos de alguns cortes no tetraedro representando misturas quaternárias (Figura 38).

Figura 36 - Esquema representativo das faces e dos cortes no tetraedro das misturas, no qual os cortes correspondem aos planos em que os teores do biodiesel de soja são de 80%, 60%, 40% e 20% em volume

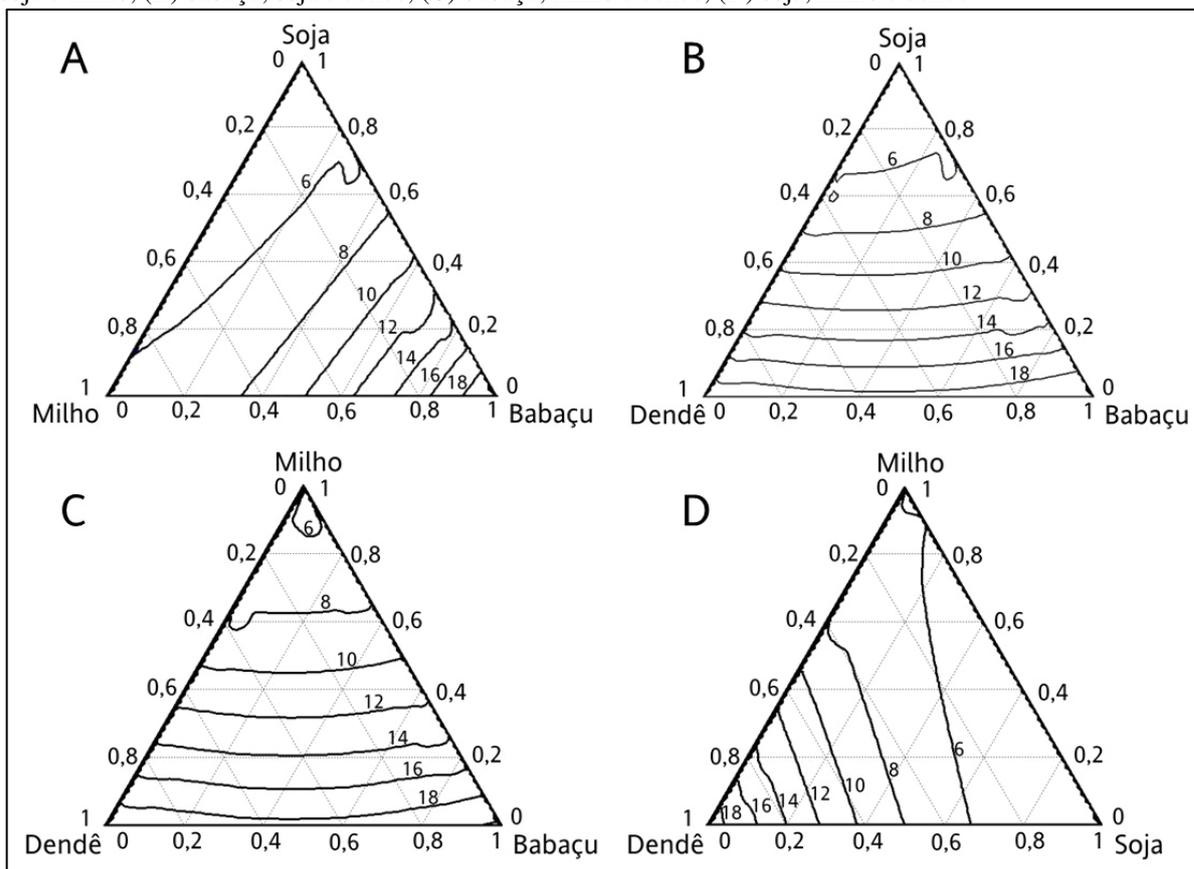


Fonte: Autoria própria

Os quatro diagramas entre apenas três componentes, ou seja, quando o quarto componente não está presente na mistura, representam as quatro faces do tetraedro, que é o simplexo delimitado pelas misturas entre quatro componentes. Nas misturas em que a fração do biodiesel de dendê é zero (Figura 37-A), a curva de nível com estabilidade oxidativa maior que 8 h (mínimo requerido pelas especificações da RANP 45/2014) delimita misturas de

biodieseis de soja e de milho com pelo menos 40% aproximadamente de biodiesel de babaçu. Mantendo-se esse percentual mínimo de biodiesel de babaçu, quaisquer combinações entre os biodieseis de soja e de milho irão atingir a estabilidade oxidativa de 8 h.

Figura 37 - Mapas de contorno da estabilidade oxidativa (h) de misturas ternárias de biodieseis de (A) babaçu, soja e milho, (B) babaçu, soja e dendê, (C) babaçu, milho e dendê, (D) soja, milho e dendê



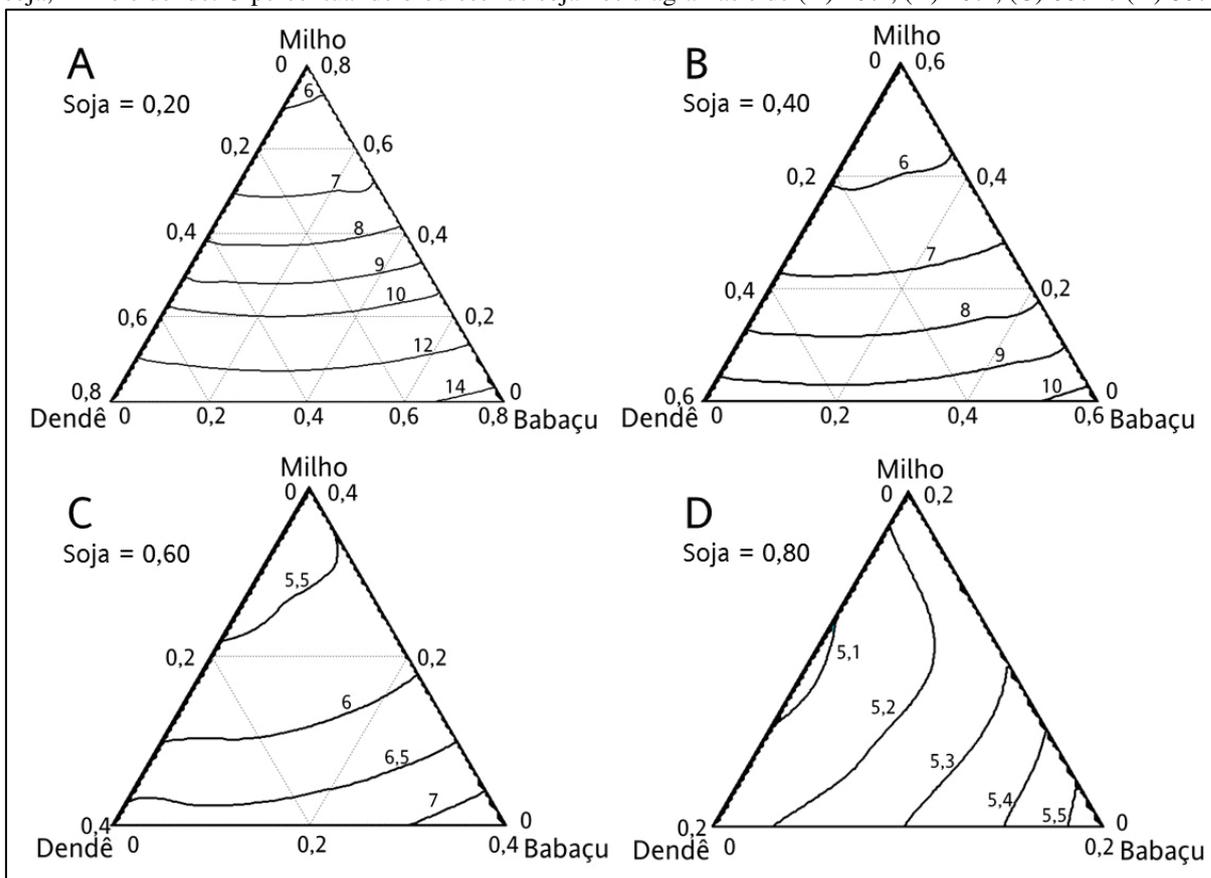
Fonte: Autoria própria

Quando o teor de biodiesel de milho é zero, observa-se no mapa de contorno da Figura 37-B que a mistura poderá conter até 50% de biodiesel de soja, com quaisquer proporções entre os biodieseis de babaçu e de dendê, que ainda será possível atingir a estabilidade oxidativa de 8h. Nas curvas de nível da Figura 37-C, de misturas de biodieseis somente de babaçu, de milho e de dendê (teor de biodiesel de soja igual a zero), com até 60% de biodiesel de milho a mistura ternária já atinge a estabilidade oxidativa mínima especificada pela RANP 45/2014.

Se o teor do biodiesel de babaçu na mistura é zero, as misturas ternárias entre biodieseis de dendê, soja e milho deverão conter no mínimo 50% de biodiesel de dendê, pois com um teor inferior desse componente a mistura terá estabilidade oxidativa inferior a 8 h (Figura 37-D).

Até então, só foram abordadas as curvas de nível de misturas ternárias. Os mapas de contorno das misturas quaternárias dos biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê estão representadas na Figura 38. Uma vez que o biodiesel de soja é o que menos contribui para o aumento da estabilidade oxidativa, fato que fica claro pelos mapas de contorno da Figura 37, pelo coeficiente desse componente na Equação 24 e pela menor estabilidade oxidativa do próprio biodiesel puro, esse componente foi escolhido para ser fixado nas proporções de 20% (Figura 38-A), 40% (Figura 38-B), 60% (Figura 38-C) e 80% (Figura 38-D) para gerar as curvas de nível em função dos demais componentes.

Figura 38 - Mapas de contorno da estabilidade oxidativa (h) de misturas quaternárias de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê. O percentual de biodiesel de soja nos diagramas é de (A) 20%, (B) 40%, (C) 60% e (D) 80%



Fonte: Autoria própria

Na Figura 38-A, as curvas de nível representam um corte transversal no tetraedro em cujo plano o biodiesel de soja representa 20% na mistura e os demais componentes somam 80%. Considerando uma mistura com 20% de biodiesel de soja, para que a estabilidade oxidativa seja de pelo menos 8 h a mistura poderá conter até cerca de 40% de biodiesel de milho. Com 20% do biodiesel de soja, a mistura atingirá, no máximo, uma estabilidade oxidativa em torno de 14 h.

Aumentando para 40% o teor do biodiesel de soja, o biodiesel de milho fica limitado a 15% para que a mistura resultante esteja em conformidade com o limite mínimo de estabilidade oxidativa definido pela RANP 45/2014. Ressalta-se que nesse diagrama, os teores dos biodieseis de babaçu, milho e dendê somarão 60% da mistura. A estabilidade oxidativa máxima que pode ser atingida nesse corte do diagrama é de aproximadamente 10 h.

Com um teor de 60% de biodiesel de soja (Figura 38-C), a maior estabilidade oxidativa que poderá ser obtida é em torno de 7 h, não sendo possível obter uma combinação dos demais componentes que resulte em uma mistura que atenda ao limite mínimo de 8 h de estabilidade oxidativa. Essa mesma limitação ocorre para misturas com 80% de biodiesel de soja (Figura 38-D), mas agora com a máxima estabilidade oxidativa possível limitada a 5,5 h aproximadamente.

Em geral, há muitas possibilidades de combinações entre os biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê que possam gerar uma mistura cuja estabilidade oxidativa atenda ao limite da RANP 45/2014 ou a qualquer outra estabilidade oxidativa definida num intervalo de 5,08 h a 20,88 h. Considerando-se as limitações práticas e/ou técnicas na disponibilidade máxima de um dos componentes, pode-se encontrar uma mistura dos demais componentes que resulte na estabilidade oxidativa almejada, limitada à faixa de calibração do modelo e ao mínimo e máximo da resposta delimitados nas curvas de nível.

5 CONCLUSÕES

Dentro do estudo realizado, voltado para planejamento de misturas e modelagem polinomial, as ferramentas quimiométricas aplicadas permitiram a abordagem de um parâmetro determinante para a qualidade do biodiesel – a estabilidade oxidativa – cujos resultados levaram às seguintes conclusões:

- Os biodieseis de soja, milho, babaçu e dendê sintetizados pela rota metálica com catálise básica homogênea estavam em conformidade em relação ao limite de teor de éster estabelecido pela RANP 45/2014, o que corrobora a viabilidade de produção de biodiesel pela metodologia utilizada;
- As estratégias de planejamento de misturas testadas associadas a um método apropriado de particionamento de amostras, como o método SPXY, são capazes de proporcionar uma boa varredura do espaço amostral na etapa de calibração de modelos polinomiais além de possibilitarem reservar amostras para a validação internas à faixa de calibração.
- Os modelos polinomiais ajustados, cujo maior grau foi igual à quantidade de componentes das misturas ($q = 4$), apresentaram falta de ajuste ainda que os demais parâmetros estatísticos analisados estivessem adequados. Ainda assim, o modelo quadrático apresentou resultados equivalentes aos do modelo quártico, o que permite inferir que, para a aquisição dos melhores resultados, não há uma relação direta entre o grau do modelo polinomial e a quantidade de componentes na mistura.
- Em decorrência da quantidade menor de termos e da maior simplicidade da abordagem, a equação quadrática foi preferível para as etapas posteriores do trabalho e apresentou resultados significativamente melhores após a exclusão de algumas amostras com maiores desvios seguida de remodelagem.
- Os mapas de contorno da estabilidade oxidativa, gerados pela equação quadrática, possibilitaram a organização de um diagrama quaternário dos biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê que pode ser utilizado como uma ferramenta para a visualização do comportamento da propriedade estudada em função dos teores de cada componente nas misturas.
- O estudo realizado, aplicado à qualidade do biodiesel comercializado em regiões de climas quentes, possibilitou a construção de um diagrama de misturas quárticas, calibrado na faixa de estabilidade oxidativa de 5,08 h a 20,88 h.

6 ETAPA FUTURA

Como sugestão para uma etapa posterior a este trabalho, propõe-se a otimização simultânea da estabilidade oxidativa e do ponto de entupimento de filtro a frio de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê, uma vez que se trata de propriedades favorecidas por fatores opostos, objetivando ampliar a abrangência de aplicação do presente trabalho para regiões de clima frio.

REFERÊNCIAS

1. DERMIBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*, 86, 2009. S108-S117.
2. ANP. Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014 - DOU 26.08.2014. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 18 agosto 2015.
3. LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, 32, n. 6, 2009. 1596-1608.
4. MONTEIRO, M. R. et al. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, 77, 2008. 593-605.
5. KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 88, 2007. 669-677.
6. SARIN, A. et al. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. *Energy*, 34, 2009. 1271-1275.
7. VIEGAS, I. M. A. et al. Estudo eletroquímico sobre a oxidação de biodiesel. *Cadernos de Pesquisa*, São Luís, 20, n. especial, 2013. 26-35.
8. ANP. Anuário estatístico do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2015. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro. 2015.
9. JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2010. 667-678.
10. SARIN, R. et al. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *Fuel*, 86, 2007. 1365–1371.
11. CARVALHO, A. L. et al. Evaluation of the oxidative stability of biodiesel blends from soybean, tallow and castor bean using experimental mixture desing. *J. Braz. Chem. Soc.*, 24, 2013. 1373-1379.
12. FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. D. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, 28, n. 1, 2005. 19-23.

13. SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, 30, n. 8, 2007. 2068-2071.
14. CEN. EN 14214:12 - Liquid petroleum products. Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications. Requirements and test methods. Comité Européen de Normalisation, 2012. Acesso em: 24 agosto 2015.
15. ASTM. ASTM D6751-12 - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. American Society for Testing and Materials, 2012. Acesso em: 24 agosto 2015.
16. HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2012. 143-169.
17. PULLEN, J.; SAEED, K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels. *Fuel Processing Technology*, 125, 2014. 223-235.
18. PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2012. 5924-5950.
19. KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, 86, 2005. 1059-1070.
20. METROHM. 892 Professional Rancimat. Metrohm AG. Disponível em: http://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms_document&docid=1071827 >. Acesso em: 22 Janeiro 2016.
21. JAIN, ; SHARMA, M. P. Optimization of long-term storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel using antioxidants by means of response surface methodology. *Biomass & Bioenergy*, 35, 2011. 4008-4014.
22. GHISI, M. Determinação de Cu e Fe em Biodiesel por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica e Estudo do Efeito Catalítico destes Metais sobre a Estabilidade Oxidativa do Biodiesel. Universidade Federal do Maranhão. São Luís, p. 91. 2011. (CDU 662.756).
23. DANTAS, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. *Fuel*, 90, 2011. 773-778.
24. FOCKE, W. W. et al. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Fuel*, 94, April 2012. 227-233.

25. VALLADARES, G. S. et al. Mapeamento da Aptidão Agrícola das Terras do Estado do Maranhão. 1. ed. Campinas: Embrapa, 2007. 25 p.
26. BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 2013. 411-420.
27. IBGE. Banco de Dados Agregados. Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA, 2015. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 24 Agosto 2015.
28. PARK, J.-Y. et al. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology*, 99, 2008. 1196-1203.
29. BARRADAS FILHO, A. O. Avaliação de matérias-primas para qualidade de biodieseis pela predição de propriedades físico-químicas. Universidade Federal do Maranhão. São Luís, p. 100. 2015. (CDU 662.756.3).
30. NAE. Cadernos NAE n° 2: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica. Brasília. 2005.
31. DANTAS, M. B. et al. Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de Milho: Conversão em Ésteres Etílicos e Caracterização Físico-Química. I Congresso da Rede brasileira de tecnologia de Biodiesel, Brasília, p. 236-240, 2006.
32. LIMA, J. R. D. O. et al. Biodiesel of tucum oil, synthesized by methanolic and ethanolic routes. *Fuel*, 87, 2008. 1718-1723.
33. LIMA, J. R. D. O. et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova*, 30, n. 3, 2007. 600-603.
34. MAPA. Anuário Estatístico da Agroenergia 2012: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, p. 284. 2013.
35. IBGE. Produção Agrícola Municipal. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão - MP. Rio de Janeiro, p. 101. 2012.
36. SANFORD, S. D.; WHITE, J. M.; SHAH, P. S. Feedstock and Biodiesel Characteristics Report. Renewable Energy Group, 2009. Disponível em: <www.regfuel.com>. www.regfuel.com.
37. GORMAN, J. W.; HINMAN, J. E. Simplex Lattice Designs for Multicomponent Systems. *Technometrics*, 4, n. 4, 1962. 463-487.

38. DE BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.
39. SCHEFFÉ, H. Experiments With Mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 20, n. 2, 1958. 344-360.
40. SCHEFFÉ, H. The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 25, n. 2, 1963. 235-263.
41. FREIRE, L. M. S. et al. Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production. *Fuel*, 95, 2012. 126-130.
42. ZULETA, E. C.; RIOS, L. A.; BENJUMEA, P. N. Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*, 102, 2012. 96-101.
43. SERRANO, M. et al. Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties. *Energy*, 65, 2014. 109-115.
44. 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*, 79, 2014. 398-404.
45. 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*, 133, 2015. 152-160.
46. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª Edição, 1ª Edição Digital. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.
47. GALVÃO, R. K. H. et al. A method for calibration and validation subset partitioning. *Talanta*, 67, 2005. 736-740.
48. CORNELL, J. A. Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.
49. FERREIRA, M. M. C. Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações. Campinas-SP: Editora da Unicamp, 2015.

50. HAALAND, P. D. Experimental design in biotechnology. New York: Marcel Dekker, v. 105, 1989.
51. MASON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. Statistical Design and Analysis of Experiments. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
52. LIANG, Y. C. et al. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. Fuel, 85, 2006. 867-870.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Especificações dos parâmetros de qualidade de biodiesel de acordo com as normas do Brasil (RANP 45/2014), da Europa (EN 14214) e dos Estados Unidos (ASTM D6751)

Parâmetro	Unidade	Limites		
		RANP 45/2014	EN 14214:2012	ASTM D6751-15c
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-
Massa específica	kg/m ³	850-900 (a 20 °C)	860-900 (a 15 °C)	-
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	500	-
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	-
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	101	93
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	0,02	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	10,0	(2)
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5,0	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5,0	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10	4,0	0,001 (% massa)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	1	3
Número de cetano	-	Anotar	51,0	47
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(1)	(1)	-
Ponto de névoa	°C	-	(1)	Registrar
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,020
Glicero total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,240
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	0,70	(2)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,20	-
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,20	-
Metanol e/ou etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	0,2
Índice de iodo	g/100g	Anotar	120	-
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	8	8	3
Éster metílico de ácido linolênico	% massa	-	12,0	-
Ésteres metílicos poliinsaturados	% massa	-	1,00	-
Filtrabilidade a frio, máx.	% massa	-	-	(2)
Água e sedimentos, máx.	% volume	-	-	0,050
Resíduo de carbono, máx.	% massa	-	-	0,050
Temperatura de destilação, 90% recuperado, máx.	°C	-	-	360

(1) Varia de acordo com a região de comercialização

(2) Varia de acordo com o tipo de diesel

APÊNDICE B

Detalhes das amostras de misturas de biodieseis de babaçu, soja, milho e dendê

Conjunto de amostras	Fração volumétrica de cada biodiesel				Estabilidade oxidativa média (h)	Desvio padrão
	Babaçu	Soja	Milho	Dendê		
Calibração	1,000	0,000	0,000	0,000	19,36	0,22
	0,800	0,200	0,000	0,000	15,64	0,01
	0,800	0,000	0,200	0,000	17,59	0,03
	0,600	0,400	0,000	0,000	9,77	0,13
	0,600	0,000	0,400	0,000	11,00	0,30
	0,600	0,200	0,200	0,000	10,82	0,05
	0,400	0,600	0,000	0,000	7,13	0,01
	0,400	0,000	0,600	0,000	8,25	0,07
	0,400	0,400	0,200	0,000	7,61	0,06
	0,400	0,200	0,400	0,000	8,40	0,01
	0,200	0,800	0,000	0,000	5,46	0,01
	0,200	0,000	0,800	0,000	6,32	0,06
	0,200	0,600	0,200	0,000	5,67	0,07
	0,200	0,400	0,400	0,000	6,03	0,12
	0,000	1,000	0,000	0,000	5,08	0,15
	0,000	0,000	1,000	0,000	5,95	0,51
	0,000	0,800	0,200	0,000	4,86	0,01
	0,000	0,200	0,800	0,000	6,62	0,01
	0,800	0,000	0,000	0,200	20,84	0,06
	0,600	0,200	0,000	0,200	15,34	0,01
	0,600	0,000	0,200	0,200	14,38	0,61
	0,400	0,400	0,000	0,200	9,38	0,11
	0,400	0,200	0,200	0,200	10,38	0,08
	0,200	0,600	0,000	0,200	6,43	0,30
	0,200	0,400	0,200	0,200	7,14	0,00
	0,000	0,800	0,000	0,200	5,53	0,11
	0,000	0,000	0,800	0,200	6,68	0,18
	0,000	0,600	0,200	0,200	6,27	0,11
	0,600	0,000	0,000	0,400	14,03	0,01
	0,400	0,200	0,000	0,400	14,10	0,06
	0,400	0,000	0,200	0,400	15,73	0,24
	0,200	0,400	0,000	0,400	8,64	0,20
	0,200	0,000	0,400	0,400	9,56	0,31
0,000	0,000	0,600	0,400	9,06	0,17	
0,200	0,200	0,000	0,600	12,21	0,00	
0,200	0,000	0,200	0,600	13,74	0,33	

(Continuação)

Conjunto de amostras	Fração volumétrica de cada biodiesel				Estabilidade oxidativa média (h)	Desvio padrão
	Babaçu	Soja	Milho	Dendê		
Calibração	0,000	0,000	0,400	0,600	11,09	0,36
	0,000	0,200	0,200	0,600	10,06	0,03
	0,200	0,000	0,000	0,800	25,47	0,06
	0,000	0,200	0,000	0,800	13,29	0,01
	0,000	0,000	0,200	0,800	14,94	0,28
	0,000	0,000	0,000	1,000	20,88	0,29
	0,500	0,000	0,000	0,500	18,15	0,06
	0,000	0,500	0,500	0,000	5,65	0,05
	0,000	0,500	0,000	0,500	8,31	0,06
	0,333	0,333	0,000	0,333	11,43	0,09
	0,333	0,000	0,333	0,333	11,56	0,00
	0,000	0,333	0,333	0,333	7,37	0,09
	0,250	0,250	0,250	0,250	8,86	0,18
	0,125	0,125	0,625	0,125	7,13	0,18
Validação	0,200	0,200	0,600	0,000	6,60	0,18
	0,000	0,600	0,400	0,000	4,81	0,01
	0,000	0,400	0,600	0,000	5,28	0,00
	0,400	0,000	0,400	0,200	11,33	0,37
	0,200	0,000	0,600	0,200	7,99	0,06
	0,200	0,200	0,400	0,200	7,87	0,19
	0,000	0,200	0,600	0,200	7,20	0,11
	0,000	0,400	0,400	0,200	6,84	0,03
	0,200	0,200	0,200	0,400	9,06	0,04
	0,000	0,600	0,000	0,400	7,37	0,04
	0,000	0,400	0,200	0,400	8,02	0,03
	0,000	0,200	0,400	0,400	8,70	0,24
	0,400	0,000	0,000	0,600	17,13	0,05
	0,000	0,400	0,000	0,600	9,18	0,02
	0,500	0,500	0,000	0,000	9,30	0,06
	0,500	0,000	0,500	0,000	9,55	0,00
	0,000	0,000	0,500	0,500	8,93	0,21
	0,333	0,333	0,333	0,000	7,77	0,11
	0,125	0,125	0,125	0,625	12,77	0,05
	0,125	0,625	0,125	0,125	6,60	0,02
0,625	0,125	0,125	0,125	14,93	0,00	

ANEXOS

ANEXO A

Equações polinomiais para o estudo de misturas ($\sum_{i=1}^q x_i = 1$) desenvolvidas para quatro componentes

Modelo linear:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4$$

Modelo quadrático:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4$$

Modelo cúbico especial:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{124} x_1 x_2 x_4 + \beta_{134} x_1 x_3 x_4 + \beta_{234} x_2 x_3 x_4$$

Modelo cúbico completo:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{14} x_1 x_4 (x_1 - x_4) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \gamma_{24} x_2 x_4 (x_2 - x_4) + \gamma_{34} x_3 x_4 (x_3 - x_4) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{124} x_1 x_2 x_4 + \beta_{134} x_1 x_3 x_4 + \beta_{234} x_2 x_3 x_4$$

Modelo quártico especial:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{124} x_1 x_2 x_4 + \beta_{134} x_1 x_3 x_4 + \beta_{234} x_2 x_3 x_4 + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4$$

Modelo quártico completo:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{14} x_1 x_4 (x_1 - x_4) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \gamma_{24} x_2 x_4 (x_2 - x_4) + \gamma_{34} x_3 x_4 (x_3 - x_4) + \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \delta_{14} x_1 x_4 (x_1 - x_4)^2 + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + \delta_{24} x_2 x_4 (x_2 - x_4)^2 + \delta_{34} x_3 x_4 (x_3 - x_4)^2 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1124} x_1^2 x_2 x_4 + \beta_{1134} x_1^2 x_3 x_4 + \beta_{2234} x_2^2 x_3 x_4 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1224} x_1 x_2^2 x_4 + \beta_{1334} x_1 x_3^2 x_4 + \beta_{2334} x_2 x_3^2 x_4 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2 + \beta_{1244} x_1 x_2 x_4^2 + \beta_{1344} x_1 x_3 x_4^2 + \beta_{2344} x_2 x_3 x_4^2 + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4$$

ANEXO B

Tabela de distribuição F (5%) para os graus de liberdade utilizados no presente trabalho

$v_1 \backslash v_2$	3	8	9	11	13	14	15	19	30	34	35	36	38	40	41	46
3	9,277	8,845	8,812	8,763	8,729	8,715	8,703	8,667	8,617	8,606	8,604	8,602	8,598	8,594	8,593	8,586
8	4,066	3,438	3,388	3,313	3,259	3,237	3,218	3,161	3,079	3,062	3,059	3,055	3,049	3,043	3,040	3,028
9	3,863	3,230	3,179	3,102	3,048	3,025	3,006	2,948	2,864	2,846	2,842	2,839	2,832	2,826	2,823	2,811
11	3,587	2,948	2,896	2,818	2,761	2,739	2,719	2,658	2,570	2,552	2,548	2,544	2,537	2,531	2,528	2,515
13	3,411	2,767	2,714	2,635	2,577	2,554	2,533	2,471	2,380	2,361	2,357	2,353	2,346	2,339	2,336	2,323
14	3,344	2,699	2,646	2,565	2,507	2,484	2,463	2,400	2,308	2,289	2,284	2,280	2,273	2,266	2,263	2,250
15	3,287	2,641	2,588	2,507	2,448	2,424	2,403	2,340	2,247	2,227	2,223	2,219	2,211	2,204	2,201	2,187
19	3,127	2,477	2,423	2,340	2,280	2,256	2,234	2,168	2,071	2,050	2,046	2,042	2,034	2,026	2,023	2,008
30	2,922	2,266	2,211	2,126	2,063	2,037	2,015	1,945	1,841	1,818	1,813	1,808	1,800	1,792	1,788	1,772
34	2,883	2,225	2,170	2,084	2,021	1,995	1,972	1,902	1,795	1,772	1,767	1,762	1,753	1,745	1,741	1,725
35	2,874	2,217	2,161	2,075	2,012	1,986	1,963	1,892	1,786	1,762	1,757	1,752	1,743	1,735	1,731	1,714
36	2,866	2,209	2,153	2,067	2,003	1,977	1,954	1,883	1,776	1,753	1,748	1,743	1,734	1,726	1,722	1,705
38	2,852	2,194	2,138	2,051	1,988	1,962	1,939	1,867	1,760	1,736	1,731	1,726	1,717	1,708	1,704	1,687
40	2,839	2,180	2,124	2,038	1,974	1,948	1,924	1,853	1,744	1,721	1,715	1,710	1,701	1,693	1,689	1,672
41	2,833	2,174	2,118	2,031	1,967	1,941	1,918	1,846	1,737	1,713	1,708	1,703	1,694	1,686	1,682	1,664
46	2,807	2,147	2,091	2,004	1,940	1,913	1,890	1,817	1,707	1,683	1,677	1,672	1,663	1,654	1,650	1,632
54	2,776	2,115	2,059	1,971	1,906	1,879	1,856	1,782	1,670	1,645	1,640	1,635	1,625	1,616	1,612	1,594
60	2,758	2,097	2,040	1,952	1,887	1,860	1,836	1,763	1,649	1,624	1,618	1,613	1,603	1,594	1,590	1,572
75	2,727	2,064	2,007	1,919	1,853	1,826	1,802	1,727	1,611	1,585	1,580	1,574	1,564	1,555	1,550	1,531
90	2,706	2,043	1,986	1,897	1,830	1,803	1,779	1,703	1,586	1,560	1,554	1,548	1,538	1,528	1,524	1,504
94	2,701	2,038	1,981	1,892	1,826	1,798	1,774	1,698	1,581	1,554	1,548	1,543	1,532	1,523	1,518	1,498
95	2,700	2,037	1,980	1,891	1,825	1,797	1,773	1,697	1,579	1,553	1,547	1,541	1,531	1,521	1,517	1,497
96	2,699	2,036	1,979	1,890	1,823	1,796	1,772	1,696	1,578	1,551	1,546	1,540	1,530	1,520	1,516	1,496
98	2,697	2,034	1,977	1,888	1,821	1,794	1,770	1,694	1,576	1,549	1,543	1,538	1,527	1,518	1,513	1,493
100	2,696	2,032	1,975	1,886	1,819	1,792	1,768	1,691	1,573	1,547	1,541	1,535	1,525	1,515	1,511	1,491
101	2,695	2,031	1,974	1,885	1,818	1,791	1,767	1,690	1,572	1,545	1,540	1,534	1,524	1,514	1,509	1,489
106	2,690	2,027	1,969	1,880	1,814	1,786	1,762	1,686	1,567	1,540	1,534	1,529	1,518	1,508	1,504	1,484