

REVISTA
DESAFIOS

ISSN: 2359-3652

V. 11, n. 7, Outubro 2024. Dossiê Especial: Agroenergia Digital
https://doi.org/10.20873/Agroenergia_2024_v11_n7_5

**COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS COMO
PREDITORES TEÓRICOS DOS ÍNDICES DE IODO E
SAPONIFICAÇÃO EM BIODIESEL**

*FATTY ACIDS ESTERS COMPOSITION AS THEORETICAL
PREDICTORS OF IODINE AND SAPONIFICATION VALUES IN
BIODIESEL*

*COMPOSICIÓN DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS COMO
PREDICTORES TEÓRICOS DE LOS ÍNDICES DE YODO Y
SAPONIFICACIÓN EN BIODIESEL*

Danilo Gualberto Zavarize:

Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Imperatriz, Brasil. Email: engdanilozavarize@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3897-4869>.

Gláucia Eliza Gama Vieira:

Docente do Programa de Pós-graduação em Agroenergia Digital da Universidade Federal do Tocantins - UFT; Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis, UFT, Palmas, Brasil. E-mail: gluciaeliza@mail.uft.edu.br. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1600-9101>.

José Fernandes de Sousa:

Mestre em Agroenergia Digital pela Universidade Federal do Tocantins - UFT, Palmas, Brasil. Email: prof.zezim@outlook.com.br. ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0004-7399-8876>.

Artigo recebido em janeiro de 2024 aceito em setembro de 2024 publicado em outubro de 2024

Como citar este artigo:

ZAVARIZE, D. G.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F. de. Composição de ésteres de ácidos graxos como preditores teóricos dos índices de iodo e saponificação em biodiesel. **Desafios. Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**. Palmas, v. 11, n. 7, p. 1-16, out. 2024. DOI: https://doi.org/10.20873/Agroenergia_2024_v11_n7_5

RESUMO

Nesse estudo avaliou-se a existência e qualidade da relação linear entre a composição % de ésteres de ácido palmítico, esteárico, oleico e linoleico e os índices de saponificação e iodo em biodiesel, sob a hipótese de significativas magnitudes de taxa e direções de efeito. Obteve-se aleatoriamente uma amostra pré-determinada de 40 estudos na plataforma Google Acadêmico, por meio da busca condicionada aos argumentos lógicos -AND e -OR associados aos termos “*biodiesel*”, “*quality*”, “*analysis*”, “*parameters*”, “*methyl esters fatty acids*”, e “*composition*”. A investigação ocorreu por meio de regressão linear múltipla ao nível de 95% de confiança com validação de presunções. A evidência revelou que a % de ésteres de ácido esteárico tem maior influência e afeta os índices de iodo e saponificação em direções opostas. Os demais três preditores também apresentaram significância estatística para o modelo, sendo capazes de explicar juntos 82,9% da variabilidade dos índices de iodo e 75,9% da variabilidade dos índices de saponificação.

Palavras-chave: Análise preditiva; parâmetros; biocombustíveis.

ABSTRACT

In this study, the existence and quality of linear relationships among the percent composition of palmitic, stearic, oleic, and linoleic acid esters and the saponification and iodine indices in biodiesel were evaluated, under the hypothesis of significant rate magnitudes and direction effects. A predetermined sample of 40 studies was randomly obtained from the Google Scholar platform, through search conditioned to logical arguments -AND and -OR associated with the terms “biodiesel”, “quality”, “analysis”, “parameters”, “methyl esters fatty acids”, and “composition”. The investigation was carried out using multiple linear regression at the 95% confidence level with validation of assumptions. Evidence revealed that the % stearic acid esters have greater influence and affect iodine and saponification in opposite directions. The other three predictors also showed statistical significance for the model, being able to explain together 82.9% of the variability in iodine indices and 75.9% of the variability in saponification indices.

Keywords: Predictive analysis; parameters; biofuels.

RESUMEN

En este estudio se evaluó la existencia y calidad de relaciones lineales entre la composición porcentual de los ésteres de ácidos palmítico, esteárico, oleico y linoleico y los índices de saponificación y yodo en biodiesel, bajo la hipótesis de magnitudes de tasa y efectos de dirección significativos. Se obtuvo aleatoriamente una muestra predeterminada de 40 estudios en la plataforma Google Scholar, mediante búsqueda condicionada a argumentos lógicos - AND y - OR asociados a los términos “biodiesel”, “calidad”, “análisis”, “parámetros”, “metilo ésteres de ácidos grasos”, y “composición”. La investigación se realizó mediante regresión lineal múltiple al 95% de nivel de confianza con validación de supuestos. La evidencia reveló que los % ésteres de ácido esteárico tienen mayor influencia y afectan la yodo y la saponificación en direcciones opuestas. Los otros tres predictores también mostraron significancia estadística para el modelo, pudiendo explicar en conjunto 82,9% de la variabilidad en los índices de yodo y 75,9% de la variabilidad en los índices de saponificación.

Descriptores: Análisis predictivo; parámetros; biocombustibles.

INTRODUÇÃO

A principal fonte de energia do mundo é o combustível fóssil, que inclui todas as fontes convencionais de energia como os derivados de petróleo, metano e carvão. Devido à natureza não renovável desses recursos, a escassez se faz iminente. Fatores como os altos custos energéticos, o aumento do preço das importações de energia e fatores ambientais despertam grande interesse nos biocombustíveis que, para serem bons substitutos, precisam ser mais ecológicos do que o recurso que substitui, bem como economicamente viável e produzível em quantidades adequadas para causar um impacto significativo na solução da crise energética (RAHIMI; SHAFIEI, 2019).

Os biocombustíveis, como o biodiesel, também precisam atender a padrões de qualidade mínimos que garantam o funcionamento apropriado de veículos e derivados. Para a análise de combustão de biocombustíveis, especificamente no caso do biodiesel, deve-se levar em conta as propriedades químicas que o constitui. Por isso, na literatura são diversos os métodos analíticos utilizados para a determinação dos padrões de qualidade, como a densidade, a viscosidade, o índice de saponificação, o índice de iodo, entre outros (SINGH et al., 2019). No entanto, ao considerar os mais variados tipos de lipídios, matérias-primas e diferentes perfis de ácidos graxos, a enorme demanda por instrumentos analíticos pode transformar a caracterização física e química desses produtos em um processo caro e demorado. Por isso, entender como as propriedades químicas de biocombustíveis se correlacionam com esses parâmetros se faz essencial para a praticidade do processo e, também, para a redução de custos (MAHLIA et al., 2020). As variáveis que compõem o padrão de qualidade em biodieseis apresentam, direta ou indiretamente, relação com as propriedades químicas que constituem o material, de modo que tem sido possível utilizá-las para construção de modelos que dão suporte na determinação desses parâmetros de interesse, em um grau de precisão que permite resultados dentro das margens esperadas para cada parâmetro de qualidade avaliado (ARDABILI; MOSAVI; VÁRKONYI-KÓCZY, 2020).

A literatura acerca da estimativa de parâmetros de qualidade de biodiesel com modelos matemáticos e estatísticos é vasta, com modelos que vão desde regressões lineares múltiplas à complexas equações diferenciais, a depender da abordagem e das propriedades consideradas na construção do modelo (AGHBASHLO et al., 2021). Como exemplo, têm-se que a determinação das temperaturas de fusão e entalpias de compostos graxos é essencial para o cálculo do comportamento de fusão/cristalização de misturas

gordurosas, ao passo que o número de carbonos e o grau de insaturação das cadeias de hidrocarbonetos tendem a ser os principais fatores para a variação nas temperaturas de fusão e as entalpias dos compostos graxos (SINGH et al., 2019). Assim, muitos autores têm encontrado valor no desenvolvimento de correlações entre o comprimento molecular, saturação e propriedades de fusão, e a partir disso concluíram que existe uma relação direta entre a temperatura de fusão e o número de carbonos dos compostos graxos. Além disso, esses autores também reportam que as moléculas de ácidos graxos que apresentam número par de carbonos se comportam de maneira diferente das moléculas compostas por um número ímpar de carbonos (PEREIRA; MEIRELLES; MAXIMO, 2020).

Nesse sentido, aborda-se sobre o índice de saponificação e o índice de iodo, que são objetos de interesse nesse estudo, como sendo de considerável importância, dado que medem a natureza química do óleo e são elementos-chave na determinação da qualidade final do biodiesel. Especificamente, a saponificação é o processo de quebra ou degradação de uma gordura neutra em glicerol e ácidos graxos, ao tratar a gordura com álcalis, e o valor de saponificação, por sua vez, é quantificado em miligramas de KOH necessários para saponificar 1 g de gordura. Por isso, altos valores de saponificação em gorduras e óleos são oriundos da predominância em proporção de ácidos graxos com comprimentos de cadeia de carbono mais curtos. Por outro lado, o índice de iodo é entendido como uma característica de identidade da natureza do óleo, índice esse definido em termos da quantidade de gramas de iodo absorvidos por 100 g de amostra de óleo. Esse parâmetro geralmente é aceito como expressão do grau de insaturação, ou seja, o número de ligações duplas C=C em gorduras ou óleos, e que por isso também reflete a susceptibilidade do óleo a oxidação (PHANKOSOL et al., 2018).

Vista a relação direta entre os componentes moleculares no biodiesel e os índices que determinam a susceptibilidade à saponificação e grau de insaturação, a construção de um modelo matemático capaz de prever esses parâmetros com base na composição de ésteres de ácidos graxos se faz viável e de interesse para a literatura. Especificamente, visa-se entender a relação matemática que existe entre ésteres de ácidos graxos como o ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, e ácido linoleico, os mais recorrentes no ponto de vista da composição percentual em biodieseis (SIA et al., 2020), e esses parâmetros.

Nesse sentido, esse trabalho hipotetiza que a composição percentual de ésteres de ácidos graxos em biodieseis, obtidos a partir de fontes vegetais

variadas reportadas na literatura, pode apresentar uma relação linear com os índices de saponificação e de iodo, de modo a ser possível estimar a taxa e a direção em que esses parâmetros tendem a mudar conforme a maior proporcionalidade desses ésteres de ácidos graxos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Características do Estudo

O presente trabalho tem por característica ser uma meta-análise, em que se faz uso de técnicas estatísticas para análise resultados de pesquisas com o objetivo de produzir sínteses de literatura. Para tanto, tendo como base a hipótese de linearidade entre os índices de saponificação e de iodo e as composições percentuais de ésteres de ácidos graxos palmítico, esteárico, oleico, e linoleico, fez-se necessária a condução de teste de hipótese com adoção de regressão linear múltipla como ferramenta de análise. A regressão linear múltipla é uma técnica estatística de previsão do resultado de uma variável com base em duas ou mais variáveis. É conhecida simplesmente como regressão múltipla, sendo uma extensão da regressão linear. A variável que se quer prever é denominada como variável dependente, ao passo que as variáveis utilizadas para prever o valor da variável dependente são conhecidas como variáveis independentes. A condução de regressão linear múltipla requer pressuposições que validam e dão respaldo ao modelo gerado, e que de acordo com Mairizal et al. (2020), são as seguintes:

- **Linearidade:** A existência de uma relação linear entre a variável dependente e as variáveis independentes, mensurada por meio do coeficiente de correlação de Pearson quando as variáveis estão em escala quantitativa contínua, ou também visualmente por meio de gráficos de dispersão bivariada;
- **Multicolinearidade:** Presença de baixa ou nenhuma correlação entre as variáveis independentes no modelo, vista a intenção de evitar a sobreposição de efeitos dessas variáveis na resposta, que pode ser mensurada tanto pela correlação de Pearson como por meio do Fator de Inflação da Variância (FIV);
- **Homoscedasticidade:** Os resíduos do modelo, que são as diferenças entre os valores observados e os valores preditos, devem apresentar variância homogênea, isto é, distâncias similares em relação a zero.

Pode ser avaliada visualmente por meio de gráfico de dispersão entre os resíduos e os valores observados, ou também por meio do teste de Breusch-Pagan baseado na distribuição χ^2 e um nível de confiança pré-determinado;

- **Independência:** Na regressão linear múltipla, assume-se que os erros (ou resíduos) do modelo são distribuídos independentemente, isto é, os erros de uma observação não estão relacionados aos erros de nenhuma outra observação. Se os erros não forem independentes, pode levar a estimativas viesadas e ineficientes dos coeficientes de regressão. Pode ser mensurada por meio do teste de Durbin-Watson baseado na distribuição normal e um nível de confiança pré-determinado;
- **Normalidade:** Os resíduos do modelo devem apresentar distribuição normal, isto é, distribuídos em equivalência à distribuição Gaussiana em que os resíduos apresentam uma média 0 e desvio padrão 1. Pode ser testado graficamente por meio de histogramas ou por meio de testes de normalidade como o teste de Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, a depender do tamanho da amostra.

Amostragem

Dada das características do estudo, os modelos estatísticos gerados contaram cada um com 4 variáveis independentes, palmítico - P(%), esteárico - E(%), oleico - O(%) e linoleico - L(%) e duas variáveis dependentes, para cada um, isto é, um modelo para o índice de iodo (II) e outro para o índice de saponificação (IS), conforme Tabela 1.

O tamanho da amostra para a análise foi calculado com auxílio de tecnologia, especificamente a linguagem de programação R (R Studio®, 2022), por meio do pacote “*pwr*” (CHAMPELY et al., 2020) e sua função constituinte “*pwr.f2.test*”. Essa função requer a entrada da quantidade de variáveis independentes (u), o tamanho do efeito múltiplo e simultâneo dessas variáveis (f^2), o nível de significância (α) e o poder estatístico da análise ($1 - \beta$), que juntos retornam o número de amostras correspondente. Nesse sentido, dado as 4 variáveis independentes, um efeito múltiplo e simultâneo das variáveis de 0,35 (a proporção de variância mínima requerida para o modelo, que varia entre 0 e 1), um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$) e um poder

estatístico de 80% ($1 - \beta = 0,80$, padrão mínimo para análises estatísticas), foi determinado um tamanho de amostra de $N = 40$ estudos. O número de estudos sugerido foi coletado aleatoriamente na literatura, por meio da plataforma Google Acadêmico, a partir da busca combinada por argumentos lógicos -ANDe -OR dos termos em inglês “*biodiesel*”, “*quality*”, “*analysis*”, “*parameters*”, “*methyl esters fatty acids*”, e “*composition*”. Filtrou-se os 40 estudos manualmente, tabulando os valores das variáveis estudadas em planilha MS Excel®, bem como o número do respectivo estudo, os autores, e a origem vegetal do biodiesel produzido, que será disponibilizada sob solicitação suplementar desse trabalho. Todas as análises numéricas foram conduzidas também em linguagem de programação R e os gráficos produzidos com auxílio do software *GraphPad Prism* versão 9.0.5. Adotou-se um nível de confiança de 95% para todas as análises apresentadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características da Amostra

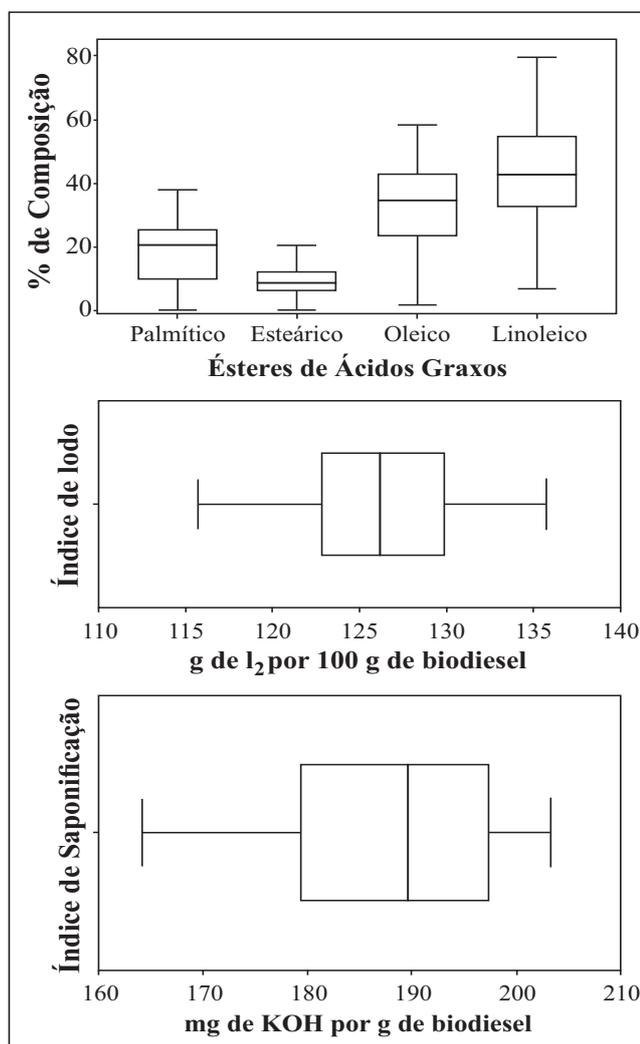
A Tabela 1 apresenta estatísticas descritivas das variáveis que compõem os modelos gerados.

Tabela 1. Estatísticas descritivas das variáveis estudadas para modelo

	P (%)	E (%)	O (%)	L (%)	II*	IS**
<i>Min.</i>	0,25	0,59	1,55	6,96	115,70	164,10
<i>Q1</i>	9,76	6,24	23,76	33,53	123,13	179,48
<i>Mediana</i>	20,68	8,17	34,73	42,76	126,20	189,70
<i>Q3</i>	25,30	11,12	42,17	54,98	129,73	197,50
<i>Max.</i>	37,96	20,05	58,14	79,69	135,77	203,27
<i>Média</i>	17,89	9,03	31,82	43,58	126,26	188,02
<i>Des. P.</i>	9,90	4,97	14,63	18,04	5,18	10,39

Fonte: Próprio Autor

A Figura 1 apresenta gráficos de caixa, com a distribuição das variáveis estudadas.

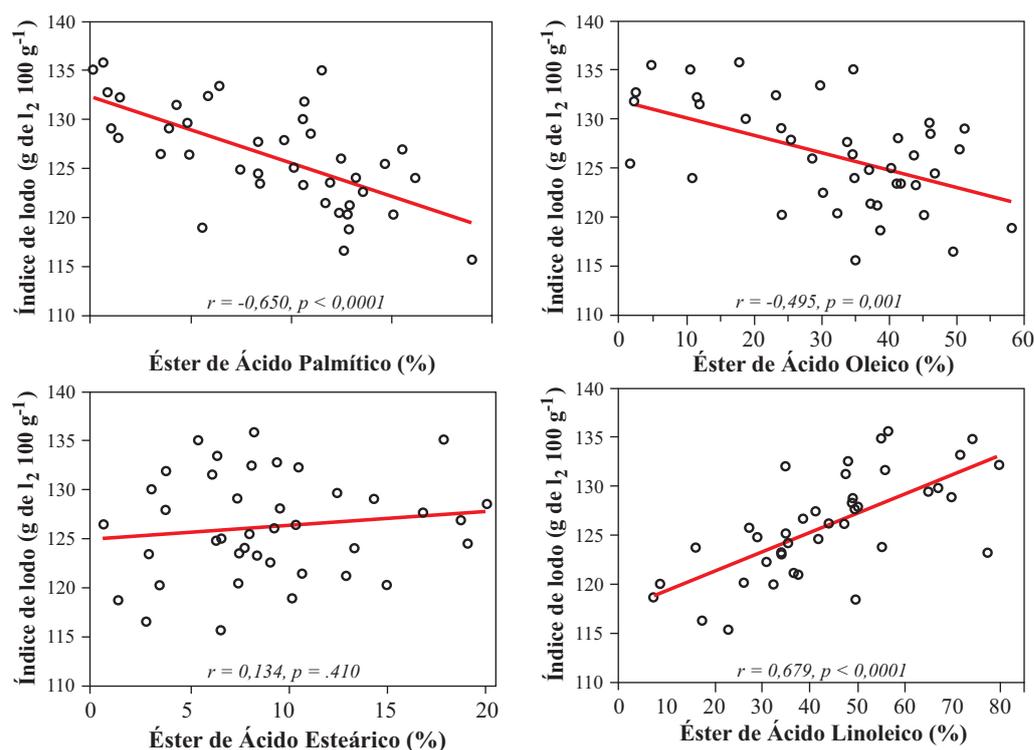
Figura 1. Distribuição das variáveis estudadas para o modelo estatístico

Entre os N = 40 estudos selecionados aleatoriamente, pela Tabela 1 e Figura 1, observou-se para o % de éster de ácido palmítico uma média de 17,89%, com desvio padrão de 9,90%, o que sugere alta variabilidade dos dados para essa variável. Essa elevada variabilidade também fica evidenciada na amplitude (máximo – mínimo) de 37,71%. Os valores de Q1 e Q3, bem como a mediana comparada a média, sugerem que o % de éster de ácido palmítico apresenta distribuição com assimetria para a esquerda (mediana maior que a média). Similarmente, o % de éster de ácido oleico também apresenta assimetria para esquerda, com média calculada em 31,82% (DP = 14,63%), amplitude de 56,59% e quartis em 23,76% e 42,17%, respectivamente. Para os % de éster de ácido esteárico e % de éster de ácido linoleico observou-se assimetria para a direita, com médias em 9,03% e 43,58%, respectivamente, e desvios-padrão de 4,97% e 18,04%, que também sugerem alta variabilidade dos dados nessas variáveis.

Relações Bivariadas – Índice de Iodo

A Figura 2 mostra os gráficos de dispersão das relações bivariadas entre os % de ésteres de ácidos graxos e os índices de iodo. A direção da relação dos % de ésteres de ácido palmítico e de ácido oleico com o índice de iodo é negativa, isto é, infere-se que o índice de iodo em biodiesel tende a diminuir à medida que o % desses ésteres de ácidos graxos aumenta, também observado por Pereira et al. (2020). Por outro lado, infere-se que o índice de iodo tende a aumentar à medida que o % de ésteres de ácidos esteárico e linoleico aumentam, portanto, direção positiva. A dispersão dos dados em torno da linha de tendência sugere a afinidade com o índice de iodo, numericamente representada pela correlação de Pearson. Portanto, é possível perceber uma relação mais forte com % de ésteres de ácido palmítico ($r = 0,650$) e % de ésteres de ácido linoleico ($r = 0,679$).

Figura 2 - Relações bivariadas entre os preditores (% palmítico, % esteárico, % oleico e % linoleico) e o índice de iodo



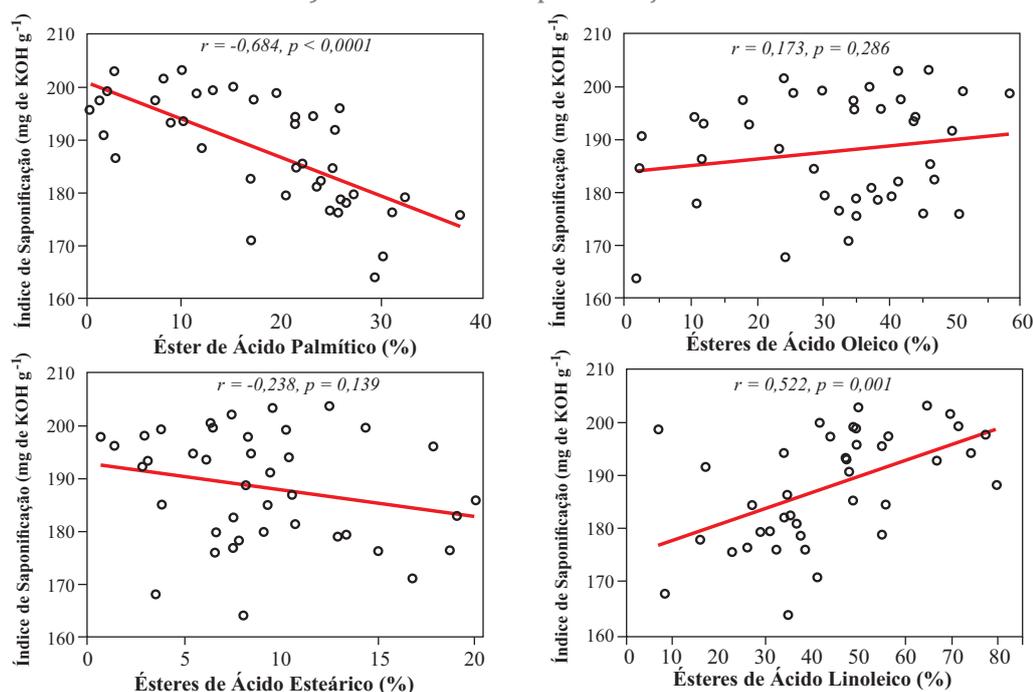
Para os % de ésteres de ácido esteárico e % de ésteres de ácido oleico, as relações apresentam coeficiente de correlação $r = 0,134$ e $r = -0,495$, que sugerem fraca e moderada correlações, respectivamente, com o índice de iodo. O valor-p para essas correlações, como observado, indicam significância estatística para todas as 4 relações ao nível de 5%, exceto para a relação com % ésteres de ácidos esteáricos. Dessas relações, pode-se pressupor que um modelo contendo essas

variáveis como preditores apresentarão efeito significativo na estimação do índice de iodo (MAIRIZAL et al., 2020).

Relações Bivariadas - Índice de Saponificação

A Figura 3 mostra as relações bivariadas entre os % de ésteres de ácidos graxos e os índices de saponificação. A direção da relação dos % de ésteres de ácido palmítico e de ácido esteárico com o índice de saponificação é negativa, isto é, infere-se que o índice de saponificação em biodiesel tende a diminuir à medida que o % desses ésteres de ácidos graxos aumenta. Por outro lado, infere-se que o índice de saponificação tende a aumentar à medida que o % de ésteres de ácidos oleico e linoleico aumentam, portanto, direção positiva. Percebe-se uma relação mais forte com % de ésteres de ácido palmítico ($r = -0,684$) e % de ésteres de ácido linoleico ($r = 0,522$), como observado também por Phankosol et al. (2018). Para os % de ésteres de ácido esteárico e % de ésteres de ácido oleico, as relações apresentaram coeficiente de correlação $r = -0,238$ e $r = 0,173$, que sugerem fraca correlação com o índice de saponificação em ambos. O valor-p para essas correlações, como observado, indicam significância estatística para todas as 4 relações ao nível de 5%, exceto para o % ésteres de ácidos esteáricos e de ácido oleico. Dessas relações, pode-se pressupor que um modelo contendo essas variáveis como preditores apresentarão efeito significativo na estimação do índice de saponificação.

Figura 3. Relações bivariadas entre os preditores (% palmítico, % esteárico, % oleico e % linoleico) e o índice de saponificação



Análise de Regressão Linear Múltipla

A Tabela 2 apresenta as estatísticas do ajuste dos dados aos modelos de regressão linear múltipla com os % de ésteres de ácidos graxos como preditores dos índices de iodo e de saponificação.

Tabela 2 - Estatísticas da regressão dos índices de iodo (II) e de saponificação (IS) nos % de ésteres de ácidos graxos

	Iodo	Saponificação
Intercepto	127,55*** (1,74) [124,01;131,09]	188,99*** (4,16) [180,55;197,43]
% Palmítico	-0,221*** (0,04) [-0,299;-0,144]	-0,645*** (0,09) [-0,829;-0,461]
% Esteárico	0,314*** (0,07) [0,163;0,466]	-0,917*** (0,18) [-1,279;-0,555]
% Oleico	-0,173*** (0,03) [-0,225;-0,121]	0,318*** (0,06) [0,193;0,442]
% Linoleico	0,122*** (0,02) [0,079;0,165]	0,200*** (0,05) [0,098;0,303]
F	48,41	31,75
Valor-p	<0,0001	<0,0001
R²	0,847	0,784
Adj. R²	0,829	0,759
RMSE	2,14	5,09

Nota: ***coeficientes são estatisticamente significantes ao nível de 5%. Entre parênteses estão os erros-padrão dos coeficientes e entre colchetes estão os respectivos intervalos de confiança de 95%.

As estatísticas do modelo para o índice de iodo sugerem a rejeição da hipótese de que não há efeito significativo dos preditores % de ésteres de ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, e/ou ácido linoleico,

$F(4, 35) = 48,41$, $p < 0,0001$, $\text{adj. } R^2 = 0,829$. Pode-se então inferir pelo escore F que a variância contabilizada por um ou mais dos preditores foi maior em relação a variância dos erros do modelo que, por sua vez, foi capaz de explicar 82,9% da variabilidade dos índices de iodo na amostra. O modelo apresentou um desvio padrão do estimador de 2,14, isto é, em média, os erros na predição dos índices de iodo foram de 2,14 g de I_2 por 100 g⁻¹ de biodiesel, erro esse que está dentro dos limites toleráveis para modelos de predição (MAIRIZAL et al., 2020). Especificamente, o modelo para o índice de iodo estima que, baseado na variabilidade simultânea dos % de ésteres de ácidos graxos dentre os N = 40 estudos, o índice de iodo seja em média 127,55 g de I_2 por 100 g de biodiesel, livre para variar entre 124,01 e 131,09 g de I_2 por 100 g de biodiesel com 95% de confiança. Esse intervalo de confiança corrobora com valores reportados no estudo de Singh et al. (2019). Quanto a % palmítico, o coeficiente de -0,221 indica que para cada 1% de aumento no conteúdo de ésteres de ácido palmítico no biodiesel o índice de iodo decresce a uma taxa de 0,221 g de I_2 por 100 g de biodiesel, taxa de decrescimento essa que pode variar entre 0,144 e 0,299 g de I_2 por 100 g de biodiesel com 95% de confiança. Em termos do % de ácido esteárico, mesmo que não seja significativa na correlação bivariada, esse apresentou significância estatística quando em variabilidade conjunta com os demais. Por isso, o coeficiente de 0,314 indica que para cada 1% de aumento na % de ácido esteárico o índice de iodo tende a aumentar a uma taxa de 0,314 g de I_2 por 100 g de biodiesel, variando entre 0,163 e 0,466 g de I_2 por 100 g de biodiesel com 95% de confiança. O coeficiente associado ao efeito do % de ácido oleico indica que uma mudança de 1% leva a um decréscimo de 0,173 g de I_2 por 100 g de biodiesel no índice de iodo, que pode variar entre 0,121 e 0,225 g de I_2 por 100 g de biodiesel ao nível de confiança escolhido. Ainda, em termos de % de ácido linoleico percebe-se que aumentando 1% na % de ácido linoleico, o índice de iodo aumenta a uma taxa de 0,122 g de I_2 por 100 g de biodiesel, variando entre 0,079 e 0,165 com 95% de confiança.

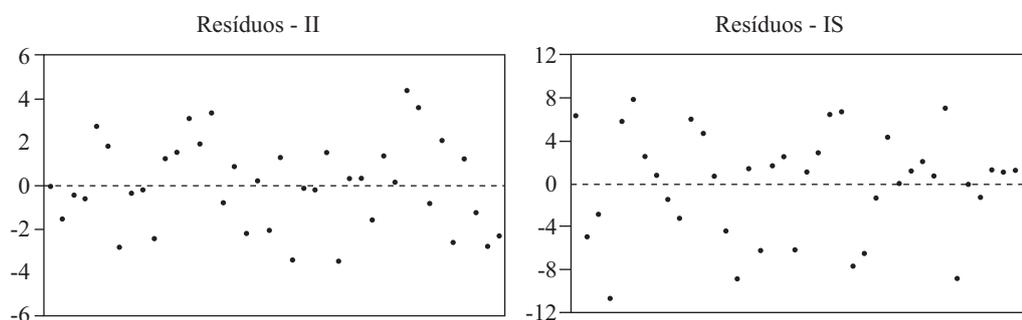
As estatísticas do modelo para o índice de saponificação sugeriram a rejeição da hipótese de que não há efeito significativo dos % de ésteres de ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, e/ou ácido linoleico; $F(4, 35) = 31,75$, $p < 0,0001$, $\text{adj. } R^2 = 0,759$. Infere-se pelo escore F que a variância contabilizada por um ou mais dos preditores foi maior em relação a variância dos erros do modelo que, por sua vez, foi capaz de explicar 75,9% da variabilidade dos índices de saponificação na amostra. O modelo apresentou um desvio padrão do estimador de 5,09, isto é, em média, os erros na predição dos índices de saponificação foram de 5,09 mg de KOH por g de biodiesel, erro esse que está dentro dos limites toleráveis para modelos de predição (MAIRIZAL et al., 2020).

Baseado na variabilidade simultânea da % de ésteres de ácidos graxos, o índice de saponificação seja em média 188,99 mg de KOH por g de biodiesel, livre para variar entre 180,55 e 197,43 mg de KOH por g de debiodiesel com 95% de confiança, corroborando com os achados de Sia et al. (2020). Em relação a % palmítico, o coeficiente de -0,645 indica que para cada 1% de aumento nesse parâmetro o índice de saponificação decresce a uma taxa de 0,645 mg de KOH por g de biodiesel, taxa de decrescimento essa que pode variar entre 0,461 e 0,829 mg de KOH por g de biodiesel com 95% de confiança. Em termos do % de ácido esteárico, o coeficiente de -0,917 mg de KOH por g de biodiesel indica que para cada 1% de aumento na % de ácido esteárico o índice de saponificação tende a diminuir a uma taxa de 0,917, que pode variar nessa estimativa entre 0,555 e 1,279 mg de KOH por g de biodiesel com 95% de confiança. O coeficiente associado ao efeito do % de ácido oleico indica que uma mudança de 1% leva a um acréscimo de 0,318 mg de KOH por g de biodiesel no índice de saponificação, que pode variar entre 0,193 e 0,442 mg de KOH por g de biodiesel ao nível de confiança escolhido. Ainda, em termos de % de ácido linoleico percebe-se que aumentando 1% no % de ácido linoleico o índice de saponificação aumenta a uma taxa de 0,200 mg de KOH por g de biodiesel, que pode variar nessa estimativa de regressão entre 0,098 e 0,303 mg de KOH por g de biodiesel com 95% de confiança.

Diagnóstico dos Modelos

Com base nas pressuposições apresentadas anteriormente para modelos de regressão linear múltipla, aqueles obtidos a partir dos dados foram testados quanto a linearidade, multicolinearidade, homoscedasticidade, independência e normalidade. No que tange a linearidade, os gráficos de dispersão nas Figuras 1 e 2 trouxeram a evidência de que existe uma relação linear entre as variáveis, em diferentes níveis de intensidade. A respeito da multicolinearidade, obteve-se os valores de VIF para cada variável nos dois modelos e esses variaram entre 1,18 e 1,24, que são valores aceitáveis dado que o limite para que ocorra forte multicolinearidade é de 5 ou mais (SALMERÓN et al., 2018). Em termos de homoscedasticidade, o teste de Breusch-Pagan retornou uma estatística χ^2 de 8,12, $p = 0,087$, sugerindo que a hipótese nula de resíduos com variância homogênea não deve ser rejeitada ao nível de 5%. A distribuição dos resíduos de ambos os modelos também pode ser vista na Figura 4, em que não se observa padrões de distribuição, isto é, os resíduos são aleatoriamente distribuídos e em proporção similar entre resíduos positivos e negativos.

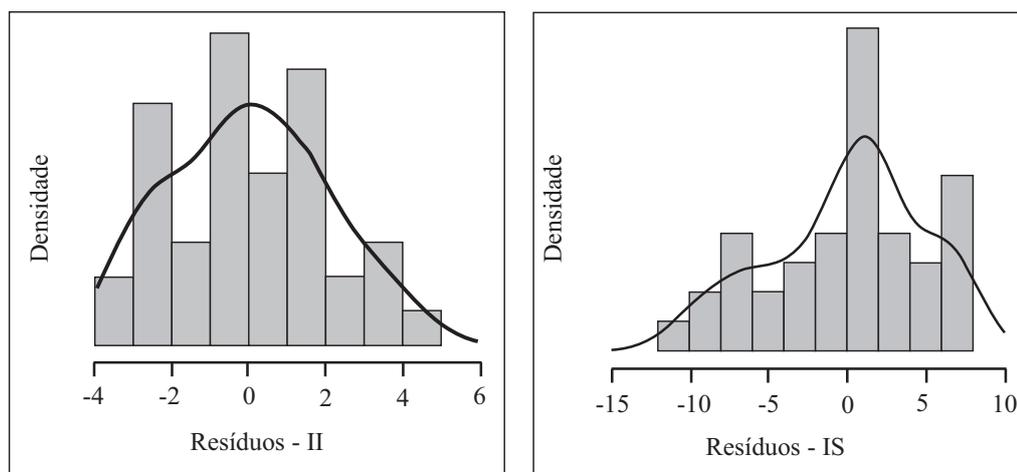
Figura 4 - Dispersão e homogeneidade dos resíduos dos modelos de regressão linear múltipla



Com relação a independência das observações/resíduos, o teste de Durbin-Watson indicou para o modelo preditivo do índice de iodo uma autocorrelação no *Lag* 1 de 0,04, que resultou em uma estatística D-W de 1,88, $p = 0,698$, ao passo que para o modelo preditivo do índice de saponificação foi computado uma autocorrelação no *Lag* 1 de 0,035, que resultou em uma estatística D-W = 1,88, $p = 0,664$. Com isso, observa-se que a presunção de independência foi atendida.

A normalidade dos resíduos, por sua vez, foi testada pelo método de Shapiro-Wilk e representada na Figura 5. Ao nível de 5% de significância, o teste de Shapiro-Wilk retornou uma estatística *W* de 0,978, $p = 0,624$ para o modelo do índice de iodo, ao passo que para o modelo do índice de saponificação a estatística *W* foi de 0,958, $p = 0,144$. Portanto, não se rejeita a hipótese nula de resíduos normalmente distribuídos para ambos os modelos.

Figura 5. Normalidade dos resíduos de regressão linear múltipla



CONCLUSÃO

O presente trabalho hipotetizou que a composição percentual de ésteres de ácidos graxos em biodieseis, obtidos a partir de fontes vegetais variadas reportadas na literatura, apresentaria relação linear com os índices de saponificação e de iodo, com a possibilidade de estimar a taxa e a direção em que esses parâmetros tendem a mudar conforme a maior proporcionalidade desses ésteres de ácidos graxos. Ao nível de 95% de confiança, a evidência oriunda de N = 40 estudos na literatura indicaram relações lineares significantes com diferentes impactos nos modelos de regressão linear múltipla. Observou-se a % de ésteres de ácido esteárico como o fator de maior influência na estimação de ambos os índices, no entanto, esse preditor os afetam de maneiras diferentes no que tange a direção do efeito e taxa de crescimento e/ou decréscimo. Ambos os modelos apresentaram coeficientes de determinação satisfatórios para predições (82,9% e 75,9%, respectivamente), além de terem as presunções testadas e validadas para respaldo do uso. Sugere-se a continuidade da pesquisa com tamanhos amostrais maiores, bem como um maior número de preditores, para expandir a capacidade do modelo em prever esses parâmetros de fundamental importância para qualidade de biodieseis.

Referências Bibliográficas

AGHBASHLO, M.; PENG, W.; TABATABAEI, M.; KALOGIROU, S. A.; SOLTANIAN, S.; HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; LAM, S. S. Machine learning technology in biodiesel research: a review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 85, p. 100904, 2021.

ARDABILI, S.; MOSAVI, A.; VÁRKONYI-KÓCZY, A. R. Systematic review of deep learning and machine learning models in biofuels research. In: **International Conference on Global Research and Education**. Springer, Cham, p. 19-32. 2020.

CHAMPELY, S. **PWR**: basic functions for power analysis. R package version 1.3-0. 2020. Disponível: <<https://cran.r-project.org/package=pwr>>. Acesso em: 15 dez. 2023.

MAHLIA, T. M. I.; SYAZMI, Z. A. H. S.; MOFIJUR, M.; ABAS, A. P.; BILAD, M. R.; ONG, H. C.; SILITONGA, A. S. Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 118, p. 109526, 2020.

MAIRIZAL, A. Q.; AWAD, S.; PRIADI, C. R.; HARTONO, D. M.; MOERSIDIK, S. S.; TAZEROUT, M.; ANDRES, Y. Experimental study on the effects of feedstock on the properties of biodiesel using multiple linear regressions. **Renewable Energy**, v. 145, p. 375381, 2020.

PEREIRA, E; MEIRELLES, A. J. A; MAXIMO, G. Jr. Predictive models for physical properties of fats, oils, and biodiesel fuels. **Fluid Phase Equilibria**, v. 508, p. 112440, 2020.

PHANKOSOL, S.; PUTTALA, S.; TECHAPIROM, T.; CHUM-IN, T.; KRISNANGKURA, K. Correlation of isentropic compressibility of biodiesel to its saponification number and iodine value. **Proceedings...** In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, p. 012005. 2018.

R STUDIO TEAM. **R Studio**: integrated development for R. R Studio, PBC, BOSTON, MA. 2020. Disponível: <<http://www.rstudio.com/>>. Acesso em: 12 dez. 2023.

RAHIMI, V.; SHAFIEI, M. Techno-economic assessment of a biorefinery based on low-impact energy crops: A step towards commercial production of biodiesel, biogas, and heat. **Energy Conversion and Management**, v. 183, p. 698-707, 2019.

SALMERÓN, R; GARCÍA, C. B.; GARCÍA, J. Variance inflation factor and condition number in multiple linear regression. **Journal of Statistical Computation and Simulation**, v. 88, n. 12, p. 2365-2384, 2018.

SIA, C. B.; KANSEDO, J.; TAN, Y. H.; LEE, K. T. Evaluation on biodiesel cold flow properties, oxidative stability, and enhancement strategies: a review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 24, p. 101514, 2020.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; KUMARI, D. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: a review. **Fuel**, v. 253, p. 60-71, 2019.