

Estudo comparativo de modelos estatísticos para redução da viscosidade em mistura de biodieseis de mamona e soja, usando uma metodologia de superfície de resposta

Comparative study of statistical models for reduction of viscosity in blends of types of biodiesel of castor and soybean, using a methodology of surface reply

Fernanda Mansani Silva Gomes

Mestre pelo Núcleo de Pós Graduação em Engenharia Química e Pesquisadora – UFS
São Cristóvão – SE [Brasil]
fernanda.mansani@gmail.br

Danielle Barbosa Matos

Bolsista de Iniciação Tecnológica Industrial do CNPq – Nível A – UFS
São Cristóvão – SE [Brasil]
daniellebarbosa2003@yahoo.com.br

Bárbara Meirelle de O. Correia

Bolsista de Iniciação Tecnológica Industrial do CNPq – Nível A – UFS
São Cristóvão – SE [Brasil]
barbarameirelle@hotmail.com

Gabriel Francisco da Silva

Doutor em Engenharia de Alimentos – Unicamp, Professor associado e bolsista em Produtividade em Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora DT II – UFS
São Cristóvão – SE [Brasil]
gabriel@ufs.br

Ana Eleonora Almeida Paixão

Doutora em Engenharia Química – Unicamp, Professora adjunta – UFS
São Cristóvão – SE [Brasil]
aepaixao@gmail.com

O biodiesel é um combustível oxigenado produzido a partir da transesterificação de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais e gorduras animais. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis estabele as propriedades a serem usadas para o controle de qualidade do biodiesel, dentre essas, destaca-se a viscosidade cinemática. Seu controle garante um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível. Este trabalho objetiva o estudo comparativo de modelos estatísticos para redução da viscosidade em misturas de biodieseis (mamona e soja), usando uma metodologia de superfície de resposta – RSM, baseada em planejamentos fatoriais. Na determinação da viscosidade, realizou-se um planejamento fatorial 2^2 , utilizando como limites de variação mínimos e máximos os seguintes parâmetros: temperaturas 30 °C e 50 °C e concentração do biodiesel de referência em relação à mistura 25% e 75%. Por meio da RSM foi possível prever o melhor caminho para se obter um biodiesel com menor viscosidade.

Palavras-chaves: Biodiesel. Superfície de resposta. Viscosidade.

Biodiesel is an oxygenated fuel produced from the transesterification of triglycerides present in vegetable oils and animal fats. The National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) set the properties to be used for quality control of biodiesel, among these there is the kinematic viscosity. Its control ensures proper operation of the injection systems and fuel pumps. This paper present the comparative study of statistical models for viscosity reduction in mixtures of types of biodiesel (castor and soybean), using a response surface methodology – RSM, based on factorial designs. In determining the viscosity there was a 2^2 factorial design, using as limits of minimum and maximum range the following parameters: temperature 30 °C and 50 °C and concentration of biodiesel blend benchmark against 25% and 75%. Through the RSM, it was possible to predict the best way to get a biodiesel with lower viscosity.

Key words: Biodiesel. Response surface. Viscosity.

1 Introdução

Devido às constantes preocupações ambientais, o biodiesel é uma alternativa interessante como substituição dos combustíveis fósseis, pois seu uso contribui para a diminuição da emissão de CO₂, SO_x e hidrocarboneto aromático durante o processo de combustão (ABREU et al., 2004).

O biodiesel é um combustível oxigenado produzido a partir da transesterificação de triglicerídeos, presentes em óleos vegetais e gorduras animais. As propriedades do biodiesel são muito semelhantes às do diesel, porém apresentam uma alta viscosidade, tornando o seu uso *in natura* impraticável.

Diante dessa nova realidade, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP estabelece as propriedades a serem usadas para o controle de qualidade do biodiesel bem como suas especificações e métodos a serem utilizados. Das propriedades especificadas pela ANP, pode-se destacar a viscosidade cinemática, que também é uma propriedade fluidodinâmica e expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade (ASTM D445). O controle da viscosidade de um combustível visa a garantia de um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível.

De acordo com a Resolução ANP N° 07 de 19 de março de 2008, a viscosidade cinemática a 40°C foi limitada à faixa de 3,0 a 6,0 mm²/s, tornando-se necessário um aprofundamento sobre o estudo dessa propriedade.

O biodiesel de mamona possui uma alta viscosidade, por ser proveniente do óleo de mamona, constituído, em sua maioria, pelo ácido ricinoléico. Isto se deve à hidroxila presente na cadeia carbônica que induz à ligação de hidrogênio, ligação forte, intermolecular entre a hidroxila e o oxigênio da carbonila de outro ácido ou a intramolecular, que pode ocorrer na própria molécula entre a hidroxila e a sua carbonila (ANP).

O biodiesel de soja é constituído em sua maioria pelo ácido linoléico, que possui maior número de ácidos graxos insaturados, ocorrendo uma diminuição da viscosidade, pois há um enfraquecimento da força de dispersão entre as cadeias apolares em decorrência de uma menor área de contato e interações entre as moléculas (ANP).

O planejamento de experimentos é uma forma eficiente de eliminar várias fontes de variabilidade e identificá-las, assegurando que o experimento forneça informações precisas sobre as respostas de interesse. Em um planejamento experimental, a primeira etapa é determinar quais são os fatores e respostas de interesse para o sistema em estudo. É necessário que sejam definidos os objetivos do experimento, para que se escolha um planejamento adequado (MONTGOMERY, 2002).

BOX et al. (1978) definem a metodologia por superfície de resposta como um grupo de técnicas usadas no estudo empírico das relações entre uma ou mais respostas medidas com as variáveis de entrada que deram origem às respostas.

Também conhecida por RSM (Response Surface Methodology), esta metodologia é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por Box na década de 1950, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO et al., 1995).

O presente trabalho consiste numa investigação do comportamento da viscosidade cinemática em misturas de biodieseis de mamona e soja, utilizando-se como ferramenta estatística a Metodologia de Superfície de Resposta (ou RSM).

2 Materiais e métodos

Viscosidade cinemática

2.1 Materiais

Biodiesel de Mamona

Biodiesel de Soja

2.2 Métodos

A viscosidade cinemática é determinada em aparelhos denominados viscosímetros. Neste trabalho foi utilizado um Viscosímetro Capilar da Schott-Gerate 150 (TYP 51313), KPG Cannon Fenske, com Banho Termostático.

O viscosímetro cinemático é constituído, basicamente, de um tubo capilar de vidro pelo qual escoo o fluido. O diâmetro deste tubo deve ser escolhido de acordo com a viscosidade; para cada tubo é fixado um fator constante “k” para determinar a viscosidade cinemática (ν). O tempo de escoamento (t) é anotado quando da passagem do nível do fluido por dois traços de referência no tubo de vidro e calculado pela equação citada a seguir.

$$\nu = k \cdot t(\text{cSt ou mm}^2/\text{s}) \quad (1)$$

Onde:

ν = viscosidade cinemática, em cSt (centistokes) ou mm²/s

$K = 0,03306$ mm²/s, para o referido viscosímetro;

t = tempo de escoamento do fluido, em segundo.

2.3 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial constitui uma ferramenta estatística para realização de estudos, sobre um determinado fenômeno, que possuam muitas variáveis, de maneira organizada e com objetivos bem planejados, reduzindo os experimentos a um número mínimo necessário. É usado para estudar como certos fatores influenciam uma determinada resposta, sendo de importância prática.

O planejamento fatorial possibilita também a constatação de quais variáveis são de maior importância para determinados resultados do processo, sua influência individual e as interações que todas as variáveis possuem entre si, concernente à resposta global do fenômeno. Quando rigorosamente aplicado, o método gera a possibilidade de avaliar os erros experimentais e de regressão, além da modelagem matemática empírica dos resultados em função das variáveis escolhidas, caracterizando assim o fenômeno (BOX, 1978).

Para avaliar se os modelos empíricos apresentam um grau de ajuste adequado aos dados experimentais é necessária uma análise estatística utilizando o coeficiente de correlação da regressão e o valor estimado para o teste F (BARROS NETO, 1995).

O teste F permite a comparação do valor estimado para F a partir dos dados experimentais com o valor tabelado para uma distribuição de referência.

2.4 Metodologia de superfície de resposta (RSM)

A Metodologia de Superfície de Resposta (ou RSM, de Response Surface Methodology), é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para a modelagem e análise de problemas em que uma resposta de interesse é influenciada por várias variáveis, e o objetivo é otimizar esta resposta.

Esta metodologia tem duas etapas distintas – modelagem e deslocamento – que são repetidas o quanto for necessário, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a respos-

ta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO, 1995). Diversos são os planejamentos que podem ser usados para montar a série de experimentos adicionais que possibilite o cálculo dos coeficientes. BOX & WILSON (1952), citados por KHURI e CORNELL (1987), criaram o chamado Planejamento Composto Central. Tal planejamento consiste de um fatorial completo 2^k , replicatas no ponto central e dois pontos sobre o eixo de cada variável a uma distância $\pm \alpha$ do ponto central.

ZANGIROLAMI (1992), apud BOX et al. (1978), indica que a avaliação estatística, a respeito dos modelos empíricos obtidos, que apresentam ou não um grau de ajuste adequado aos dados experimentais, pode ser feita utilizando-se o coeficiente de correlação e o teste F. Quanto mais próximo o coeficiente de correlação estiver de 1,0 (correlação perfeita), melhor será o ajuste do modelo aos dados experimentais.

O teste F de significância consiste em verificar se os modelos propostos explicam uma quantidade significativa da variação dos dados experimentais, realizada pela comparação do valor F estimado a partir dos resultados obtidos empregando a equação 2 com o tabelado para uma distribuição de referência $F_{\alpha, p-1, N-p}$. Para o modelo ser considerado válido, o valor de F calculado deve ser superior ao tabelado (BARROS NETO, 1995).

$$F = \frac{SQR/(p-1)}{SQE/(N-p)} \quad (2)$$

onde:

SQR = soma dos quadrados devido à regressão;

SQE = soma dos quadrados devido ao erro;

$p-1$ = graus de liberdade associado a SQR;

$N-p$ = graus de liberdade associado a SQE.

Os tratamentos estatísticos dos dados citados anteriormente, em conjunto recebem o nome de

análise de variância (ANOVA), onde serão estudados os seguintes dados:

$$F_{Rcal} = F \text{ calculado para Regressão} = F_{Rcal} = \frac{MQ_R}{MQ_r}$$

MQ_R = Média Quadrática do Resíduo

MQ_r = Média Quadrática da Regressão

$$F_{cal_{faj}} = F \text{ calculado para falta de ajuste} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$$

MQ_{faj} = Média Quadrática da falta de ajuste

MQ_{ep} = Média Quadrática do erro puro

$F_{tab}_{(R,r)}$ = F tabelado para os graus de liberdade da regressão e do resíduo, respectivamente

$F_{tab}_{(faj,ep)}$ = F tabelado para os graus de liberdade da falta de ajuste e do erro puro

3 Resultados e discussões

Viscosidade cinemática utilizando a metodologia de superfície de resposta

3.1 Modelo Linear

Inicialmente, foi realizado um planejamento com apenas um ponto central (valores médios nos intervalos investigados), onde são varridos três níveis de cada fator e não apenas dois, permitindo a verificação da existência ou não da falta de ajuste para um modelo linear que será obtido.

Para o preparo dos *blends* de biodieseis foi efetuado um planejamento fatorial 2^2 , o qual estuda o efeito da temperatura e da concentração do biodiesel de referência (biodiesel de mamona) em relação à mistura (biodieseis de mamona e soja) a ser utilizada.

A matriz de planejamento apresentada na Tabela 1, sobre a mistura de biodieseis de mamona e soja, possibilitou a elaboração de uma representação gráfica que é a superfície de resposta e o cálculo dos efeitos dos fatores manipulados sobre a resposta investigada.

$$x_1 = (T - 40)/10$$

$$x_2 = (C - 50)/25 \quad (3)$$

Tabela 1: Matriz de planejamento para a mistura de biodieseis de mamona e soja

Ensaio	T (°C)	C (%)	x1	x2	ν_m (mm ² /s)
1	30	25	-1	-1	7,11
2	50	25	1	-1	4,4
3	30	75	-1	1	13,7
4	50	75	1	1	7,7
5	40	50	0	0	7,5

Onde:
T = Temperatura
C = Concentração
Fonte: Os autores.

O efeito dos fatores manipulados sobre a resposta investigada, indica a magnitude de variação da resposta (em mm²/s) de acordo com a variação dos níveis (+ ou -) dos fatores, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Efeitos dos fatores calculados para o planejamento fatorial 2² da Tabela 1

Média global	8,23 ± 0,038528
Efeitos principais	
E ₁	-4,355 ± 0,108972
E ₂	4,945 ± 0,108972
Efeito interação	
E ₁₂	-1,645 ± 0,108972

Fonte: Os autores.

Analisando o teste t, têm-se a equação 4. Verifica-se que os valores absolutos dos efeitos, inclusive o de interação, são superiores a $t_4 \times s(\text{efeito})$, portanto, os mesmos são estatisticamente significativos, com 95% de confiança, na mistura analisada.

$$t_4 \times s(\text{efeito}) = 2,776 \times 0,108972 = 0,302506 \text{ mm}^2/\text{s} \quad (4)$$

Onde:

t_4 = t tabelado, com 95% de confiança
s (efeito) = desvio padrão do efeito

Por meio do planejamento experimental, foi obtido o seguinte modelo linear, descrito pela equação 5.

$$y = 7,917 - 2,18x_1 + 2,473x_2 - 0,82 x_1x_2 \quad (5)$$

A análise de variância (Tabela 3) traz dados a respeito da significância estatística deste modelo linear.

Tabela 3: Análise da Variância (ANOVA) para a mistura de biodieseis de mamona e soja, considerando modelo linear

Fonte de variação	Soma quadrática	Média quadrática	Graus de liberdade	F calculado
Regressão	46,1	15,4	3	51,053
Resíduo	0,9	0,3	3	
Falta de ajuste	0,9	0,9	1	402,436
Erro puro	0	0	2	
Total	47		6	

% variação explicada: 98,078895
% máx. de variação explicável: 99,990502
Fonte: Os autores.

Como o $F_{\text{Rcal}} = MQ_{\text{R}}/MQ_{\text{r}}$ deve ser maior do que o F_{R} , verifica-se que, comparando-se com $F_{3,3} = 9,28$ (ao nível de 95%), esse valor indicaria uma regressão significativa, não fosse a evidência de falta de ajuste, devido ao alto valor de $F_{\text{Faj}} = MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$, que é muito maior do que o $F_{1,2} = 18,51$.

A superfície de resposta e as curvas de nível (Figuras 1 e 2) para o modelo linear indicam que com o aumento da temperatura há uma redução da viscosidade, e com o aumento da concentração do biodiesel de mamona, a viscosidade tende a aumentar, sugerindo o melhor caminho para se obter uma mistura de biodiesel com menor viscosidade.

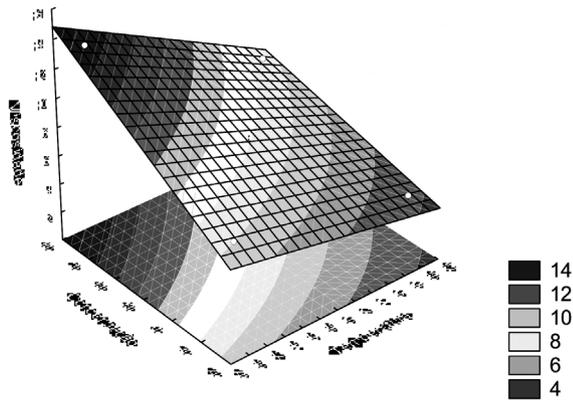


Figura 1: Superfície de resposta para a mistura de biodieseis de mamona e soja, considerando modelo linear

Fonte: Os autores.

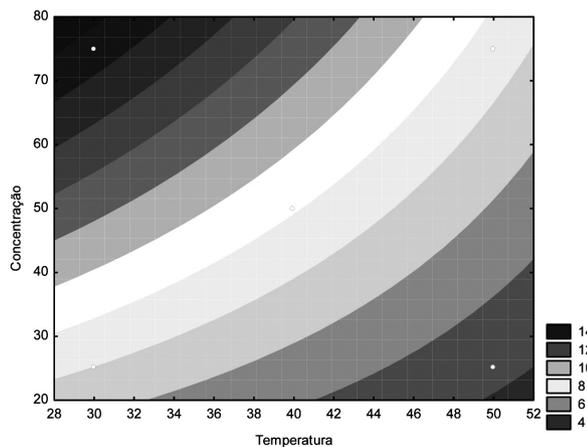


Figura 2: Curvas de nível do plano descrito pela equação linear

Fonte: Os autores.

Apesar da redução da viscosidade cinemática obtida com o auxílio do modelo linear, a falta de ajuste do modelo não pode ser desconsiderada. Sendo assim, partiu-se para um modelo quadrático.

3.2 Modelo Quadrático

Para isso é necessário que sejam considerados todos os pontos centrais e os pontos axiais, que caracteriza o planejamento em estrela.

Tabela 4: Matriz do planejamento em estrela para a mistura de biodieseis de mamona e soja

Ensaio	T (°C)	C (%)	x1	x2	ν_m (mm ² /s)
1	30	25	-1	-1	7,11
2	50	25	1	-1	4,40
3	30	75	-1	1	13,70
4	50	75	1	1	7,70
5	40	50	0	0	7,45
6	40	50	0	0	7,54
7	40	50	0	0	7,52
8	26	50	-1,41	0	9,88
9	40	85	0	1,41	11,73
10	54	50	1,41	0	5,22
11	40	15	0	-1,41	5,30

Fonte: Os autores.

A partir dos resultados do planejamento experimental, obteve-se o modelo quadrático, de acordo com a equação 6.

$$y = 7,503 - 1,916x_1 + 2,377 + 0,072x_1^2 + 0,557x_2^2 - 0,823 x_1x_2$$

(6)

A superfície de resposta e as curvas de nível (Figuras 3 e 4) indicam que, com o aumento da temperatura, há uma redução da viscosidade, e, da mesma forma, com o aumento da concentração do biodiesel de mamona, a viscosidade tende a aumentar.

A análise de variância (Tabela 5) traz dados a respeito da significância estatística do modelo quadrático.

Como o $F_{Rcal} = MQ_R/MQ_r$ deve ser maior do que o F_R , verifica-se que comparando-se com $F_{5,5} = 5,05$ (ao nível de 95%), esse valor indicaria uma regressão significativa, não fosse a evidência de falta de ajuste, devido ao alto valor de $F_{Fajcal} = MQ_{faj}/MQ_{ep}$, que é muito maior do que o $F_{3,2} = 19,16$.

De acordo com a análise de variância, em relação à porcentagem de variação explicada, que consiste no quociente SQR/SQT , o modelo qua-

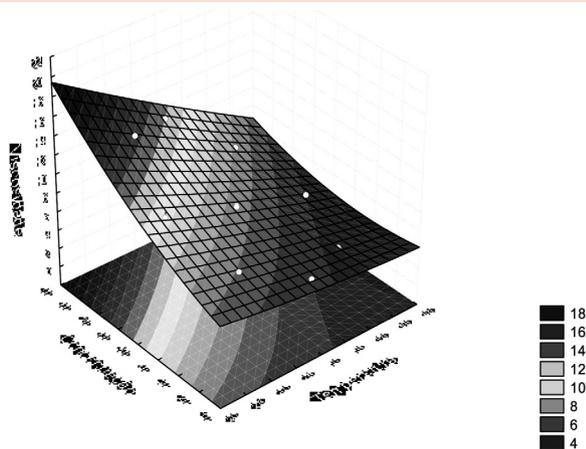


Figura 3: Superfície de resposta para a mistura de biodieseis de mamona e soja, considerando modelo quadrático

Fonte: Os autores.

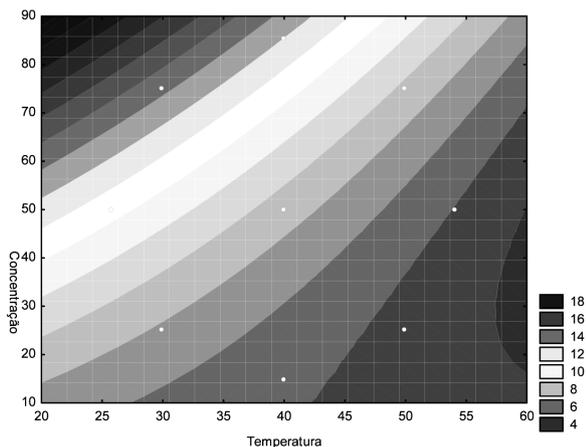


Figura 4: Curvas de nível do plano descrito pela equação quadrática

Fonte: Os autores.

Tabela 5: Análise de variância para a mistura de biodieseis de mamona e soja, considerando modelo quadrático

Fonte de variação	Soma quadrática	Média quadrática	Graus de liberdade	F calculado
Regresão	78,8230	15,7650	5	112,435
Resíduo	0,7010	0,1402	5	
Falta de ajuste	0,6970	0,2322	3	103,968
Erro puro	0,0045	0,0045	2	
Total	79,5250		10	

% variação explicada: 99,11844

% máx. de variação explicável: 99,99438

Fonte: Os autores.

drático que apresentou 99.11844% de variação explicada está melhor ajustado às respostas em comparação ao modelo linear que apresentou, por sua vez, uma porcentagem de variação explicada de 98,078895%.

De acordo com a Resolução ANP N° 07 de 19 de março de 2008, que limita a viscosidade cinemática a 40°C, de 3,0 a 6,0 mm²/s, apenas o ensaio 11 mistura de biodieseis de 15% de mamona e 85% de soja à temperatura de 40°C, se enquadra nessa especificação.

Conclusões

Foi de grande importância a elaboração do planejamento fatorial, pois se pode prever o procedimento experimental, servindo como base para o uso da Metodologia de Superfície de Resposta.

De acordo com a Resolução ANP N° 07 de 19.03.2008, que limita a viscosidade cinemática a 40°, de 3,0 a 6,0 mm²/s, apenas a mistura de biodieseis de mamona e soja, com 15% de biodiesel de mamona, se enquadra nessa especificação.

As misturas dos biodieseis de mamona e soja consagram-se como uma boa alternativa para a diminuição da viscosidade, porém deve-se utilizar uma pequena proporção do biodiesel de mamona.

O modelo quadrático se ajusta melhor às respostas obtidas experimentalmente (de acordo com a ANOVA), em relação ao modelo linear na mistura estudada.

Referências

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 209, p. 29-33, 2004.

ANP, Agência de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 07 de 19.03.2008.



ASTM D 445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity). Annual Book of ASTM Standards, v. 05.01, p. 185-193, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Campinas: Editora da Unicamp, 299 p., 1995.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B.; *J. Roy. Statist. Soc., Ser. B* 1951, 13, 1.

BOX, G. *et al. Empirical model-building and response surfaces*. New York : John Wiley, 1978.

KHURI, A.I.; CORNELL, J.A. *Response surface: designs and analyses*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987.

MONTGOMERY, D. C. *Introduction to linear regression analysis*. John Wiley & Sons. 2002.

ZANGIROLAMI, T. C. *Otimização da produção de xilitol a partir de xilose por Cândida parapsilosis através de análise por superfície de resposta*. Campinas. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, FEA – Unicamp, 1992.

Recebido em 21 abr. 2010 / aprovado em 20 jul. 2010

Para referenciar este texto

GOMES, F. M. S. et al. Estudo comparativo de modelos estatísticos para redução da viscosidade em mistura de biodieseis de mamona e soja, usando uma metodologia de superfície de resposta. *Exacta*, São Paulo, v. 8, n. 2, p. 211-218, 2010.