UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CAMILA NARDI PINTO

**Otimização de parâmetros para modelos baseados no conceito de
contribuição de grupos aplicado ao cálculo de viscosidade de misturas
não ideais**

Pirassununga

2019

CAMILA NARDI PINTO

**Otimização de parâmetros para modelos baseados no conceito de
contribuição de grupos aplicado ao cálculo de viscosidade de misturas
não ideais**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências do programa de Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos

Orientador: Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves

Pirassununga

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P659 Pinto, Camila Nardi
Otimização de parâmetros para modelos baseados no
conceito de contribuição de grupos aplicado ao
cálculo de viscosidade de misturas não ideais /
Camila Nardi Pinto ; orientadora Cintia Bernardo
Gonçalves. -- Pirassununga, 2019.
182 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de Zootecnia
e Engenharia de Alimentos, Universidade de São
Paulo.

1. Biodiesel. 2. GC-UNIMOD. 3. Óleos essenciais.
4. Óleos vegetais. 5. UNIFAC-VISCO. I. Gonçalves,
Cintia Bernardo, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela manutenção da minha saúde e também todas as bênçãos que foram concedidas durante a execução desse trabalho.

À professora Cintia Bernardo Gonçalves por permitir que continuássemos trabalhando juntas, por transferir seus conhecimentos, permitir a proposição de trabalhos, saber conduzir com calma e seriedade este trabalho e, principalmente, por trabalhar com empatia e amor.

Ao professor Gustavo Voltani von Atzingen por se empenhar em tornar esse projeto possível, transferindo seus conhecimentos de forma generosa.

Aos professores Rabi e Roberta Ceriani por contribuírem consideravelmente para o direcionamento desse trabalho durante o exame de qualificação.

À Priscila Missano Florido, Keila Aracava e Maria Carolina Capellini por todos os conhecimentos compartilhados e todos os momentos de convivência.

À equipe do LES/FZEA por todas as contribuições para execução desse trabalho.

Ao Serviço de informática da FZEA (equipe SCINFOR) por toda assistência conferida para realização deste trabalho, em especial ao técnico em informática Renan Rodrigo Vignato por seu empenho em configurar o computador utilizado nessa tese.

Ao Serviço de Pós-Graduação desta unidade sempre tão solícito.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de bolsa de doutorado (processo 2015/16781-7).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

A todos meus professores, desde o início da minha vida escolar até a pós graduação, por terem sido facilitadores do conhecimento neste mundo vasto de informações. Todos contribuíram para a realização deste trabalho, ninguém começa pelo complexo, a realização deste se inicia no básico.

Aos meus amigos Heloísa e Augusto, por todo o apoio, por todas as conversas enriquecedoras, por todas as risadas, momentos e piadas inesquecíveis.

À minha amiga Magali e à pequena Alice, por todas nossas conversas, incentivos, conselhos, momentos de descontração e contribuições para esse trabalho.

Aos meus amigos Lizandra e Eoghan, que mesmo milhares de quilômetros distantes, estiveram sempre presentes, me incentivaram e contribuíram para realização desse trabalho.

À minha amiga Samira, distante fisicamente, mas tão presente em minha vida, exemplo de garra. Obrigada por todas nossas conversas e incentivos.

À minha amiga Paula, tão generosa por escutar pacientemente minha rotina e sempre ajudar. Obrigada por tudo amiga.

Aos meus pais, Élide e Luiz, que foram meu porto seguro, meus incentivadores, meus exemplos de vida e fortaleza, devo tudo a vocês.

Ao meu namorado Keni, que não mediu esforços para que a execução deste trabalho fosse possível, sempre me apoiando de forma incondicional e confiando no meu trabalho. Agradeço por seu apoio profissional, mas principalmente pelo seu apoio emocional.

RESUMO

PINTO, C. N. **Otimização de parâmetros para modelos baseados no conceito de contribuição de grupos aplicado ao cálculo de viscosidade de misturas não ideais** ¹⁸² f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga, 2018.

Os modelos preditivos de viscosidade UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD são baseados na teoria da contribuição de grupos, ou seja, dependem da determinação dos parâmetros de interação de grupos para ter sua aplicação viabilizada. Este trabalho teve como objetivo criar um banco de dados diferenciado (com diversas funções orgânicas), para nova otimização dos parâmetros de interação para os modelos supracitados. O banco de dados e os modelos foram implementados em linguagem SQL e *Python*, respectivamente. Os parâmetros de interação de grupos obtidos para o modelo UNIFAC-VISCO apresentaram desvios médios relativos (DMR) inferiores a 4,27 e 6,88 % quando utilizados na predição de misturas de óleos essenciais e misturas reais de ésteres, respectivamente. Todavia, para predição de sistemas modelo de óleos vegetais, os parâmetros apresentaram DMR de 25,33 %. Para o modelo GC-UNIMOD os parâmetros obtidos apresentaram DMR de 3,41 e 4,64 % quando preditas misturas de óleos essenciais e misturas reais de ésteres, respectivamente. Os modelos estudados podem ser utilizados de forma satisfatória para predição de viscosidade de misturas de óleos essenciais, álcoois, ésteres e óleos vegetais, sendo os parâmetros globais do modelo GC-UNIMOD os mais versáteis e com boa capacidade preditiva. Uma Rede Neural Artificial (RNA) foi criada como alternativa para predição de viscosidade dos sistemas incluídos neste trabalho. A RNA apresentou *Mean Absolute Percentage Error* (MAPE) de 11,99 % para dados de teste, comprovando ser uma excelente alternativa para predição de viscosidades. Uma interface gráfica, disponibilizada via internet, foi desenvolvida a fim de disponibilizar as ferramentas desenvolvidas neste trabalho para a comunidade científica e também possibilitar predições com os parâmetros

de interação de grupos obtidos para os modelos estudados.

Palavras-chave: biodiesel, GC-UNIMOD, óleos vegetais, , óleos essenciais, UNIFAC-VISCO

ABSTRACT

PINTO, C. N. **Optimization of parameters for models based on the concept of group contribution applied to the calculation of viscosity of non-ideal mixtures.**

182 f. PhD Thesis - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga 2018.

The predictive models of viscosity UNIFAC-VISCO and GC-UNIMOD are based on the theory of group contribution, i.e., they depend on determining interaction parameters to enable its application. The objective of this work was to create a groundbreaking database (with several organic functions) for a new optimization of interaction parameters for aforementioned models. Database and models were implemented in SQL and Python, respectively. Group interaction parameters obtained for UNIFAC-VISCO showed average relative deviations (ARD) lower than 4.27 and 6.88 % when used to predict essential oils mixtures and real ester mixtures, respectively. However, to predict vegetable oil model systems, the parameters had ARD of 25.33 %. For GC-UNIMOD best fitting parameters showed ARDs lower than 3.41 and 4.64 % when predicting essential oils mixtures and real ester mixtures, respectively. UNIFAC-VISCO and GC-UNIMOD models can be satisfactorily used to predict viscosity of mixtures of essential oils, alcohols, esters and vegetable oils, with overall parameters of GC-UNIMOD model being the most versatile as well as with good predictive capacity. An ANN (artificial neural network) was created as an alternative for viscosity prediction of fatty systems. The network presented MAPE (Mean Absolute Percentage Error) of 11.99 % for test data, proving to be an excellent alternative for predicting viscosities. A graphical interface, available on internet, was developed to provide access to the scientific community to tools made and also enable predictions with the group interaction parameters obtained for the models studied.

Key-words: biodiesel, GC-UNIMOD, vegetable oils, essential oils, UNIFAC-VISCO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Extrator FMC (<i>Food Machine Corporation</i>).	31
Figura 2 – Estrutura química característica de triacilgliceróis.	33
Figura 3 – Conjunto de reações reversíveis específicas para produção do biodiesel.	37
Figura 4 – Processos para obtenção do biodiesel por transesterificação.	38
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura do banco de dados	57
Figura 6 – Banco de dados <i>viscosidades</i>	59
Figura 7 – Desvios relativos $\Delta\eta = \eta(exp) - \eta(calc)$ da viscosidade dinâmica experimental ($\eta(exp)$) da mistura 1-octanol + 1-nonanol a 25 °C ($\square$), 35 °C ($\circ$), 45 °C ($\triangle$), 55 °C ($\diamond$) e 65 °C ($\triangleright$) em relação aos valores calculados $\eta(calc)$ obtidos pela Regra de Kay modificada ponderada por fração molar em função da fração molar de 1-octanol.	80
Figura 8 – Desvios relativos $\Delta\eta = \eta(exp) - \eta(calc)$ da viscosidade dinâmica experimental ($\eta(exp)$) da mistura 1-hexanol + 1-dodecanol a 25 °C ($\square$), 35 °C ($\circ$), 45 °C ($\triangle$), 55 °C ($\diamond$) e 65 °C ($\triangleright$) em relação aos valores calculados $\eta(calc)$ obtidos pela Regra de Kay modificada ponderada por fração molar em função da fração molar de 1-hexanol.	81
Figura 9 – Desvios relativos $\Delta\rho = \rho(exp) - \rho(calc)$ da viscosidade dinâmica experimental ($\rho(exp)$) da mistura 1-undecanol + 1-dodecanol a 25 °C ($\square$), 35 °C ($\circ$), 45 °C ($\triangle$), 55 °C ($\diamond$) e 65 °C ($\triangleright$) em relação aos valores calculados $\rho(calc)$ obtidos pela Regra de Kay modificada ponderada por fração molar em função da fração molar de 1-undecanol.	81

Figura 10 – Desvios relativos $\Delta\rho = \rho(exp) - \rho(calc)$ da viscosidade dinâmica experimental ($\rho(exp)$) da mistura 1-hexanol + 1-dodecanol a 25 °C (□), 35 °C (○), 45 °C (△), 55 °C (◇) e 65 °C (▷) em relação aos valores calculados $\rho(calc)$ obtidos pela Regra de Kay modificada ponderada por fração molar em função da fração molar de 1-hexanol.	82
Figura 11 – Fluxograma da estratégia aplicada para otimização dos parâmetros de interação de grupos (N representa o número de iterações)	91
Figura 12 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 26 e (--) Tabela 27 para biodiesel de babassu em função da temperatura (°C)	116
Figura 13 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (--) Tabela 28, (--) Tabela 29, (--) Tabela 38 e (--) Tabela 11 para biodiesel de babassu em função da temperatura (°C)	117
Figura 14 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 26 e (--) Tabela 27 para biodiesel de soja em função da temperatura (°C)	117
Figura 15 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (--) Tabela 28, (--) Tabela 29, (--) Tabela 38 e (--) Tabela 11 para biodiesel de soja em função da temperatura (°C)	118
Figura 16 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (◆) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 26 e (--) Tabela 27 para biodiesel de girassol em função da temperatura (°C)	118
Figura 17 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (◆) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (--) Tabela 28, (--) Tabela 29, (--) Tabela 38 e (--) Tabela 11 para biodiesel de girassol em função da temperatura (°C)	119

Figura 18 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando	
UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 26 e (--) Tabela 27 para	
biodiesel de colza em função da temperatura (°C)	119

Figura 19 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando	
GC-UNIMOD com parâmetros (--) Tabela 28, (--) Tabela 29, (--)	
) Tabela 38 e (--) Tabela 11 para biodiesel de colza em função da	
temperatura (°C)	120

Figura 20 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (▲) e calculada utilizando	
UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 26 e (--) Tabela 27 para	
biodiesel de palma em função da temperatura (°C)	120

Figura 21 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (▲) e calculada utilizando	
GC-UNIMOD com parâmetros (--) Tabela 28, (--) Tabela 29, (--)	
Tabela 38 e (--) Tabela 11 para biodiesel de palma em função da	
temperatura (°C)	121

Figura 22 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando	
UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 30, (--) Tabela 31, (--)	
Tabela 34 e (--) Tabela 35 para o sistema Pelargônico+Cáprico+Laurico+Oléico	
em função temperatura (°C)	125

Figura 23 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando GC-UNIMOD	
com parâmetros (--) Tabela 32, (--) Tabela 33, (--) Tabela 36, (--) Tabela 37, (	
-) Tabela 38 e (--) Tabela 11 para o sistema Pelargônico+Cáprico+Laurico+Oléico	
em função temperatura (°C)	126

Figura 24 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando	
UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 30, (--) Tabela 31, (--)	
Tabela 34 e (--) Tabela 35 para o sistema Cáprico+Oléico+Tricaprilina	
em função temperatura (°C)	126

Figura 25 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (– –) Tabela 32, (– –) Tabela 33, (– –) Tabela 36, (– –) Tabela 37, (– –) Tabela 38 e (– –) Tabela 11 para o sistema Cáprico+Oléico+Tricaprilina em função temperatura ($^{\circ}C$) . 127

Figura 26 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 $^{\circ}C$; ● = 30 $^{\circ}C$; ▲ = 40 $^{\circ}C$ e ◆ = 60 $^{\circ}C$) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (– –) Tabela 30, (– –) Tabela 31, (– –) Tabela 34 e (– –) Tabela 35 para o sistema ácido palmítico + 2-butanol em função da fração molar de ácido palmítico 128

Figura 27 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 $^{\circ}C$; ● = 30 $^{\circ}C$; ▲ = 40 $^{\circ}C$ e ◆ = 60 $^{\circ}C$) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (– –) Tabela 32, (– –) Tabela 33, (– –) Tabela 36, (– –) Tabela 37, (– –) Tabela 38 e (– –) Tabela 11 para o sistema ácido palmítico + 2-butanol em função da fração molar de ácido palmítico . 129

Figura 28 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 $^{\circ}C$; ● = 30 $^{\circ}C$; ▲ = 40 $^{\circ}C$ e ◆ = 60 $^{\circ}C$) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (– –) Tabela 30, (– –) Tabela 31, (– –) Tabela 34 e (– –) Tabela 35 para o sistema ácido láurico + 2-butanol em função da fração molar de ácido láurico 130

Figura 29 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 $^{\circ}C$; ● = 30 $^{\circ}C$; ▲ = 40 $^{\circ}C$ e ◆ = 60 $^{\circ}C$) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (– –) Tabela 32, (– –) Tabela 33, (– –) Tabela 36, (– –) Tabela 37, (– –) Tabela 38 e (– –) Tabela 11 para o sistema ácido láurico + 2-butanol em função da fração molar de ácido láurico . . . 131

Figura 30 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 °C; ● = 30 °C; ▲ = 40 °C e ◆ = 60 °C) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (– –) Tabela 30, (– –) Tabela 31, (– –) Tabela 34 e (– –) Tabela 35 para o sistema ácido esteárico + 2-butanol em função da fração molar de ácido esteárico	132
Figura 31 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 °C; ● = 30 °C; ▲ = 40 °C e ◆ = 60 °C) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (– –) Tabela 32, (– –) Tabela 33, (– –) Tabela 36, (– –) Tabela 37, (– –) Tabela 38 e (– –) Tabela 11 para o sistema ácido esteárico + 2-butanol em função da fração molar de ácido esteárico	133
Figura 32 – <i>Layout</i> da página para cálculo da fração mássica ou fração molar.	140
Figura 33 – <i>Layout</i> da página para Predição.	141
Figura 34 – Arquitetura de uma rede DNN	142
Figura 35 – Valores preditos pela RNA desenvolvida(<i>Output</i>) versus valores experimentais de viscosidade(<i>target</i>) utilizados no treinamento	144
Figura 36 – Valores preditos pela RNA desenvolvida(<i>Output</i>) versus valores experimentais de viscosidade(<i>target</i>) utilizados na validação	144
Figura 37 – Valores preditos pela RNA desenvolvida(<i>Output</i>) versus valores experimentais de viscosidade(<i>target</i>) utilizados no teste	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais aplicações dos componentes dos óleos vegetais.	33
Tabela 2 – Teores médios de óleo em algumas matérias-primas.	34
Tabela 3 – Resultados quantitativos da revisão sistemática de literatura	54
Tabela 4 – Descrição química dos álcoois utilizados nesse trabalho	55
Tabela 5 – Divisão de grupos para os componentes puros Ácidos Graxos e Tri- cílglícerois	61
Tabela 6 – Divisão de grupos para componentes possivelmente encontrados nas misturas de óleos essenciais e solventes utilizados nas misturas de óleos essenciais e vegetais	62
Tabela 7 – Divisão de grupos para componentes puros ésteres	63
Tabela 8 – Parâmetros de interação de grupos de Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994) para o modelo UNIFAC-VISCO.	69
Tabela 9 – Parâmetros de interação de grupos de Živković et al. (2010) para o modelo UNIFAC-VISCO.	69
Tabela 10 – Parâmetros de interação de grupos de Larsen, Rasmussen e Fredens- lund (1987) para o modelo GC-UNIMOD.	69
Tabela 11 – Parâmetros de interação de grupos de Magnussen, Rasmussen e Fre- denslund (1981) para o modelo GC-UNIMOD.	70
Tabela 12 – Comparação entre dados experimentais e os valores de densidade (ρ) e viscosidade (η) da literatura para os componentes puros a 101,8 kPa*. 74	
Tabela 13 – DMR por grupo de misturas a (25 - 65) °C usando os parâmetros de interação formados por CH ₂ , CH ₃ e OH disponíveis na literatura.	84
Tabela 14 – Coeficientes da equação de linearização da viscosidade cinemática de ácidos graxos em função da temperatura.	85

Tabela 15 – Coeficientes da equação de linearização da viscosidade cinemática de triacilgliceróis em função da temperatura.	86
Tabela 16 – Coeficientes da equação de linearização da viscosidade cinemática de solventes em função da temperatura.	86
Tabela 17 – Relação da classificação dos registros contidos no Banco de Dados. .	88
Tabela 18 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para álcoois graxos (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).	93
Tabela 19 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para álcoois graxos (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5).	93
Tabela 20 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para álcoois graxos (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).	93
Tabela 21 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para álcoois graxos (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5).	94
Tabela 22 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para óleos essenciais (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).	96
Tabela 23 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para óleos essenciais (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5).	96
Tabela 24 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para óleos essenciais (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).	97
Tabela 25 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para óleos essenciais (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5).	97
Tabela 26 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para ésteres (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).	98
Tabela 27 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para ésteres (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5).	99
Tabela 28 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para ésteres (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).	99

Tabela 29 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para	
ésteres (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5)).	99
Tabela 30 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para	
óleos vegetais (CH ₂ CHCH ₂) (1ªConfig.: FO = Eq. 4.4)).	101
Tabela 31 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para	
óleos vegetais (CH ₂ CHCH ₂) (2ªConfig.: FO = Eq. 4.5)).	101
Tabela 32 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para	
óleos vegetais (CH ₂ CHCH ₂) (1ªConfig.: FO = Eq. 4.4)).	102
Tabela 33 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para	
óleos vegetais (CH ₂ CHCH ₂) (2ªConfig.: FO = Eq. 4.5)).	102
Tabela 34 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para	
óleos vegetais (clássica) (1ªConfig.: FO = Eq. 4.4)).	104
Tabela 35 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para	
óleos vegetais (clássica) (2ªConfig.: FO = Eq. 4.5)).	104
Tabela 36 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para	
óleos vegetais (clássica) (1ªConfig.: FO = Eq. 4.4)).	105
Tabela 37 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para	
óleos vegetais (clássica) (2ªConfig.: FO = Eq. 4.5)).	105
Tabela 38 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD (1ªConfiguração:	
FO = Equação 4.4)).	107
Tabela 39 – Resumo dos valores de DMR para as duas configuração aplicadas na	
otimização dos dois modelos estudados.	108
Tabela 40 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para álcoois	110
Tabela 41 – Resultados predição GC-UNIMOD para álcoois	111
Tabela 42 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema modelo de laranja	111
Tabela 43 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema modelo de limão	112
Tabela 44 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema real de laranja	112
Tabela 45 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de laranja	113

Tabela 46 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de limão . . .	113
Tabela 47 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema real de laranja	114
Tabela 48 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para biodiesel	115
Tabela 49 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de biodiesel .	116
Tabela 50 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema modelo de óleos	
vegetais publicado por Rabelo et al. (2000)	122
Tabela 51 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema modelo de óleos	
vegetais publicado por Ayranci e Akgul (2003)	122
Tabela 52 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de óleos ve-	
getais publicado por Rabelo et al. (2000)	123
Tabela 53 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de óleos ve-	
getais publicado por Ayranci e Akgul (2003)	124
Tabela 54 – Resultados (DMR) de predição considerando Residual = 0 e Residual	
≠ 0 para os modelos UNIFAC-VISCO E GC-UNIMOD.	134
Tabela 55 – Resumo dos resultados obtidos na RNA	145
Tabela 56 – Dados experimentais Álcoois Graxos a 101,8 kPa*.	162
Tabela 57 – Resultados do conjunto de dados de teste da RNA desenvolvida. . . .	169

SIGLAS

- DMR - Desvio Médio Relativo
- ELL - Equilíbrio Líquido-Líquido
- FAME - *fatty acid methyl esters*
- GC-UNIMOD - *Group-Contribution Thermodynamics-Viscosity Model*
- LES - Laboratório de Engenharia de Separações
- MAPE - *Mean Absolute Percentage Error*
- NIST - *National Institute of Standards and Technology*
- RNA - Rede Neural Artificial
- UNIFAC - *Universal quasichemical Functional-group Activity Coefficients*

SÍMBOLOS

M - Massa molar da mistura ($g \cdot mol^{-1}$)

M_i - Massa molar do componente i puro ($g \cdot mol^{-1}$)

x_i - Fração molar do componente i

Δ^*G^E - Energia de Gibbs livre molar em excesso de ativação para o fluido ($J \cdot mol^{-1}$)

Δ^*G^{EC} - Parcela combinatorial da energia de Gibbs livre molar em excesso ($J \cdot mol^{-1}$)

Δ^*G^{ER} - Parcela residual da energia de Gibbs livre molar em excesso ($J \cdot mol^{-1}$)

z - Número de coordenação

q_i - Área superficial de van der Waals para o componente i

r_i - Volume de van der Waals para o componente i

$n_k^{(i)}$ - Número de grupos k no componente i

R_k - Parâmetro de volume do grupo k

Q_k - Parâmetro de área superficial do grupo k

X_m - Fração mássica do grupo m

ν - Viscosidade cinemática da mistura ($mm^2 \cdot s^{-1}$)

ν_i - Viscosidade cinemática do componente i ($mm^2 \cdot s^{-1}$)

η - Viscosidade dinâmica ($Pa \cdot s$)

ρ - Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)

γ_i^* - Coeficiente de atividade do componente

ϕ_i - Fração do volume molecular do componente i

θ_i - Fração da área molecular do componente i

α - Parâmetro de interação entre grupos (K)

Ψ - Parâmetro de interação entre grupos dependente da temperatura

SUMÁRIO

Agradecimentos	3
Resumo	5
Abstract	7
Lista de ilustrações	8
Lista de tabelas	13
Siglas	17
Símbolos	19
Sumário	20
1 INTRODUÇÃO	25
2 REVISÃO	27
2.1 Óleos essenciais	27
2.1.1 Definição	27
2.1.2 Composição	28
2.1.3 Métodos de extração	29
2.1.4 Aplicação dos óleos essenciais	31
2.2 Óleos vegetais	32
2.2.1 Composição	32
2.2.2 Obtenção de óleos comestíveis	33
2.2.3 Biodiesel	36
2.3 Viscosidade	39

2.4	Modelos para determinação de viscosidade de misturas	40
2.4.1	UNIFAC-VISCO	42
2.4.2	GC-UNIMOD	45
2.5	Estudos prévios dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD	46
2.6	Inovação em modelagem de processos em alimentos	48
3	OBJETIVO	51
4	MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1	Formação do banco de dados	53
4.1.1	Revisão sistemática da Literatura	53
4.1.2	Aquisição de propriedades físicas de misturas modelo de álcoois graxos	54
4.1.3	Aquisição de dados de viscosidade de misturas binárias utilizando a	
	base de dados NIST (<i>National Institute of Standards and Technology</i>)	56
4.2	Composição do Banco de dados	57
4.2.1	Divisão de grupos funcionais	59
4.2.2	Cálculo dos parâmetros de Área e Volume para o grupo proposto	64
4.2.3	Cálculo da incerteza propagada	64
4.2.4	Linearização da viscosidade	65
4.3	Implementação dos modelos	65
4.4	Rotina de otimização	66
4.4.1	Análise dos possíveis valores dos parâmetros de interação	67
4.5	Estimativa de densidade e viscosidade de álcoois graxos	68
4.6	Predição da viscosidade de sistemas modelo de álcoois graxos	69
4.7	Predição da viscosidade de sistemas modelo e sistemas reais	70
5	RESULTADOS	73
5.1	Álcoois Graxos	73
5.1.1	Dados experimentais dos Componentes Puros	73
5.1.2	Dados experimentais das Misturas	78

5.1.3	Estimativa de viscosidade	79
5.1.4	Predição de viscosidade	82
5.2	Coeficientes de linearização da viscosidade	85
5.3	Composição total do Banco de dados	87
5.4	Otimização de dados	90
5.5	Parâmetros de interação de grupos dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD	92
5.5.1	Álcoois Graxos	92
5.5.2	Óleos essenciais	94
5.5.3	Ésteres	98
5.5.4	Óleos vegetais	99
5.5.4.1	Otimização com o grupo CH_2CHCH_2	100
5.5.4.2	Otimização com distribuição clássica de grupos funcionais	103
5.5.5	Parâmetros de interação globais	106
5.6	Resumo e análise da otimização dos parâmetros de interação de grupos para os modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD	108
5.7	Avaliação da capacidade preditiva dos parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD	109
5.7.1	Álcoois Graxos	109
5.7.2	Óleos essenciais	111
5.7.3	Ésteres	115
5.7.4	Óleos vegetais	122
5.8	Avaliação da contribuição da parte residual dos modelos GC-UNIMOD e UNIFAC-VISCO	134
5.9	Interface web	139
5.10	Rede Neural Artificial	142
6	CONCLUSÕES	147

REFERÊNCIAS	149
A APÊNDICE	161
A.1 Dados experimentais Álcoois Graxos	162
A.2 Resultados de teste da RNA	169

1 INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais são misturas complexas, formadas por componentes voláteis (como compostos oxigenados e terpenos) e não voláteis (como ceras e pigmentos). Estes óleos possuem vasta gama de aplicação: alimentos, cosméticos, medicamentos, entre outras. Os compostos terpênicos produzem aromas desagradáveis quando expostos a luz e calor, sendo necessária a remoção desses compostos para preservação das características aromáticas desejadas dos óleos essenciais; este processo é denominado desterpenação. Por outro lado, o teor de compostos oxigenados nos óleos essenciais se tornou um fator determinante para fixação de preço do produto final, visto que os compostos oxigenados são responsáveis pelas características de aroma e sabor dos óleos. O rendimento da extração desses óleos é baixo, o que torna o processo de extração por vezes demorado e trabalhoso.

O Brasil é o segundo maior produtor de soja e quarto exportador de óleo de soja do mundo, além de possuir grande concentração de produção de sementes oleaginosas. Os óleos vegetais são compostos basicamente por triacilgliceróis e tem extrema importância na nutrição humana, pois permitem a absorção de vitaminas lipossolúveis e são precursores de hormônios. O processo de refino dos óleos vegetais tem como uma de suas etapas a desacidificação, que consiste na retirada de ácidos graxos livres. A desacidificação por extração líquido-líquido com solventes alcoólicos vem ganhando visibilidade, pois proporciona condições amenas de processo e qualidade do produto final.

O biodiesel é obtido a partir das misturas de ésteres provenientes do processo de transesterificação dos óleos vegetais com álcoois. Há incentivos governamentais para produção de fonte de energia limpa e renovável como o biodiesel. Em 2019, será atingida a meta de adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel fornecido ao consumidor final.

A viscosidade é uma propriedade de transporte cuja a determinação em óleos essenciais, vegetais e biodiesel é mandatória para projetos de equipamentos, no controle das operações unitárias envolvidas na obtenção destes produtos e na determinação da efici-

ência dos processos. O conjunto de variáveis envolvidas nos processos de aplicação dos óleos é vasto, podendo existir variações de temperatura e composição. É inviável, temporal e economicamente, que todas as condições de processo sejam medidas em laboratório, sendo assim surge a necessidade da aplicação de modelos preditivos de viscosidade.

Os modelos preditivos de viscosidade UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD vem sendo estudados há alguns anos pelo LES/FZEA. Ambos apresentam deficiência de predição de viscosidades de óleos vegetais e óleos essenciais. Essa deficiência pode ser atribuída à baixa diversidade do banco de dados utilizado para otimização dos parâmetros dos modelos supracitados. Assim, torna-se necessário a elaboração de um banco de dados abrangente, compostos por misturas modelos de sistemas de óleos essenciais, óleos vegetais e biodiesel, para que os parâmetros possam atribuir aos modelos maior capacidade preditiva. De forma complementar, para suprir e também comparar os resultados com os modelos físicos, foi utilizada uma Rede Neural Artificial para prever as viscosidades dos sistemas estudados.

A obtenção de parâmetros de interação de grupos para os modelos GC-UNIMOD e UNIFAC-VISCO apresenta alto grau de complexidade matemática e, por vezes, elevado tempo de processamento. Encontrar grupos de parâmetros específicos para cada conjunto de dados estudados, ou ainda, parâmetros globais de interação de grupos representa um avanço na predição de viscosidade de misturas não ideais de interesse para a indústria. Esses parâmetros e a ferramenta de predição de viscosidades foram disponibilizados, via internet, para que os interessados possam, de forma simples, obter os valores de viscosidade do sistema de interesse.

2 REVISÃO

2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

2.1.1 DEFINIÇÃO

Os óleos essenciais são produtos de origem vegetal, obtidos a partir de folhas, brotos, sementes, flores, galhos, cascas, ervas, madeira, frutas e raízes (BURT, 2004), e podem ser definidos de acordo com o método de obtenção, aparência ou composição.

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) são considerados óleos essenciais produtos de origem vegetal com característica volátil obtidos por processos físicos, como destilação por arraste com vapor de água, destilação a pressão reduzida ou outro método adequado (BRASIL, 2007). Quando considerada a composição, Arce et al. (2005) descrevem os óleos essenciais como sendo constituídos basicamente por hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados (denominados componentes voláteis), bem como por pigmentos e ceras (denominados componentes não voláteis). Considerando a aparência, Koshima et al. (2012) descrevem os óleos essenciais como misturas líquidas que apresentam aparência oleosa, possuem alta volatilidade e características aromáticas.

Os óleos essenciais são subprodutos do metabolismo secundário das plantas (CAMARGO, 2008) e possuem efeitos biológicos de proteção (BORSATTI, 2012) e polinização.

É importante pontuar que os óleos essenciais diferem dos óleos vegetais ou óleos fixos devido à volatilidade e composição. A nomenclatura essencial faz referência à característica de volatilidade, pois são matrizes complexas de baixo peso molecular (NAKATSU et al., 2000), que proporcionam o aroma intenso do óleo (CARNEIRO; CITO; PESSOA, 2010).

A localização do óleo essencial na planta difere de vegetal para vegetal. É importante ressaltar que o rendimento de extração de óleos essenciais é baixo. Por exemplo, para

obter 1 kg de óleo essencial de camomila são necessários 5.000 kg de flores de camomila. De forma semelhante, para obtenção de 1 kg de óleo essencial de gengibre são necessários 3.000 kg de raiz de gengibre (SERAFINI et al., 2002).

2.1.2 COMPOSIÇÃO

Os óleos essenciais são compostos basicamente por pigmentos, ceras, hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados. Sendo assim, os óleos essenciais apresentam uma fração não volátil (pigmentos e ceras) e uma fração volátil (terpenos e compostos oxigenados) (CHÁFER et al., 2005). Os terpenos são obtidos da fusão de duas ou mais moléculas de isopreno (C_5H_8)_n e os compostos oxigenados são aldeídos, ésteres, cetonas ou alcóois (ARCE et al., 2005; MUKHOPADHYAY, 2000b).

Os compostos oxigenados são os responsáveis por características de aroma e sabor. Já os terpenos, quando submetidos ao calor, expostos à luz ou ao oxigênio, produzem aromas desagradáveis (CHÁFER et al., 2005). Consequentemente, a concentração de compostos oxigenados tornou-se o principal parâmetro para determinação de preço dos óleos essenciais (ARCE et al., 2005). De acordo com Bizzo, Hovell e Rezende (2009), em 2008 os óleos essenciais ricos em compostos oxigenados, como o óleo de pau rosa, eram vendidos a preços 25 a 50 vezes maiores que o valor comercial dos óleos ricos em terpenos, como o óleo de laranja.

Para melhorar a estabilidade do óleo essencial, aumentar sua solubilidade, diminuir os custos de transporte e aumentar o valor agregado ao produto, os componentes terpênicos são removidos pelo processo denominado desterpenação (CHÁFER et al., 2005). A desterpenação por processos que apliquem calor (como a destilação) são desaconselhados para óleos essenciais devido à produção de aromas desagradáveis (FRANCISCO et al., 2010). Assim, a extração líquido-líquido (ELL) surge como alternativa devido às suas condições brandas de processo, temperatura ambiente e pressão atmosférica, contribuindo assim, para conservação das características desejadas dos óleos essenciais.

A extração líquido-líquido para óleos essenciais baseia-se na diferença de solubilidade

dos constituintes das misturas, terpenos e compostos oxigenados, em um determinado solvente (CHIYODA et al., 2011). A ELL pode ser utilizada para sistemas que não podem ser separados por destilação, devido às altas temperaturas empregadas ou quando a diferença de volatilidade dos componentes é pequena (PRATT, 1953), tornando-se ideal para a desterpenação de óleos essenciais. A determinação do solvente a ser utilizado é uma etapa extremamente importante do processo, pois a mistura deve ser parcialmente miscível no solvente e parte dos componentes deve apresentar maior solubilidade que os demais (PRATT, 1953). Para que o óleo essencial seja aplicado em produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos é preciso que o solvente empregado não seja tóxico, sendo priorizado o etanol ou a água (CHÁFER et al., 2005).

2.1.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

Os óleos essenciais podem ser extraídos a partir da matéria vegetal empregando-se diferentes métodos como, por exemplo, *enfleurage*, destilação direta com vapor d'água, hidrodestilação, gases supercríticos e prensagem a frio (SANTOS et al., 2004).

A hidrodestilação é uma das metodologias mais conhecidas para extração de óleos essenciais devido à sua facilidade de operação. Na hidrodestilação, o material vegetal previamente preparado (desintegrado, espessura reduzida ou triturado) é colocado em contato direto com a água em ebulição (aproximadamente 100 °C) em uma dorna. No topo da dorna, a mistura de óleo essencial mais vapor d'água é recolhida, passando por um condensador para posterior separação da fase oleosa da fase aquosa por decantação (KOKETSU; GONCALVES, 1991). A água possui a vantagem de ser imiscível com a maioria dos terpenos constituintes dos óleos essenciais, facilitando assim a separação por decantação (ASBAHANI et al., 2015). Devido à simplicidade de equipamentos e baixo custo esse método é amplamente aplicado, embora existam algumas desvantagens como baixo rendimento, tempo prolongado de extração (até 24 h para pétalas de rosas) e degradação ou modificação química dos componentes (ILLÉS et al., 2000; GHASEMI et al., 2007; ASBAHANI et al., 2015).

A extração supercrítica aparece como uma alternativa a processos de extração tradicionais, como a destilação por vapor ou extração por solvente (REVERCHON, 1997). A extração com fluidos supercríticos é utilizada por apresentar características ideais para a indústria de alimentos, empregando-se, por exemplo, o dióxido de carbono como fluido, devido a suas características: temperatura crítica 31,2 °C; pressão crítica 73,8 bar; atóxico e não inflamável (MANGOLD, 1982). Estudos conduzidos por Platin et al. (1994) demonstraram ser possível realizar a desterpenação de óleo essencial de hortelã utilizando extração supercrítica com dióxido de carbono, sendo que os monoterpenos ficaram concentrados na fase rica em dióxido de carbono. No entanto, de acordo com Heinke e Santos (2009), na extração de óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) houve uma menor extração dos componentes oxigenados do material vegetal quando comparada com métodos convencionais como hidrodestilação. Recentemente, Dogenski, Ferreira e Oliveira (2016) estudaram a extração de óleo essencial e oleoresina de *Eucalyptus citriodora*, demonstrando que extratos de melhor qualidade e maior concentração de compostos oxigenados são obtidos em condições próximas às condições críticas do dióxido de carbono quando comparados com aos métodos de extração por hidrodestilação e destilação a vapor. Embora promissora, a extração por fluidos supercríticos ainda precisa de mais estudos, buscando as condições ideais de processo, além de ter como desvantagem ter elevado custo de operação.

A extração por prensagem a frio é exclusivamente utilizada para obtenção de óleo essencial de *citrus*, pois seus componentes são sensíveis ao calor, podendo ser degradados termicamente (FAO, 2005). Existem três diferentes processos de extração por prensagem a frio para frutas cítricas: obtenção do óleo da casca após extração do suco; obtenção do óleo essencial da casca por abrasão ou obtenção simultânea do óleo da casca e suco (MEHL et al., 2014). No Brasil, todas as plantas processadoras de *citrus* utilizam o método de extração simultânea do óleo essencial e do suco, realizado por extratores FMC (*Food Machine Corporation*). Esses extratores permitem em uma única etapa obter o suco e o óleo essencial sem contato entre eles. Como pode ser observado na Figura 1, a laranja

é posicionada automaticamente no copo inferior do equipamento, o copo superior move-se verticalmente pressionando a fruta contra uma lâmina circular localizada na base. O bagaço é direcionado para dentro de um tubo perfurado e o suco é recolhido ao seu redor. O óleo essencial é extraído pela aspersão de água ao redor da fruta, que no momento da compressão tem seus bolsões rompidos formando uma emulsão, saindo em uma corrente separada. Etapas de filtração e centrifugação posterior à extração tornam-se necessárias para obtenção do óleo essencial puro (JBT FOOD TECH, 2008).

Figura 1 – Extrator FMC (*Food Machine Corporation*).

Fonte: Adaptado de Luzzysa (2018)

2.1.4 APLICAÇÃO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

Estes óleos possuem vasta gama de aplicações nas indústrias farmacêutica (anti-inflamatórios, expectorantes) (SAAD; MULLER; LOBSTEIN, 2013), cosmética (aroma) e alimentícia (nutracêuticos, antibacterianos, aroma) (BURT, 2004).

O estudo conduzido por Melo et al. (2003) comprovou a atividade antioxidante do óleo essencial de coentro. A Embrapa, em parceria com a empresa Maionese d'casa, utilizou o óleo essencial de orégano em substituição a aditivos a fim de aumentar a vida

de prateleira da maionese caseira (BASTOS, 2015). A pesquisa comprovou a atividade antimicrobiana do óleo, estendendo a vida de prateleira do produto em 22 dias.

A Duas Rodas (2016), empresa processadora de aromas, tem várias linhas de produtos que utilizam óleos essenciais em sua formulação. Em destaque aparece a linha Na/ess, que promete uma redução de 25 % do sódio mantendo o mesmo sabor.

Na área de nutrição animal, os óleos essenciais vêm sendo testados para diversas funções. Silva et al. (2011) utilizaram óleo essencial de aroeira-vermelha em substituição a antibióticos e anticoccidianos em frangos de corte. Neste trabalho, pode-se concluir que o resultado foi positivo, pois não houve diferença de desempenho das aves, bem como nas características morfológicas intestinais.

Recentemente, uma pesquisa realizada pela PUC (Pontifícia Universidade Católica) de Minas Gerais e a Funed (Fundação Ezequiel Dias) comprovou o efeito larvicida dos óleos essenciais de cravo e orégano para larvas do mosquito *Aedes aegypti* (Portal Brasil, 2016).

2.2 ÓLEOS VEGETAIS

2.2.1 COMPOSIÇÃO

Os óleos vegetais tem papel importante na nutrição humana, pois são fontes de energia e viabilizam a absorção de vitaminas lipossolúveis (DÍAZ-TOVAR; GANI; SARUP, 2011). Esses óleos são constituídos majoritariamente por ácidos graxos (AG) esterificados ao glicerol (SCRIMGEOUR, 2005), denominados triacilgleróis (TAG) (Figura 2). Os ácidos graxos são cadeias carbônicas terminadas com o grupo carboxila (-COOH) e podem ocorrer na forma saturada (apenas ligações simples entre os átomos de carbono) e insaturada (uma ou mais ligações duplas entre os átomos de carbono) (MUKHOPADHYAY, 2000a).

Embora constituídos principalmente por triacilgliceróis (aproximadamente 95%), os óleos vegetais também possuem em menor quantidade monoacilglicéreis, diacilgliceróis, fosfolipídios, esteróis, tocoferóis, carotenóides e clorofilas (GUNSTONE, 2005). Na Ta-

Figura 2 – Estrutura química característica de triacilgliceróis.

Fonte: Adaptado de Sahoo e Das (2009)

bela 1 estão descritas algumas das principais aplicações dos constituintes dos óleos vegetais.

Tabela 1 – Principais aplicações dos componentes dos óleos vegetais.

Componente	Aplicação
Triacilgliceróis	Principal constituinte dos óleos vegetais
Diacilgliceróis	Tratamento da obesidade
Monoacilgliceróis	Emulsificante
Tocoferóis	Principal constituinte da vitamina E
Fosfolipídios	Emulsificante e lubrificante
Carotenóides	Antioxidante e corante natural

Fonte: Adaptado de Díaz-Tovar, Gani e Sarup (2011)

2.2.2 OBTENÇÃO DE ÓLEOS COMESTÍVEIS

Existem dezenas de culturas (tais como: babaçu, girassol, canola, amendoim, soja) das quais sementes oleaginosas podem ser extraídas para obtenção de óleos vegetais.

Desde a extração (obtenção do óleo bruto) até a obtenção do óleo comestível, algumas operações unitárias de transferência de calor, separação de fases, filtração, dentre outras, estão envolvidas na obtenção do produto final (DÍAZ-TOVAR; GANI; SARUP, 2011).

Antes de proceder a extração, etapas de limpeza, remoção de casca, redução de tamanho e, por vezes, cozimento e expansão devem ser realizadas para maximizar a

extração de óleo do grão. De acordo com Wakelyn e Wan (2006) podem ser empregados quatro processos para extração:

1. Prensagem hidráulica;
2. Prensagem por rosca ou expeller;
3. Pré prensagem seguida de extração por solvente;
4. Extração direta por solvente

Em geral, se o grão apresentar teor de óleo maior que 30 % operações de prensagem são recomendadas (JOHNSON, 2002). Na Tabela 2 estão listadas algumas oleaginosas e seus respectivos teores médios de óleo.

Tabela 2 – Teores médios de óleo em algumas matérias-primas.

Matéria-prima	Teor de óleo (%)
Pinhão Manso	40
Girassol	42
Amendoim	39
Canola	38
Palma	20
Soja	18
Algodão	15
Babaçu	6

Fonte: Adaptado de STCP (2006)

O processo de refino de óleos vegetais é comumente aplicado nas indústrias químicas e de alimentos para retirada de componentes que possam afetar as características tecnológicas, a qualidade do óleo e preservar os componentes desejados no produto. Isto porque após a extração os óleos possuem ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, fosfolipídios, pigmentos, tocoferóis, vitaminas e fragmentos de proteína além de triacilgliceróis (O BRIEN, 2003).

Existem dois tipos de refino, o físico e o químico, que podem ser aplicados às matérias vegetais considerando o teor de fosfolipídios e ácidos graxos livre presente nelas. Se o teor de fosfolipídios for maior que 5 ppm, deve ser procedido o refino químico para evitar a fixação de pigmentos, como no caso do algodão (O BRIEN, 2003; JOHNSON, 2002).

Óleos crus advindos de palmiste e coco, por exemplo, por apresentarem baixo teor de fosfolipídios, são normalmente processados utilizando refino físico (O BRIEN, 2003). O refino químico não é recomendado para óleos com altas concentrações de ácidos graxos livre, como óleo de palma, em virtude das perdas de rendimento por saponificação e emulsificação (GONÇALVES et al., 2016).

O refino de óleos vegetais consiste em uma série de etapas, degomagem, desacidificação, branqueamento, deceragem e desodorização, que envolvem diversas operações unitárias. É fundamental determinar qual tipo de refino proceder para garantir a qualidade do produto final, o óleo comestível.

A etapa de desacidificação (mais importante do refino) é responsável pela remoção de ácidos graxos livres (AGL). Os ácidos graxos livres são substâncias que afetam de forma negativa a estabilidade oxidativa do óleo e tendem a formar espuma durante o processo de fritura (GUPTA, 2005). Essa etapa constitui a principal diferença entre os dois tipos de refino: enquanto no refino físico é realizada por destilação em conjunto com a desodorização, no refino químico é realizada por tratamento com álcalis.

Tanto a desterpenação de óleos essenciais como a desacidificação de óleos vegetais podem ser realizadas pelo processo denominado extração líquido-líquido (ELL). De acordo com Rodrigues e Gonçalves (2016), a ELL baseia-se no princípio da transferência de massa e consiste na separação de um ou mais constituintes (soluto) de uma solução líquida (denominada alimentação) por meio do contato com um outro líquido (denominado solvente). As correntes de alimentação e de solvente devem permanecer em contato para promover a extração, as mesmas devem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Nesse processo são obtidas duas correntes líquidas, comumente chamadas de extrato, rica em solvente e soluto, e refinado, pobre em soluto (TREYBAL, 1981). Estudos promissores vem sendo realizados para desterpenação de óleos essenciais e desacidificação de óleos vegetais utilizando solventes alcoólicos (CAPELLINI et al., 2015; GONÇALVES et al., 2015; GONÇALVES et al., 2014; OLIVEIRA; GARAVAZO; RODRIGUES, 2012). O conhecimento das propriedades de transporte dos sistemas formados durante a extração

é essencial para o planejamento, projeto e otimização dos equipamentos envolvidos no processo.

2.2.3 BIODIESEL

Os óleos vegetais vêm sendo amplamente estudados ao longo das últimas décadas para o uso como combustível alternativo em motores a diesel (biodiesel), com apelo ambiental e econômico (SHAY, 1993), além de serem matéria-prima fundamental para a produção de diversos produtos alimentícios (GRANERO et al., 2014).

Os óleos vegetais precisam passar por processos de redução de viscosidade, pois a fim de serem utilizados diretamente em motores. Viscosidade elevada do combustível não é uma propriedade desejada para motores, pois proporciona baixa atomização e combustão incompleta, podendo danificá-lo (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987). A transesterificação (Figura 3), reação entre o óleo e um álcool (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2007), permite a diminuição da viscosidade dos óleos e gorduras dando origem ao biodiesel (BELTRAO; OLIVEIRA, 2008; BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2007). Este combustível aparece como alternativa a combustíveis derivados do petróleo com as vantagens de ser renovável e durante a queima emitir menos gases contribuintes para efeito estufa (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2007).

Figura 3 – Conjunto de reações reversíveis específicas para produção do biodiesel.

Fonte: Adaptado de Yusoff, Xu e Guo (2014)

A reação de transesterificação origina ésteres, em geral metílicos ou etílicos, dependendo do tipo de álcool empregado na reação, metanol ou etanol, respectivamente (Figura 4). O metanol, embora amplamente utilizado nas reações de transesterificação devido ao seu baixo custo (GERPEN; KNOTHE, 2005) e facilidade de operação (YUSOFF; XU; GUO, 2014), possui a desvantagem de ser altamente tóxico (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2007). Assim, o etanol surge com apelo seguro, renovável e com “selo verde” para o processo de produção de biodiesel, embora seu processo de obtenção seja mais caro que o do metanol (YUSOFF; XU; GUO, 2014). No Brasil, por razões econômicas e de produção, o etanol é o álcool mais utilizado (GERPEN; KNOTHE, 2005). É importante pontuar que, devido à cadeia carbônica do etanol ser maior que a do metanol, os ésteres etílicos tem maior viscosidade que os ésteres metílicos (KNOTHE, 2005).

Figura 4 – Processos para obtenção do biodiesel por transesterificação.

Fonte: Adaptado de Oliveira e Ramalho (2006)

A quantidade de ésteres, metílicos ou etílicos, formados durante o processo de transesterificação pode ser utilizado como uma variável de controle da produção industrial de biodiesel. A diferença de viscosidade entre os triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos de origem e seus ésteres derivados vem sendo aplicada para determinar o teor de ésteres formados em processos de transesterificação industrial (FILIPPIS et al., 1995).

Usualmente, o biodiesel é adicionado ao diesel, formando misturas. A viscosidade dessas misturas também vem sendo estudada, dada a importância desse parâmetro para o funcionamento dos motores a diesel. Estudo realizado por Tat e Gerpen (1999), comprovou que há um aumento da viscosidade da mistura, quando adicionado 20 % de biodiesel ao diesel, porém a mistura segue o mesmo comportamento de temperatura que o diesel puro.

Em 2005, a Lei 11.097 (BRASIL, 2005) instituía o limite inicial de 2 % de adição de

biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final aumentando de forma gradual até 5 %. Recentemente, uma nova lei (BRASIL, 2016) foi elaborada instituindo um plano de incremento da adição de biodiesel ao óleo diesel que tem o seguinte cronograma:

- Adição de 8 % de biodiesel ao óleo diesel até 2017;
- Adição de 9 % de biodiesel ao óleo diesel até 2018;
- Adição de 10 % de biodiesel ao óleo diesel até 2019.

Ainda essa mesma lei determina que após 36 meses de testes, é autorizada a adição de 15 % de biodiesel ao óleo diesel.

2.3 VISCOSIDADE

Líquidos e gases são nomeados fluidos por assumirem comportamento mecânico semelhante. Fluidos são caracterizados por não apresentarem forma própria, ou seja, assumem a forma do recipiente que estão contidos. (RABI, 1999).

Os fluidos alimentícios podem ser classificados em Newtonianos e não-Newtonianos. Os fluidos Newtonianos apresentam relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, em que a constante de proporcionalidade é denominada viscosidade (ROMERO; DITCHFIELD, 2016). A viscosidade também pode ser definida como a resistência interna dos fluidos ao escoamento (FELLOWS, 2006). Água, óleos e leite são exemplos de fluidos Newtonianos e suas viscosidades são influenciadas pela composição e temperatura (ROMERO; DITCHFIELD, 2016).

Embora de rotina simples, a determinação experimental da viscosidade é complexa do ponto de vista físico. Os viscosímetros são um dos equipamentos utilizados para determinação da viscosidade, os quais diferem entre si pelo método empregado. Como exemplo, pode-se citar os viscosímetros de capilar de vidro e os de cilindros concêntricos (ROMERO; DITCHFIELD, 2016). A viscosidade pode ser expressa como viscosidade dinâmica (relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação) ou viscosidade cinemática (parâmetro de transporte de QDM). É possível efetuar a conversão de um tipo de viscosidade para o outro quando se conhece a densidade do fluido (Equação

4.1) (FELLOWS, 2006). Especificamente, a viscosidade cinemática é o quociente da viscosidade dinâmica pela densidade.

O conhecimento da viscosidade é de extrema importância para indústria de alimentos, uma vez que uma das operações mais comuns nas plantas de processamento é o transporte de fluidos. A classificação do regime do escoamento é determinada pelo número de Reynolds, que é dependente da viscosidade do fluido (SINGH, 2004). Operações de separação também são dependentes da viscosidade; por exemplo, na extração de ácidos graxos livres a velocidade de sedimentação é inversamente proporcional à viscosidade da fase contínua (RODRIGUES; GONÇALVES, 2016).

2.4 MODELOS PARA DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE DE MISTURAS

A viscosidade é uma propriedade de transporte de extrema importância para a compreensão de fenômenos de transferência de calor, quantidade de movimento. As indústrias químicas, petrolíferas, alimentícia, farmacêutica e cosmética necessitam da determinação ou estimativa da viscosidade de líquidos, sejam eles compostos puros ou misturas, pois essa propriedade de transporte influencia diretamente processos de injeção, combustão, operações de mistura, filtração, transferência de calor e dimensionamento de equipamentos e tubulações (HAJ-KACEM et al., 2014; LIN; HSIEN; LEE, 2007). A determinação de viscosidade de compostos graxos tem ganhado notória importância devido a suas diversas aplicações (KNOTHE, 2005).

Baseado na regra de misturas, Grunberg e Nissan (1949) desenvolveram uma equação para predição de viscosidades (Equação 2.1), que representa de maneira satisfatória a viscosidade de misturas contendo álcoois, ácidos carboxílicos e cetonas. No entanto, essa equação não é capaz de prever satisfatoriamente misturas aquosas (MACÍAS-SALINAS;

GARCÍA-SÁNCHEZ; ELIOSA-JIMÉNEZ, 2003).

$$\log \eta_m = \sum_i x_i \ln \eta_i + \sum_i \sum_j x_i x_j G_{ij} \quad (2.1)$$

em que:

η_m = viscosidade dinâmica da mistura (mPa.s)

x_i, x_j = fração molar dos componentes

η_i = viscosidades dos componentes (mPa.s)

G_{ij} = parâmetro de interação dos componentes (mPa.s)

Quando i é igual a j , o parâmetro G_{ij} é igual a zero

Ao longo das últimas décadas muitas equações empíricas ou semi-empíricas vem sendo desenvolvidas para determinação de viscosidade de compostos puros (CERIANI; GONÇALVES; COUTINHO, 2011; CERIANI et al., 2007) e misturas (NAVA-RÍOS et al., 2012; TEJA; RICE, 1981). Basicamente, os modelos preditivos de viscosidade podem ser divididos em duas categorias de acordo com Lin, Hsien e Lee (2007): modelos baseados nos princípios dos estados correspondentes e modelos baseados na teoria de Eyring.

Dentre os modelos baseados na teoria de Eyring, o modelo UNIFAC-VISCO (Equação 2.2), desenvolvido por Chevalier, Petrino e Gaston-Bonhomme (1988), e o modelo GC-UNIMOD (Equação 2.3), desenvolvido por Cao et al. (1993), vem sendo estudados ao longo dos últimos anos pelo LES - FZEA/USP. Estes modelos baseiam-se no método de contribuição de grupos para predizer a viscosidade de misturas. Este método consiste na ideia de reduzir o número de variáveis do problema, pois existem milhares de componentes que podem formar a mistura; no entanto, o número de grupos funcionais presentes nesses componentes é muito menor. Assim, considera-se que a propriedade física da mistura em estudo é dada pela soma das contribuições individuais de cada grupo do componente (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). Para empregá-lo é necessário conhecer a estrutura molecular de cada componente envolvido na mistura e suas respectivas divisões em grupos funcionais. Dessa forma, não é preciso obter dados experimentais das misturas para predizer suas viscosidades (FREDENSLUND et al., 1977). É importante ressaltar

que, o método de contribuição de grupos consiste em uma aproximação, pois não se pode afirmar que a contribuição de um grupo em uma determinada molécula seja a mesma quando este compõem outra molécula (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975)

$$\ln \nu M = \sum_i x_i \ln \nu_i M_i + \frac{\Delta^* G^E}{RT} \quad (2.2)$$

$$\ln \nu = \sum_{i=1}^n [\xi_i^C + \xi_i^R] \quad (2.3)$$

Nas Equações 2.2 e 2.3, ν e M são viscosidade e massa molar da mistura, x_i, ν_i e M_i são fração molar, viscosidade e massa molar do componente i , R é constante universal dos gases, T é temperatura absoluta do sistema, $\Delta^* G^E$ é a energia de ativação em excesso, ξ_i^C e ξ_i^R as contribuições combinatorial e residual do componente i para a viscosidade da mistura, respectivamente. Os dois modelos supracitados possuem uma parte combinatorial, que se refere a diferenças nos tamanhos e formas das moléculas da mistura, e uma parte residual, que está relacionada com a energia de interação de cada par de grupos funcionais presentes na mistura (GRANERO et al., 2014; GASTON-BONHOMME; PETRINO; CHEVALIER, 1994). Estes modelos são objetos de estudo do grupo de pesquisa, no qual este trabalho está inserido, para aplicação nas várias etapas de produção de óleos essenciais (FLORIDO, 2014; GEREMIAS et al., 2010) e óleos vegetais comestíveis (GRANERO et al., 2014; CERIANI; GONÇALVES; COUTINHO, 2011; CERIANI et al., 2007). O modelo UNIFAC-VISCO também vem sendo aplicado para prever viscosidade de biodiesel e demonstrou alta precisão nos resultados (HAJRA et al., 2016).

2.4.1 UNIFAC-VISCO

O modelo UNIFAC-VISCO (Equação 2.2) foi desenvolvido com base no estudo de misturas binárias simples de hidrocarbonetos, cetonas e ésteres, tendo sido detalhado por

Chevalier, Petrino e Gaston-Bonhomme (1988). A energia de ativação excesso (Δ^*G^E) é constituída por uma parcela combinatorial e uma parcela residual (Equação 2.4 e 2.5).

$$\Delta^*G^E = \Delta^*G^{EC} + \Delta^*G^{ER} \quad (2.4)$$

que pode ser escrito na forma:

$$\Delta^*G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i^* \quad (2.5)$$

O coeficiente γ_i^* (Equação 2.5) é função das partes combinatorial γ_i^{*C} e residual γ_i^{*R} do componente i . A parte combinatorial γ_i^{*C} pode ser determinada pela Equação 2.6, em que z é o número de coordenação, utiliza-se $z=10$ para temperaturas entre 253 - 454 K (SKJOLD-JØRGENSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1980); θ_i corresponde a fração da área da superfície molecular e ϕ_i corresponde a fração do volume molecular (CHEVALIER; PETRINO; GASTON-BONHOMME, 1988).

$$\frac{\Delta^*G^{EC}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.6)$$

Os valores de θ_i e ϕ_i podem ser calculados pelas Equações 2.7 e 2.8.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.7)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.8)$$

Nas Equações 2.7 e 2.8, q_i e r_i representam a área de superfície de van de Waals e o volume do componente i e j de van der Waals, respectivamente. Esses termos podem ser calculados pela soma da contribuição dos grupos correspondentes, como demonstrado nas Equações 2.9 e 2.10, em que k representa o número de grupos na molécula i (CHEVALIER; PETRINO; GASTON-BONHOMME, 1988). Os parâmetros Q_k e R_k são constantes que

representam a área de superfície e volume dos grupos determinados por Fredenslund e Sorensen (1994).

$$q_i = \sum_k^k n_k^{(i)} Q_k \quad (2.9)$$

$$r_i = \sum_k^k n_k^{(i)} R_k \quad (2.10)$$

O termo residual é calculado a partir da Equação 2.11.

$$\frac{\Delta^* G^{ER}}{RT} = - \sum_i x_i \ln \gamma_i^{*R} \quad (2.11)$$

Na Equação 2.11, γ_i^{*R} pode ser obtida pela soma da contribuição individual de cada grupo k na solução menos a soma da contribuição individual do grupo k do componente i em uma solução referência contendo apenas moléculas do tipo i (Equação 2.12) (CHEVALIER; PETRINO; GASTON-BONHOMME, 1988).

$$\ln \gamma_i^{*R} = \sum_k^k n_k^{(i)} (\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_i^{*(i)}) \quad (2.12)$$

A Equação 2.13 também pode ser aplicada para o cálculo de $\ln \gamma_i^{*(i)}$.

$$\ln \gamma_k^* = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m^m \theta_m \psi_{mk}^* \right) - \sum_m^m \frac{\theta_m \psi_{km}^*}{\sum_n^n \theta_n \psi_{nm}^*} \right] \quad (2.13)$$

Os parâmetros θ_m , fração de área da superfície do grupo, X_m , fração do grupo, podem ser calculados aplicando as Equações 2.14 e 2.15, respectivamente.

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n^n Q_n X_n} \quad (2.14)$$

$$X_m = \frac{\sum_j^j n_m^{(j)} x_j}{\sum_j^j \sum_n^n n_m^{(j)} x_j} \quad (2.15)$$

O termo ψ_{nm}^* , introduzido na Equação 2.13, envolve os parâmetros de interesse α_{nm} , que pode ser obtido pela Equação 2.16. O modelo UNIFAC-VISCO considera que

existem dois parâmetros de interação para cada par de grupos (α_{nm} e α_{mn}) (CHEVALIER; PETRINO; GASTON-BONHOMME, 1988).

$$\psi_{nm}^{(*)} = e^{\left(-\frac{\alpha_{nm}}{T}\right)} \quad (2.16)$$

2.4.2 GC-UNIMOD

No modelo GC-UNIMOD a parte combinatorial é calculada por meio da Equação 2.17.

$$\xi_i^C = \phi_i \ln \left(\nu_i \frac{M_i}{M} \right) + 2\phi_i \ln \left(\frac{x_i}{\phi_i} \right) \quad (2.17)$$

Em que ϕ_i representa a fração do segmento e pode ser calculado da mesma forma que no modelo UNIFAC-VISCO, empregando-se a Equação 2.8. O termo r_i , denominado número de segmentos, é calculado pela Equação 2.10:

Os termos R_k e Q_k (posteriormente utilizados) são mesmos aplicados no modelo UNIFAC-VISCO. A parte residual do modelo GC-UNIMOD esta apresentada na Equação 2.18.

$$\xi_i^R = \nu_k^{(i)} [\Xi_{ki} - \Xi_{ki}^{(i)}] \quad (2.18)$$

Em que Ξ_{ki} viscosidade residual do grupo k para o componente i da mistura e $\Xi_{ki}^{(i)}$ viscosidade residual do grupo k para o componente i em uma mistura contendo apenas moléculas do tipo i . Tais parâmetros podem ser calculados aplicando a Equação 2.19.

$$\Xi_{mi} = -\frac{Q_m}{R_m} N_{mi}^{vis} \phi_i \sum_{\text{todos os grupos } k} \theta_{km} \ln (\Psi_{km}) \quad (2.19)$$

Em que m representa os grupos funcionais, N_{mi}^{vis} é o parâmetro de viscosidade para o grupo k no componente i e pode ser obtido pela aplicação da Equação 2.20.

$$N_{mi}^{vis} = Q_k \left(\frac{q_i - r_i}{2} - \frac{1 - r_i}{z} \right) \quad (2.20)$$

Em que q_i representa o parâmetro de área do segmento r_i , descrito na Equação 2.9.

Os parâmetros θ_{mn} , θ_m e Ψ_{km} correspondentes a composição local dos grupos, fração de área do grupo k na mistura e parâmetro interação entre os grupos m e n , podem ser obtidos aplicando-se as equações 2.21, 2.22 e 2.23, respectivamente.

$$\theta_{mn} = \frac{\theta_m \Psi_{mn}}{\sum_{\text{todos os grupos } k} \theta_k \Psi_{kn}} \quad (2.21)$$

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_{\text{todos os grupos } k} X_k Q_k} \quad (2.22)$$

$$\Psi_{mn} = e^{\left(-\frac{\alpha_{mn}}{T}\right)} \quad (2.23)$$

A Equação 2.23 fornece o parâmetro de energia de interação dos grupos m e n , α_{mn} , que difere do parâmetro de energia de interação do modelo UNIFAC-VISCO.

Para a aplicação dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD para predição de viscosidades dos sistemas é mandatório o conhecimento dos parâmetros de interação entre os vários grupos funcionais presentes nas misturas de interesse. No caso do GC-UNIMOD, todos os parâmetros necessários para prever as viscosidades das misturas envolvidas nos processos de desterpenação de óleos essenciais e desacidificação de óleos vegetais por ELL estão disponíveis na literatura. No entanto, estudos prévios mostraram que este modelo apresenta dificuldade para prever a viscosidade de misturas complexas e fortemente não-ideais.

2.5 ESTUDOS PRÉVIOS DOS MODELOS UNIFAC-VISCO E GC-UNIMOD

No estudo realizado por Granero et al. (2014), o modelo GC-UNIMOD apresentou valores elevados de desvio médio relativo para prever viscosidades de misturas contendo óleos vegetais e solvente alcoólico, principalmente para os sistemas com alta concentração

de compostos graxos (que representam a corrente de refinado do processo de extração líquido-líquido), tornando-o inviável para predição de viscosidade desse sistema. Esta mesma dificuldade foi observada por Geremias et al. (2010) no estudo de desterpenação de óleo essencial de limão utilizando etanol hidratado, especialmente para as misturas ricas em solvente hidroalcoólico. Fica claro, então, a necessidade de se rever os parâmetros atualmente existentes para o modelo GC-UNIMOD, de forma a melhorar sua capacidade preditiva para um número maior de misturas.

Em relação ao modelo UNIFAC-VISCO, foram otimizados parâmetros utilizando um banco de dados de viscosidades de sistemas contendo triacilgliceróis (TAG), ácidos graxos (AG), além de misturas contendo ácidos graxos comerciais e solventes alcoólicos (GRANERO, 2012). No entanto, os parâmetros obtidos por Granero (2012) não foram capazes de descrever com acurácia as viscosidades de misturas reais contendo óleos vegetais, ácidos graxos e solventes, provavelmente, devido ao fato de não haver dados de viscosidade de misturas contendo TAG (componentes majoritários dos óleos) e solventes alcoólicos no banco de dados utilizado para otimizar os parâmetros de interação dos grupos funcionais. Em trabalho desenvolvido no LES e publicado por Florido et al. (2017), foram determinados experimentalmente dados de viscosidade e densidade de misturas compostas por ácidos graxos, triacilgliceróis e solventes, a fim de ampliar as possíveis combinações de misturas e compor o banco de dados para otimização dos parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC-VISCO, um dos modelos foco de estudo deste trabalho. No trabalho conduzido por Florido et al. (2017), foram realizadas otimizações de compostos graxos, obtendo predições com desvios médios relativos de aproximadamente 10 %. Também foram determinados por Florido (2018) dados experimentais de misturas formadas por ésteres metílicos com objetivo de obter parâmetros de interação de grupos para o modelo UNIFAC-VISCO.

Frente a todos os trabalhos estudados, verificou-se a necessidade real de construção de um banco de dados, ou seja, um conjunto de dados agrupados com objetivo específico (MELTON; SIMON, 2002), abrangente e robusto para otimização dos parâmetros de in-

teração dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD. Este banco de dados foi construído a partir de uma busca detalhada por dados experimentais de viscosidade de misturas de óleos essenciais e óleos vegetais na literatura.

A maioria dos bancos de dados mundiais é desenvolvida em SQL (*Structured Query Language*), pois esta é a linguagem de manipulação de banco de dados implementada por quase a totalidade dos sistemas de gerenciamento de banco de dados relacionais (DBMS – *Database Management Systems*) . Além disso, SQL é reconhecida como linguagem padrão de consulta de banco de dados pela ANSI (*The American National Standards Institute*) e ISO (*International Standards Organization*) (HARRINGTON, 2003). O SQL tem sua aplicabilidade atribuída principalmente por ser uma linguagem de sintaxe elevada, não necessitando de programação para maior parte das ações, e também por ser utilizada por uma diversidade de DBMS, desde softwares comerciais, como *Oracle* e *Microsoft SQL Server*, até *open-source*, como *MySQL* e *PostgreSQL* (FOTOCHE; STRIMBEI, 2015).

2.6 INOVAÇÃO EM MODELAGEM DE PROCESSOS EM ALIMENTOS

Evidentemente, os alimentos não podem ter seus processos modelados como antigamente. A indústria de alimentos precisa atender demandas maiores, em virtude do crescimento populacional, e exigências cada vez mais severas dos consumidores, por exemplo legislações mais rigorosas sobre segurança alimentar (VITRAC; TOUFFET, 2019). Embora existam muitos artigos que relatem a utilização de modelagem na indústria de alimentos (BIMBENET; SCHUBERT; TRYSTRAM, 2007), sua aplicação a produtos e processos alimentícios não é tão simples. Segundo Trystram (2012), as principais dificuldades encontradas são: desconhecimento de mecanismos, impossibilidade de realizar todas as condições experimentais, obter dados confiáveis e as incertezas das propriedades dos alimentos.

De acordo com Trujillo (2016), a modelagem de processos possui três funções:

1. Representação - compreensão, análise e interpretação da realidade física;
2. Simulação - permite prever resultados futuros ou quando há variação de propriedades, possibilitando sua otimização e consequentemente redução de custos;
3. Projeto - desenvolvimento de novos processos ou mesmo aprimoramento de processos atuais.

Pode-se ainda adicionar uma quarta função a modelagem de processos, a otimização de dados ou parâmetros de interesse.

Dessa forma, os modelos desenvolvidos podem ser classificados em: *white box*, *black box* e *gray box*. Os modelos *white box*, também chamados de dedutivos, são baseados nas leis gerais da física, como conservação da massa, momento e energia (TRUJILLO, 2016; SAGUY, 2016). No entanto, os modelos *black box*, também chamados de modelos indutivos, ignoram os fenômenos físicos e se concentram em encontrar uma relação entre os valores de entrada e as saídas, atributo de interesse (SAGUY, 2016). Já os modelos *gray box*, conhecidos como híbridos, são formados por uma combinação dos modelos supracitados.

A atenção da indústria está voltada para os modelos *black box*, como redes neurais artificiais e algoritmos genéticos. As redes neurais artificiais (RNAs) ganham destaque no segmento de biocombustíveis, sendo usadas para prever a viscosidade cinemática do biodiesel usando como entrada, apenas a composição do FAME (*fatty acid methyl esters*) (FILHO et al., 2015; MENG; JIA; WANG, 2014). Modelos como UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD pertencem a categorias dos modelos *white box* e ainda possuem grande aplicação na indústria.

3 OBJETIVO

Esta tese de doutorado teve como objetivo obter parâmetros globais e específicos para os modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD a partir de um banco de dados abrangente referente aos sistemas encontrados em uma revisão de literatura e também de dados disponíveis no grupo de trabalho ainda não publicados, com diferentes composições (quantidade e diversidade de componentes) e temperaturas.

Como objetivos específicos realizou-se:

- Otimização dos parâmetros de interação globais (parâmetros gerais para qualquer tipo de sistema) dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD;
- Otimização dos parâmetros de interação dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD para os conjuntos: óleos essenciais, óleos vegetais, ésteres, álcoois graxos;
- Avaliação da capacidade preditiva dos parâmetros obtidos para os modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD;
- Avaliação da contribuição da parte residual de cada modelo estudado no cálculo da viscosidade de compostos graxos;
- Desenvolvimento de uma rede neural artificial para prever a viscosidade de compostos graxos;
- Desenvolvimento de software com interface amigável para o usuário disponibilizando algumas funções como consulta de dados e predição de viscosidades de misturas via internet.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 FORMAÇÃO DO BANCO DE DADOS

4.1.1 REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA

Uma revisão sistemática da literatura foi realizada para alimentar o banco de dados de otimização dos parâmetros de interação dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD, a fim de prover informações da produção científica de vários grupos de pesquisas em todo mundo, os quais disponibilizaram seus trabalhos na literatura.

Os critérios definidos para a revisão sistemática foram: 10 periódicos (*Journal of Chemical and Engineering Data*, *Chemical Engineering Science*, *Energy& Fuels*, *Thermo-chimica Acta*, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *Fuel*, *Fluid Phase Equilibria*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *Journal of Food Engineering*, *Journal of the American Oil Chemists Society*); os trabalhos publicados deveriam conter as composições das misturas, sejam elas frações mássicas ou molares, as viscosidades das misturas com suas respectivas temperaturas. Os trabalhos que não atenderam a esses critérios foram excluídos da pesquisa.

Nas buscas foram utilizadas as seguintes palavras-chaves:

- *essential oil AND viscosity*
- *oil AND viscosity*
- *citrus oil*
- *fatty acid*
- *vegetal oil*
- *ester viscosity*
- *biodiesel*

Dentre os milhares de resultados retornados de cada pesquisa foram selecionados os artigos que atenderam a todos os critérios supracitados. Os resultados quantitativos

estão apresentados na Tabela 3. Vale ressaltar que, os artigos para predição não estão contabilizados nesta tabela, mas podem ser encontrados na tabela 17.

Tabela 3 – Resultados quantitativos da revisão sistemática de literatura

Journal	Qtde	Referência
<i>Journal of Chemical and Engineering Data</i>	4	Comelli, Francesconi e Castellari (2001), Cedeño, Prieto e Huidobro (2000), Rodriguez et al. (1994), Gonçalves et al. (2007)
<i>Chemical Engineering Science</i>	-	-
<i>Energy & Fuels</i>	-	-
<i>Thermochimica Acta</i>	-	-
<i>The Journal of Chemical Thermodynamics</i>	3	Florido et al. (2017), Florido et al. (2014) e Gonçalves et al. (2014)
<i>Fuel</i>	3	Wang, Wang e Chen (2016), Yang et al. (2018) e Knothe e Steidley (2007)
<i>Fluid Phase Equilibria</i>	2	Matos et al. (2001) e Aissa, Radović e Kijevčanin (2018)
<i>The Canadian Journal of Chemical Engineering</i>	-	-
<i>Journal of Food Engineering</i>	-	-
<i>Journal of the American Oil Chemists Society</i>	1	Valeri e Meirelles (1997)

4.1.2 AQUISIÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE MISTURAS MODELO DE ÁLCOOIS GRAXOS

De acordo com a revisão sistemática da literatura, foi verificada a escassez de dados de misturas de álcoois graxos. Desta forma, dados para este tipo de mistura foram determinados experimentalmente a fim de inclui-los no banco de dados para otimização, ampliando-se assim, a capacidade preditiva dos modelos.

A descrição completa dos álcoois está apresentada na Tabela 4. Todos os reagentes utilizados foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany), com exceção do 1-Hexanol e do Etanol, que foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Germany) e Emparta, respectivamente.

Tabela 4 – Descrição química dos álcoois utilizados nesse trabalho

Nome*	Fornecedor	CAS	Pureza	Método de Análise
Etanol	Emparta	64-17-5	-	CG**
1-Hexanol	Merck	111-27-3	0.9800	CG**
1-Heptanol	Sigma-Aldrich	111-70-6	0.9800	CG**
1-Octanol	Sigma-Aldrich	111-87-5	> 0.9900	CG**
1-Nonanol	Sigma-Aldrich	143-08-8	0.9800	CG**
1-Decanol	Sigma-Aldrich	112-30-1	> 0.9800	CG**
1-Undecanol	Sigma-Aldrich	112-42-5	0.9900	CG**
1-Dodecanol	Sigma-Aldrich	112-53-8	0.9800	CG**

* Todos os reagentes foram utilizados assim como foram recebidos, sem prévia purificação.

** CG - Cromatografia Gasosa

Foram realizadas misturas binárias dos reagentes listados na Tabela 4 em cinco diferentes concentrações (frações mássicas de aproximadamente 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9 para um componente da mistura). Os álcoois foram pesados em balança analítica (ADAM, modelo PW254) com precisão de 10^{-4} g, homogeneizados e acondicionados em frascos de penicilina identificados, devido à higroscopicidade dos álcoois. Após cada pesagem, os frascos foram armazenados em geladeira em virtude da elevada volatilidade dos reagentes, até o momento da inserção no equipamento para determinar a densidade e viscosidade.

As medidas de viscosidade e densidade tanto dos álcoois puros quanto de suas misturas foram realizadas em triplicata utilizando o viscosímetro *Stabinger SVM 3000/G2* adquirido da *Anton Paar* (Graz, Austria). Esse equipamento permite a medida simultânea da densidade e viscosidade em duas células independentes. Para cada medição, foram necessários aproximadamente 3 mL de fluido. Para estabilizar a temperatura, o viscosímetro conta com um elemento Peltier, que possibilitam rápidas mudanças de temperatura em um intervalo pré-definido pelo usuário. A incerteza da temperatura foi de 0,02 K na faixa de 288,15 K a 378,15 K.

As medidas de densidade foram realizadas na célula de medição de densidade, que está baseada no princípio do tubo em U oscilante (*oscillating U-tube*). A incerteza na densidade foi de $0,0005 \text{ g.cm}^{-3}$ na faixa de 0,65 a $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$. O equipamento utiliza

o princípio do cilindro rotativo para medir a viscosidade. Um tubo externo é preenchido com uma amostra e rotacionado a uma velocidade angular constante. Dentro deste tubo, um rotor de titânio flutua, guiado por um ímã permanente. A viscosidade é determinada com base no torque e velocidade de rotação. A incerteza na viscosidade foi de 0,35 % no intervalo de 0,2 a 20.000 mPa.s.

A aquisição das propriedades físicas dos compostos puros e suas misturas foi realizada aplicando o método de rampa de temperatura de 25 °C a 65 °C, com intervalo de 10 °C, à pressão atmosférica ($p = 101,8$ kPa). Para garantir que nenhum composto estivesse presente na fase vapor dentro do equipamento, o experimento foi projetado para usar temperaturas abaixo do ponto de ebulição do composto mais volátil.

4.1.3 AQUISIÇÃO DE DADOS DE VISCOSIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS UTILIZANDO A BASE DE DADOS NIST (*NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY*)

Para conseguir melhores resultados de predição dos modelos foram inseridas, no banco de dados, misturas que contemplassem mais divisões dos grupos funcionais propostos. Dessa forma, o *software ASPEN Plus® v.8.4* foi utilizado para aquisição de dados de viscosidade e densidade de misturas binárias, em todas as temperaturas disponíveis no banco de dados NIST v. 7.1, contendo os seguintes compostos: n-hexano, 1-pentanol, etanol, n-butanol, 1-propanol, n-octano, 1-octanol, n-hexadecano. A utilização do *software* supracitado foi viabilizada pela parceria com a Professora Doutora Roberta Ceriani, que concedeu gentilmente o uso do mesmo no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) localizado no Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos da Universidade de Campinas (UNICAMP).

4.2 COMPOSIÇÃO DO BANCO DE DADOS

A arquitetura do banco de dados pode ser explicada fazendo uma analogia a teoria dos conjuntos (ilustrada na Figura 5). As misturas são formadas por componentes puros, assim como componentes puros são constituídos por grupos funcionais. Em analogia à teoria dos conjuntos, o conjunto grupos funcionais está contido no conjunto de componentes puros, assim como o conjunto de componentes puros está contido em misturas.

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura do banco de dados

Fonte: Própria autoria

Assim, um banco de dados (BD) relacional foi construído para fornecer os dados necessários aos processos de otimização e predição dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD. A arquitetura do BD, denominado *viscosidades*, está representada esquematicamente na Figura 6. A tabela *componentes_puros* armazena dados dos componentes puros que constituem os óleos essenciais, óleos vegetais, misturas de ésteres, álcoois e todos os demais componentes que integram as misturas utilizadas nesse trabalho. Na tabela *misturas* são armazenados os dados de mistura dos sistemas modelo de óleos essenciais,

óleos vegetais, ésteres, álcoois graxos e das misturas obtidas utilizando o *software ASPEN*. É importante ressaltar que as misturas modelo de óleos essenciais e óleos vegetais supracitadas são formadas da seguinte maneira:

- Misturas modelo de óleos essenciais: compostos terpênicos e oxigenados característicos deste tipo de óleo (descritos na Tabela 6) mais solventes, como água e etanol.
- Misturas modelo de óleos vegetais: mistura de ácidos graxos, triacilgliceróis e solventes alcoólicos ou orgânicos.

A tabela *constantes* destina-se a armazenar dados das constantes de *Van der Waals* utilizadas pelos modelos. Finalmente, a tabela *usuários* armazena dados dos usuários do sistema.

O banco de dados foi estruturado em *SQL* utilizando o *SQLite* como sistema de gerenciamento de banco de dados. As tabelas do BD foram projetadas para armazenar o máximo de informações disponíveis de cada dado gravado, facilitando assim sua utilização. De maneira específica as tabelas possuem os seguintes campos:

- Tabela *componentes_puros*: Nome do componente, massa molar, viscosidade, temperatura, número de grupos CH_2 , CH_3 , OH , COO , C=O , CH , HC=O , H_2O , O , HC=CH , COOH e CH_2CHCH_2 presentes na molécula, referência e data;
- Tabela *misturas*: Nome do sistema, tipo de sistema, número de componentes na mistura, fração molar de cada componente, temperatura, viscosidade da mistura, incerteza, fase, divisão (modelagem ou predição), referência e data;
- Tabela *constantes*: Nome do grupo, valor de R_k e valor de Q_k .

Figura 6 – Banco de dados *viscosidades*

Fonte: Própria autoria

4.2.1 DIVISÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS

Os componentes puros foram divididos em grupos funcionais, seguindo a distribuição CH_2 , CH_3 , OH , COO , C=O , CH , HC=O , H_2O , O , HC=CH , COOH e CH_2CHCH_2 , para otimização dos parâmetros de interação dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD das misturas modelos estudadas. A proposta desse banco de dados foi gerar a maior quantidade de combinações possíveis de misturas para aumentar a capacidade preditiva dos modelos UNIFAC-VISCO (CHEVALIER; PETRINO; GASTON-BONHOMME, 1988) e GC-UNIMOD (CAO et al., 1993).

Os óleos vegetais possuem em sua composição os triacilgliceróis, dessa forma a sugestão de divisão de grupos funcionais proposta por Ceriani et al. (2007) para esses componentes foi utilizada. Nessa divisão, os triacilgliceróis apresentam um grupamento característico, o CH_2CHCH_2 . A proposição desse novo grupamento apresenta inovação

em relação as otimizações já realizadas para os modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD. Os componentes puros de cada conjunto de dados foram divididos em grupos funcionais de acordo com os dados apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5 – Divisão de grupos para os componentes puros Ácidos Graxos e Triacilgliceróis

Componente	MM*	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CO	CH	HCO	H ₂ O	O	HC=CH	COOH	CH ₂ CHCH ₂
Ácido Heptanóico	130,19	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ácido Caprílico	144,21	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ácido Pelargônico	158,24	7	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ácido Cáprico	172,27	8	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ácido Laurico	200,32	10	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ácido Mirístico	228,38	12	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ácido Palmítico	256,43	14	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ácido Estearico	284,48	16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ácido Oléico	282,47	14	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
Ácido Linoléico	280,45	12	1	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0
Ácido Linolênico	278,74	10	1	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0
Ácido Erúico	338,58	18	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
Tributirina	302,36	6	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	1
Tricaprilina	470,68	18	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	1
Tricaprina	554,84	24	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	1
Trilaurina	639,00	30	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	1
Trimiristina	723,16	36	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	1
Tripalmitina	807,32	42	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	1
Triestearina	891,50	48	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	1
Trioléina	885,45	42	3	0	3	0	0	0	0	0	3	0	1
Trilinoleína	879,38	36	3	0	3	0	0	0	0	0	6	0	1
Trilinolenina	873,34	30	3	0	3	0	0	0	0	0	9	0	1

*MM = Massa Molar

Tabela 6 – Divisão de grupos para componentes possivelmente encontrados nas misturas de óleos essenciais e solventes utilizados nas misturas de óleos essenciais e vegetais

Componente	MM*	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CO	CH	HCO	H ₂ O	O	HC=CH	COOH	CH ₂ CHCH ₂
Acetato de Linalila	196,29	3	4	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0
Limoneno	136,23	4	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
Linalol	154,24	3	3	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0
Citral	152,23	2	3	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0
γ-Terpeno	136,23	2	3	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
β-Pineno	136,23	4	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
Carvona	150,22	3	2	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0
Citronelal	154,24	3	3	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
Cineol	154,25	4	3	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
Etanol	46,07	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Butanol	74,12	3	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-Propanol	60,10	0	2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
1-Propanol	60,10	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Pentanol	88,15	4	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hexano	86,18	4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Hexanol	102,18	5	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Heptanol	116,20	6	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Octanol	130,23	7	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Nonanol	144,25	8	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Decanol	158,28	9	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Undecanol	172,31	10	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Dodecanol	186,33	11	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*MM = Massa Molar

Tabela 7 – Divisão de grupos para componentes puros ésteres

Componente	MM*	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CO	CH	HCO	H ₂ O	O	HC=CH	COOH	CH ₂ CHCH ₂
Caprilato de Metila	158,24	6	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Caprato de Metila	186,29	8	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Laurato de Metila	214,34	10	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Miristato de Metila	242,40	12	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Palmitato de Metila	270,45	14	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Palmitoleato de Metila	268,44	12	2	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
Estearato de Metila	298,50	16	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Oleato de Metila	296,49	14	2	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
Linoleato de Metila	294,47	12	2	0	1	0	0	0	0	0	2	0	0
Araquidato de Metila	326,56	18	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Beheneato de Metila	354,61	20	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Oleato de Etila	310,52	15	2	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0

*MM = Massa Molar

4.2.2 CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE ÁREA E VOLUME PARA O GRUPO PROPOSTO

A proposição do grupo CH_2CHCH_2 implicou na necessidade de calcular seus parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k). Para tanto, foi utilizada a metodologia proposta por Bondi (1968), que descreve o efeito aditivo dos grupos funcionais. Assim, o parâmetro de volume ou área do grupo proposto pode ser considerado como a soma dos parâmetros de volume ou área dos grupos funcionais que o formam (CH_2 e CH). Dessa forma, foram obtidos os valores de $R_{\text{CH}_2\text{CHCH}_2} = 1,7957$ e $Q_{\text{CH}_2\text{CHCH}_2} = 1,308$.

4.2.3 CÁLCULO DA INCERTEZA PROPAGADA

A informação da incerteza associada a cada medida de viscosidade cinemática foi adicionada ao banco de dados para ser utilizada durante o processo de otimização, na função objetivo, que será explicada posteriormente.

No entanto, algumas publicações, em geral as mais antigas, não divulgam essa informação. Assim, os dados que não apresentam a incerteza da medida são automaticamente penalizados atribuindo um valor de incerteza considerado alto. A viscosidade cinemática foi obtida por meio da Equação 4.1 para publicações que apresentaram viscosidade dinâmica (η) e densidade (ρ) como resultados.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4.1)$$

Em consequência, a incerteza da viscosidade cinemática é resultante da propagação da incerteza das outras duas medidas, densidade e viscosidade dinâmica. Para cálculo da propagação da incerteza foi utilizada a recomendação do NIST (TAYLOR; KUYATT, 1994) apresentada na Equação 4.2.

$$\mu_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \mu^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \mu(x_i, x_j) \quad (4.2)$$

em que μ_c , $\mu(x_i)$ e $\mu(x_i, x_j)$ representam a incerteza combinada (raiz quadrada positiva de $\mu_c^2(y)$), a incerteza padrão e a covariância entre x_i e x_j , respectivamente.

4.2.4 LINEARIZAÇÃO DA VISCOSIDADE

Os dados de componentes puros de óleos vegetais e biodiesel foram obtidos da literatura. Considerando que muitos autores realizaram medidas de viscosidade dos mesmos compostos graxos e apresentaram divergência em seus resultados, para padronização foi utilizado o banco de dados criado por Ceriani, Gonçalves e Coutinho (2011) para determinar os coeficientes A e B da Equação 4.3. Estes coeficientes foram implementados no código para cadastro dos dados dos componentes puros de óleos vegetais e ésteres, no banco de dados *viscosidades*.

$$\ln \nu = \frac{A}{T} + B \quad (4.3)$$

em que ν , T, A e B representam a viscosidade cinemática, temperatura do composto, coeficiente angular e coeficiente linear, respectivamente.

De forma análoga, os dados de viscosidade dos solventes Etanol, Etanol Anidro, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol e Hexano utilizados nas misturas de óleo vegetais adquiridos por Florido et al. (2017) foram obtidos por meio da linearização da viscosidade (Equação 4.3) baseado em dados coletados pelos autores. Esse procedimento foi necessário pois esses solventes também compõem outras misturas presentes no banco de dados em diferentes temperaturas, por exemplo misturas binárias do NIST.

4.3 IMPLEMENTAÇÃO DOS MODELOS

As equações apresentadas nos itens 2.4.1 e 2.4.2 foram implementadas em *Python*, assim como, as rotinas de alimentação e importação de dados do banco de dados *viscosidades*. Além dos modelos *white box*, UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD, também foi

implementado em *Python* um modelo *black box*, uma rede neural artificial utilizando a biblioteca de código aberto TensorFlow.

O Python é uma linguagem de programação que permite manipular listas de dados, importar dados de planilhas e implementar os métodos numéricos desenvolvidos nesse trabalho, além de ter a grande vantagem de ser totalmente livre e *open source*. Para manipulação de dados, seja inserção, consulta ou aquisição, advindos do banco de dados *viscosidades*, foi utilizado módulo *sqlite3* que permite a comunicação com o banco de dados em SQL.

4.4 ROTINA DE OTIMIZAÇÃO

O processo de otimização na indústria de alimentos apresenta elevado grau de complexidade devido ao grande número de variáveis envolvidas em sua função objetivo de minimização (FOGEL, 2000). De acordo com Rao (2009), problemas de otimização consistem basicamente em três partes:

1. Variáveis que necessitam ser otimizadas;
2. Função objetivo;
3. Restrições (limites para a função objetivo).

Assim, o processo de otimização consiste em achar o melhor caminho para executar uma tarefa respeitando suas restrições (BOYD; VANDENBERGHE, 2004). Aplicado a este trabalho, a otimização consiste em desenvolver um método para obter os parâmetros de interação de grupos dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD que apresentarão melhor capacidade preditiva para sistemas que não possuem bancos de dados experimentais.

No entanto, para fins de comparação, foram consideradas duas configurações que diferem por suas funções objetivos:

1. Equação 4.4: Minimização da função do desvio médio relativo (DMR)

$$FO = 100. \left(\frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\nu_{calc} - \nu_{exp}|}{\nu_{exp}}}{N} \right) \quad (4.4)$$

2. Equação 4.5: Minimização da função baseada na incerteza das medidas

$$FO = 100. \left(\frac{|\nu_{calc} - \nu_{exp}|}{\mu} \right) \quad (4.5)$$

Nas Equações 4.4 e 4.5, ν_{calc} , ν_{exp} , μ e N representam a viscosidade cinemática calculada pelos modelos preditivos, a viscosidade experimental da mistura, incerteza associada e o número total de misturas avaliadas, respectivamente.

Os parâmetros de interação de grupos dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD foram otimizados utilizando o método de *Levenberg-Marquadt*. Tal método foi implementado em *Python* utilizando a função *least_squares*, contida no conjunto de algoritmos matemáticos *Scipy*. Em virtude dos elevados tempos de execução das otimizações, foi necessário utilizar recursos do compilador *Numba*, que aproxima a velocidade de processamento dos algoritmos escritos em *Python* a daqueles escritos em C ou Fortran.

4.4.1 ANÁLISE DOS POSSÍVEIS VALORES DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO

Nos modelos estudados neste trabalho, as equações que determinam os parâmetros de interação de grupos são matematicamente semelhantes (Equações 2.16 e 2.23). Dessa forma, os limites das funções citadas, determinam o intervalo de valores possíveis para os parâmetros de interação de grupos no intervalo de temperatura em que está inserido este trabalho (278 K a 373,15 K). Na Equação 4.6 está descrita a função em estudo.

$$\Psi = e^{\left(-\frac{\alpha}{T}\right)} \quad (4.6)$$

Analisando os limites da função 4.6, obtêm-se:

$$\lim_{\alpha \rightarrow +\infty} e^{\left(-\frac{\alpha}{T}\right)} = 0 \quad (4.7)$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow -\infty} e^{\left(-\frac{\alpha}{T}\right)} = \infty \quad (4.8)$$

De acordo com a Equações 4.7 e 4.8, os valores de Ψ estão compreendidos entre $+\infty$ e zero. No entanto, Ψ é utilizado durante os cálculos intermediários dos modelos, por vezes, como denominador de frações. Sendo assim, não é desejável que este número assuma o valor zero, o que determina a restrição para os parâmetros de interação de grupos, os quais devem assumir valores menores que 207.147 K para temperaturas acima de 278 K, com a capacidade de processamento do *Python*.

4.5 ESTIMATIVA DE DENSIDADE E VISCOSIDADE DE ÁLCOOIS GRAXOS

Este estudo foi realizado apenas para os dados experimentais obtidos neste trabalho (Item 4.1.2). A regra de Kay simples (Equação 4.9), ponderada por fração molar e fração mássica, foi empregada afim de obter uma estimativa da densidade das misturas de álcoois. No entanto, para estimar a viscosidade das misturas apenas a regra de Kay modificada (Equação 4.10) foi utilizada.

$$\rho_{mis} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \rho_i \quad (4.9)$$

$$\ln \nu_{mis} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \ln \nu_i \quad (4.10)$$

Em que ρ_{mis} , ρ_i , ν_{mis} e ν_i correspondem a densidade da misturas, densidade do componente puro, viscosidade cinemática da mistura e viscosidade cinemática do componente puro, respectivamente. O termo c_i pode ser substituído pela fração molar (x) ou fração mássica (w) do componente na mistura.

4.6 PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE DE SISTEMAS MODELO DE ÁLCOOIS GRAXOS

Os modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD foram empregados para prever a viscosidade das misturas dos álcoois graxos, utilizando os parâmetros de interação de grupos CH_2 , CH_3 e OH disponíveis na literatura para cada modelo. Nas Tabelas 8 até 11 estão listados os parâmetros de interação de grupos utilizados e suas respectivas referências.

Tabela 8 – Parâmetros de interação de grupos de Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994) para o modelo UNIFAC-VISCO.

	CH_2	CH_3	OH
CH_2	0	66,5	498,6
CH_3	-709,4	0	594,4
OH	-634,4	1209	0

Fonte: Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994)

Tabela 9 – Parâmetros de interação de grupos de Živković et al. (2010) para o modelo UNIFAC-VISCO.

	CH_2	CH_3	OH
CH_2	0	66,53	1007,37
CH_3	-709,4	0	1002,4
OH	6594,5	510,49	0

Fonte: Živković et al. (2010)

Tabela 10 – Parâmetros de interação de grupos de Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) para o modelo GC-UNIMOD.

	CH_2	CH_3	OH
CH_2	0	0	972,8
CH_3	0	0	972,8
OH	637,5	637,5	0

Fonte: Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987)

Tabela 11 – Parâmetros de interação de grupos de Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) para o modelo GC-UNIMOD.

	CH ₂	CH ₃	OH
CH ₂	0	0	644,6
CH ₃	0	0	644,6
OH	328,2	328,2	0

Fonte: Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981)

4.7 PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE DE SISTEMAS MODELO E SISTEMAS REAIS

Para avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros obtidos nas otimizações para os modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD foram utilizados os seguintes dados de misturas:

1. Alcanos e Álcoois

- 1-propanol + 1-butanol (TREW; WATKINS, 1933; SHAN; ASFOUR, 1999)
- 1-octanol + hexano (FRANJO et al., 1995; DUBEY; SHARMA, 2008)
- etanol + hexano (ORGE et al., 1997)

2. Óleos essenciais

- Sistema modelo de óleo de laranja (GONÇALVES et al., 2018)
- Sistema modelo de óleo de laranja (GONÇALVES et al., 2018)
- Sistema real de óleo de laranja (GONÇALVES et al., 2018)

3. Óleos vegetais

- Ácido Pelargônico + Ácido Cáprico + Ácido Láurico + Ácido Oléico (RABELO et al., 2000)
- Ácido Cáprico + Ácido Oléico + Tricaprilina (RABELO et al., 2000)
- Ácido Láurico + 2-Butanol (AYRANCI; AKGUL, 2003)
- Ácido Palmítico + 2-Butanol (AYRANCI; AKGUL, 2003)
- Ácido Esteárico + 2-Butanol (AYRANCI; AKGUL, 2003)

4. Ésteres

- Sistema real de biodiesel de Babassu (NOGUEIRA et al., 2010)
- Sistema real de biodiesel de Soja (FREITAS et al., 2011)
- Sistema real de biodiesel de Colza (FREITAS et al., 2011)
- Sistema real de biodiesel de Palma (FREITAS et al., 2011)
- Sistema real de biodiesel de Girassol (FREITAS et al., 2011)

5 RESULTADOS

5.1 ÁLCOOIS GRAXOS

5.1.1 DADOS EXPERIMENTAIS DOS COMPONENTES PUROS

Os valores de densidade e viscosidade dos álcoois utilizados nesse trabalho, assim como seus respectivos valores disponíveis na literatura, estão listados na Tabela 12. Para avaliar a qualidade dos dados experimentais obtidos, foi calculado o desvio médio relativo entre os dados experimentais e os valores encontrados na literatura para cada propriedade física.

Nesta tabela pode-se observar que os dados experimentais de densidade estão coerentes com os valores da literatura, apresentando DMR não superior a 1,3 %, sendo que o composto que apresentou o maior valor de desvio médio relativo também possui DMR igual a 0 % quando comparado a outra fonte citada (1-heptanol a 35 °C).

Infelizmente, não foi possível encontrar propriedades físicas, para fins de comparação, para alguns dos compostos estudados neste trabalho, como o 1-undecanol e o 1-dodecanol.

Em relação aos dados de viscosidade, na Tabela 12 também pode-se notar que os valores experimentais estão coerentes com os valores da literatura, embora algumas diferenças devam ser pontuadas. Os valores de DMR da viscosidade variam de 0,04 % a 7,94 %, e o composto com o maior desvio também possui DMR de 1,07 % quando comparado com outra fonte listada (1-decanol a 65 °C).

Tabela 12 – Comparação entre dados experimentais e os valores de densidade (ρ) e viscosidade (η) da literatura para os componentes puros a 101,8 kPa*.

Componente	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C		65 °C	
	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.
1-hexanol $\rho (g.cm^{-3})$	0.8155	0.815516	0.8084	0.80815	0.801	0.80085	0.7935	0.79345	0.7859	0.785417
		0.81528		0.807817		0.800517		0.793017		
		0.814917		0.80852		0.80122				
		0.81535		0.808521		0.801221				
		0.81562								
$\eta (mPa.s)$	4.5817	4.55005	3.4143	3.41302	2.5874	2.54005	2.001	1.97005	1.575	1.57302
		4.47702		3.36005		2.54162		1.95392		
		4.54062		3.36172		2.57722				
				3.37952						
1-heptanol $\rho (g.cm^{-3})$	0.819	0.81878	0.8119	0.81185	0.8047	0.80465	0.7974	0.79745	0.7899	0.789717
		0.81907		0.81127		0.80417		0.78717		0.789822
		0.818517		0.811417		0.804317		0.797117		
		0.81885		0.811722		0.804622		0.797222		
		0.818822		0.81232		0.80512				
		0.81942		0.811821		0.804821				
$\eta (mPa.s)$	6.0288	6.07005	4.4045	4.44005	3.2764	3.33005	2.4948	2.54005	1.9383	1.90002
		5.94708		4.26602		3.15607		2.36407		

...Continua na próxima página

Tabela 12 – Continuação da página anterior

Componente	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C		65 °C	
	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.
1-octanol $\rho(g.cm^{-3})$	0.8217	0.82188	0.8146	0.81492	0.8075	0.807517	0.8004	0.800417	0.7931	0.793217
		0.82191		0.81427		0.80787		0.80107		0.793122
		0.82117		0.81501		0.807622		0.800422		
		0.821417		0.814517		0.80842				
		0.821622		0.814622		0.807421				
		0.82262		0.81552						
		0.821623		0.814421						
$\eta(mPa.s)$	7.6415	7.66308	5.4919	5.50922	4.0235	3.99692	3.0235	3.01152	2.3227	2.28992
		7.49801		5.45802		3.86807		2.89007		2.26202
		7.36307		5.34201		3.88702		2.93102		
		7.36302		5.25607		3.99842				
		7.65962		5.25002						
		7.39802		5.28502						
				5.43532						
1-nonanol $\rho(g.cm^{-3})$	0.8239	0.82448	0.817	0.81762	0.81	0.81117	0.8029	0.80437	0.7957	0.795717
		0.82471		0.81781		0.809817		0.802817		0.796122
		0.823217		0.81777		0.810422		0.803322		
		0.824322		0.816517		0.81062				

...Continua na próxima página

Tabela 12 – Continuação da página anterior

Componente	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C		65 °C	
	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.
		0.82452		0.817422		0.810221				
				0.81762						
				0.817421						
$\eta (mPa.s)$	9.5256	9.51901	6.7249	6.74102	4.8603	4.67707	3.611	3.47607	2.7497	2.66402
		9.10107		6.60401		4.67402		3.45202		
		9.71508		6.52207		4.79192				
		9.34302		6.49702						
				6.63722						
1-decanol	0.8269	0.82688	0.82	0.82002	0.813	0.81277	0.806	0.80647	0.7989	0.798017
		0.82547		0.81961		0.811917		0.805017		0.798522
		0.82651		0.81977		0.812622		0.805622		
		0.825517		0.818717		0.81262				
		0.826422		0.819522		0.812221				
		0.82622		0.81952						
				0.819221						
$\eta (mPa.s)$	11.745	11.735	8.1473	8.17402	5.8085	5.79632	4.2667	4.22082	3.2197	3.18522
		11.79		8.12402		5.35807		3.95707		2.96402
		11.8291		8.00001		5.37502		3.92802		
		10.9741		7.50907		5.75422				
		11.9154		8.16052						

...Continua na próxima página

Tabela 12 – Continuação da página anterior

Componente	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C		65 °C	
	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.	Obsd.	Lit.
1-undecanol	$\rho (g.cm^{-3})$	0.828	0.827717	0.821	0.820917	0.8142	0.814117	0.8072	0.807417	0.8002
			0.82881		0.82171		0.81552			0.800517
			0.82918		0.82232		0.814121			
			0.82922		0.82242					
					0.821221					
$\eta (mPa.s)$	14.222	13.8301	9.7666	9.38002	6.8822	6.75952	5.0031		3.7436	
		13.721		9.35001						
				9.60802						
1-dodecanol	$\rho (g.cm^{-3})$	0.8296	0.826223	0.8228	0.824021	0.816	0.81632	0.8091	0.8021	
			0.83002		0.82322		0.817421			
$\eta (mPa.s)$	16.989	17.1701	11.4743	11.5452	8.003	8.03662	5.7741	5.72682	4.2875	4.23692
		16.136		11.315		7.74802				
				11.158						

É importante pontuar que os dados de viscosidade apresentados por Rauf, Stewart e Farhataziz (1983) apresentaram valores menores que aos determinados neste trabalho. Essas diferenças podem ser explicadas por dois fatores: primeiro, os autores não indicaram nenhuma preocupação com as características higroscópicas dos álcoois; segundo, água foi utilizada por Rauf, Stewart e Farhataziz (1983) para calibrar o viscosímetro. Essa escolha pode produzir erros, uma vez que a viscosidade da água não pode ser comparada com a viscosidade dos álcoois utilizados, considerando seus diferentes intervalos de valores.

Vale ressaltar que os dados de viscosidade obtidos para o 1-undecanol foram maiores que os valores encontrados na literatura. No entanto, a pureza do 1-undecanol relatada por França Faria et al. (2005) foi superior a 98 %, que é menor que a pureza do 1-undecanol utilizado neste estudo (superior a 99 %).

5.1.2 DADOS EXPERIMENTAIS DAS MISTURAS

Os valores experimentais de densidade e viscosidade das 28 misturas binárias formadas pelos álcoois 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-undecanol, 1-dodecanol e etanol estão listados no Apêndice A.1. Para cada sistema estudado, os maiores valores de densidade e viscosidade foram obtidos para as misturas compostas majoritariamente (em fração mássica) por álcoois de maior massa molecular. Assim, para cada concentração proposta, é possível observar o comportamento inversamente proporcional das propriedades físicas (viscosidade e densidade) em relação à temperatura, ou seja, há com o aumento da temperatura há um decréscimo das propriedades físicas estudadas.

Estão disponíveis na literatura dados de viscosidade e densidade, em algumas temperaturas, para os sistemas listados a seguir:

- 1-heptanol + 1-octanol, 25 °C e 35 °C (SHAN; ASFOUR, 1998; SHAN; ASFOUR, 1999).
- 1-heptanol + 1-nonanol, 25 °C (HUSSEIN; ASFOUR, 2009).
- 1-heptanol + 1-undecanol, 25 °C (HUSSEIN; ASFOUR, 2009).

- 1-octanol + 1-nonanol, 25 °C e 35 °C (França Faria et al., 2005).
- 1-octanol + 1-decanol, 25 °C e 35 °C (França Faria et al., 2005; KIM; CHOI; PARK, 2010).
- 1-octanol + 1-undecanol, 25 °C e 35 °C (França Faria et al., 2005).
- 1-nonanol + 1-decanol, 25 °C e 35 °C (SHAN; ASFOUR, 1999; França Faria et al., 2005).
- 1-nonanol + 1-undecanol, 25 °C e 35 °C (França Faria et al., 2005; HUSSEIN; ASFOUR, 2009).
- 1-decanol + 1-undecanol, 25 °C e 35 °C (SHAN; ASFOUR, 1998; SHAN; ASFOUR, 1999; França Faria et al., 2005).

Baseado no cálculo dos desvios, os dados experimentais deste trabalho estão coerentes com os dados disponíveis na literatura. Quando analisada a densidade, os desvios ficam todos abaixo de 0.0016 (em valor absoluto), enquanto que para viscosidade os desvios ficam entre -0,0423 e 0,0940.

5.1.3 ESTIMATIVA DE VISCOSIDADE

Como forma de avaliar os resultados, o desvio médio relativo foi calculado entre os valores experimentais e aqueles obtidos pela Regra de Kay simples (para densidade) e Regra de Kay modificada (para viscosidade).

Os desvios médios relativos de densidade estão compreendidos no intervalo de 0,0 a 0,06 % quando utilizada a Regra de Kay simples ponderada por fração mássica e 0,01 a 0,016 % quando esta foi ponderada por fração molar.

Analisando a estimativa de viscosidade dos sistemas, pode-se inferir que a Regra de Kay modificada ponderada por fração molar apresentou melhor desempenho, sendo 1,77 % a média dos desvios (intervalo de 0,11 a 6,91 %), quando comparada com a mesma regra ponderada por fração mássica, que apresentou uma média de desvios de 1,85 % (intervalo de 0,12 a 4,98 %).

Em geral, os maiores valores de desvio médio relativo foram obtidos para misturas

formadas por componentes com maior diferença entre suas massas moleculares. Esses resultados são satisfatórios considerando a simplicidade das equações utilizadas nas estimativas. Nas Figuras 7 a 10 estão apresentados os menores desvios relativos entre os valores experimentais e calculados pelas Regras de Kay (1-octanol + 1-nonanol para viscosidade e 1-undecanol + 1-dodecanol para densidade) e os maiores valores (1-hexanol + 1-dodecanol para as duas propriedades físicas).

Figura 7 – Desvios relativos $\Delta\eta = \eta(exp) - \eta(calc)$ da viscosidade dinâmica experimental ($\eta(exp)$) da mistura 1-octanol + 1-nonanol a 25 °C ($\square$), 35 °C ($\circ$), 45 °C ($\triangle$), 55 °C ($\diamond$) e 65 °C ($\triangleright$) em relação aos valores calculados $\eta(calc)$ obtidos pela Regra de Kay modificada ponderada por fração molar em função da fração molar de 1-octanol.

Fonte: Própria autoria

Figura 8 – Desvios relativos $\Delta\eta = \eta(exp) - \eta(calc)$ da viscosidade dinâmica experimental ($\eta(exp)$) da mistura 1-hexanol + 1-dodecanol a 25 °C ($\square$), 35 °C ($\circ$), 45 °C ($\triangle$), 55 °C ($\diamond$) e 65 °C ($\triangleright$) em relação aos valores calculados $\eta(calc)$ obtidos pela Regra de Kay modificada ponderada por fração molar em função da fração molar de 1-hexanol.

Fonte: Própria autoria

Figura 9 – Desvios relativos $\Delta\rho = \rho(exp) - \rho(calc)$ da viscosidade dinâmica experimental ($\rho(exp)$) da mistura 1-undecanol + 1-dodecanol a 25 °C ($\square$), 35 °C ($\circ$), 45 °C ($\triangle$), 55 °C ($\diamond$) e 65 °C ($\triangleright$) em relação aos valores calculados $\rho(calc)$ obtidos pela Regra de Kay modificada ponderada por fração molar em função da fração molar de 1-undecanol.

Fonte: Própria autoria

Figura 10 – Desvios relativos $\Delta\rho = \rho(exp) - \rho(calc)$ da viscosidade dinâmica experimental ($\rho(exp)$) da mistura 1-hexanol + 1-dodecanol a 25 °C ($\square$), 35 °C ($\circ$), 45 °C ($\triangle$), 55 °C ($\diamond$) e 65 °C ($\triangleright$) em relação aos valores calculados $\rho(calc)$ obtidos pela Regra de Kay modificada ponderada por fração molar em função da fração molar de 1-hexanol.

Fonte: Própria autoria

5.1.4 PREDIÇÃO DE VISCOSIDADE

Os modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD foram aplicados para prever a viscosidade das misturas de álcoois graxos. Para o modelo UNIFA-VISCO os parâmetros de interação entre os grupos CH_2 , CH_3 e OH determinados por Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994) e Živković et al. (2010) foram testados. Para o modelo GC-UNIMOD foram utilizados os parâmetros de interação determinados por Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) e Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981). A Equação 4.4 foi utilizada para avaliar a performance dos modelos. De acordo com a configuração explicada por Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994), foi considerado que os parâmetros de interação de grupos são dependentes da temperatura. Na Tabela 13 estão listados os resultados para as predições dos dois modelos. Os cálculos foram realizados para cada temperatura estudada agrupada por misturas compostas por um álcool e os demais álcoois de maiores massas moleculares.

Os conjuntos de parâmetros de interação de grupos disponíveis na literatura apresentaram boa capacidade preditiva para os dois modelos estudados (DMR global menor que 2 %). Considerando que os álcoois graxos são formados por apenas três grupos funcionais, esse resultado era esperado, dada a relativa simplicidade das misturas.

Os dois conjuntos de parâmetros utilizados para modelo GC-UNIMOD apresentaram capacidades preditivas semelhantes. Por outro lado, para o modelo UNIFAC-VISCO, o conjunto de parâmetros obtido por Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994) apresentou melhor performance. Este fato pode ser atribuído à composição do banco de dados utilizado pelos autores para obtenção dos parâmetros, o qual continha misturas formadas por 1-hexanol, 1-octanol, e etanol dentre outros álcoois primários. Os mesmos componentes utilizados por Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994) estavam presentes nas misturas cujas viscosidades foram preditas. Entretanto, no banco de dados para obtenção dos parâmetros utilizado por Živković et al. (2010) havia apenas misturas formadas por 2-metil-2-propanol com n-alcanos.

Tabela 13 – DMR por grupo de misturas a (25 - 65) °C usando os parâmetros de interação formados por CH₂, CH₃ e OH disponíveis na literatura.

Grupo de misturas	T(°C)	UNIFAC-VISCO		GC-UNIMOD	
		A	B	C	D
1-hexanol + 1-heptanol					
1-hexanol + 1-octanol	25	1,22	3,04	2,19	2,16
1-hexanol + 1-nonanol	35	1,14	3,15	1,73	1,7
1-hexanol + 1-decanol	45	1,1	3,19	1,41	1,37
1-hexanol + 1-undecanol	55	1,07	3,26	1,08	1,04
1-hexanol + 1-dodecanol	65	1,06	3,33	0,8	0,77
1-heptanol + 1-octanol	25	1,25	1,99	2,07	2,04
1-heptanol + 1-nonanol	35	1,18	2	1,77	1,75
1-heptanol + 1-decanol	45	1,07	2	1,5	1,47
1-heptanol + 1-undecanol	55	0,95	1,98	1,26	1,24
1-heptanol + 1-dodecanol	65	0,88	1,99	1,05	1,03
1-octanol + 1-nonanol	25	0,77	1,34	1,01	1
1-octanol + 1-decanol	35	0,71	1,35	0,89	0,88
1-octanol + 1-undecanol	45	0,66	1,34	0,76	0,74
1-octanol + 1-dodecanol	55	0,61	1,32	0,63	0,61
	65	0,59	1,38	0,48	0,47
1-nonanol + 1-decanol	25	0,3	0,77	0,54	0,53
1-nonanol + 1-undecanol	35	0,37	0,93	0,36	0,35
1-nonanol + 1-dodecanol	45	0,35	0,92	0,26	0,26
	55	0,28	0,86	0,23	0,23
	65	0,31	0,89	0,18	0,18
1-decanol + 1-undecanol	25	0,31	0,58	0,36	0,36
1-decanol + 1-dodecanol	35	0,4	0,61	0,38	0,37
	45	0,33	0,58	0,34	0,34
	55	0,23	0,52	0,23	0,23
	65	0,2	0,5	0,21	0,2
1-undecanol + 1-dodecanol	25	0,15	0,21	0,14	0,14
	35	0,09	0,11	0,1	0,1
	45	0,09	0,13	0,1	0,1
	55	0,09	0,17	0,08	0,08
	65	0,1	0,2	0,09	0,09
Média	25	0,87	1,77	1,43	1,41
	35	0,84	1,83	1,18	1,16
	45	0,78	1,84	0,98	0,96
	55	0,71	1,83	0,79	0,77
	65	0,69	1,87	0,62	0,6

* A: Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994); B: Živković et al. (2010); C: Mag-nussen, Rasmussen e Fredenslund (1981); D: Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987)

5.2 COEFICIENTES DE LINEARIZAÇÃO DA VISCOSIDADE

O programa de geração dos valores de viscosidade cinemática dos componentes puros ácidos graxos, triacilgliceróis e solventes foi desenvolvido baseado no princípio enunciado na Equação 4.3, que permite, com alguns dados experimentais dos componentes, ajustar a equação e, assim, obter os coeficientes angular e linear característicos de cada componente puro. Assim, o banco de dados utilizados por Ceriani, Gonçalves e Coutinho (2011) foi usado para linearização da viscosidade de ácidos graxos e triacilgliceróis. Já para linearização da viscosidade dos solventes foram utilizados os dados obtidos por Florido et al. (2017) e dados obtidos pelo grupo de pesquisa por meio de projetos FAPESP anteriores (2006/00646-4; 2006/06954-2). Os valores dos coeficientes angular (A) e linear (B) calculados das linearizações e utilizados como entrada do programa gerador de viscosidade estão listados nas Tabelas 14, 15 e 16.

Tabela 14 – Coeficientes da equação de linearização da viscosidade cinemática de ácidos graxos em função da temperatura.

Ácidos Graxos	A	B	R ²
C ₇ H ₁₄ O ₂ (Heptanóico)	1860,6	-4,80	0,99
C ₈ H ₁₆ O ₂ (Caprílico)	2107,6	-5,35	0,99
C ₉ H ₁₈ O ₂ (Pelargônico)	2210,2	-5,37	0,99
C ₁₀ H ₂₀ O ₂ (Cáprico)	2254,3	-5,32	0,98
C ₁₂ H ₂₄ O ₂ (Láurico)	2420,8	-5,42	1,00
C ₁₄ H ₂₈ O ₂ (Mirístico)	2517,2	-5,40	0,98
C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (Palmítico)	2719,6	-5,72	0,99
C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (Esteárico)	2695,5	-5,43	0,99
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (Oléico)	2881,8	-6,23	1,00
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (Linoléico)	2850,9	-6,52	1,00
C ₁₈ H ₃₀ O ₂ (Linolênico)	2285,1	-5,06	0,99
C ₂₂ H ₄₂ O ₂ (Erúcico)	2960,4	-5,94	1,00

As informações de coeficientes lineares e angulares foram organizadas em planilhas tipo CSV (*comma separated values*) para serem importadas pelo programa de geração de viscosidade de componentes puros. Este programa tem por objetivo calcular a viscosidade dos componentes puros supracitados nos intervalos de 278 a 373 K e 278,15 a 373,15 K,

Tabela 15 – Coeficientes da equação de linearização da viscosidade cinemática de triacilgliceróis em função da temperatura.

Triacilgliceróis	A	B	R ²
Tributirina	3083.2	-8.19	1.00
Tricaprilina	2748,2	-6,26	1,00
Tricaprina	1566,5	-2,57	0,99
Trilaurina	2523,0	-4,96	0,99
Trimiristina	2735,6	-5,30	1,00
Tripalmitina	2688,9	-4,99	0,99
Triestearina	2553,9	-4,44	1,00
Trioleína	3228,5	-6,64	0,99
Trilinoleína	3228,5	-7,26	1,00
Trilinolenina	2399,3	-5,04	1,00

Tabela 16 – Coeficientes da equação de linearização da viscosidade cinemática de solventes em função da temperatura.

Solventes	A	B	R ²
1-Butanol	2174.40	-19.96	1,00
1-Propanol	1954,10	-19,26	1,00
2-Propanol	2518,30	-21,31	1,00
1-Pentanol	2276,10	-19,83	1,00
1-Hexanol	2600,60	-20,81	1,00
Hexano	575,28	-16,37	1,00
Etanol	1698,50	-19,13	1,00
Etanol Anidro	1644,30	-18,97	1,00

com passo de 5 K para ambos os intervalos, aplicando a Equação 4.3. Totaliza assim, 310 componentes puros de solventes e 880 dados de componentes puros de ácidos graxos e triacilgliceróis. Ao final da execução, um arquivo tipo CSV é gerado com as seguintes informações: nome do componente, temperatura e viscosidade cinemática. Posteriormente, os dados gerados são importados para o banco de dados. Para o conjunto de dados de ésteres, as propriedades dos componentes puros utilizados foram obtidos por Pratas et al. (2010), Pratas et al. (2011) e Matos et al. (2001).

5.3 COMPOSIÇÃO TOTAL DO BANCO DE DADOS

O banco de dados *viscosidades* contém 1.471 dados de componentes puros, 3.974 dados de misturas para otimização e 450 misturas para predição, provenientes da revisão sistemática de literatura (item 4.1.1), busca no banco de dados NIST (item 4.1.3) e também experimentos realizados no LES/FZEA. As misturas estão divididas nas categorias álcoois graxos, óleos vegetais, óleos essenciais, ésteres, alcanos e dados do NIST. Na Tabela 17, são apresentados (descritivamente) a origem dos dados, suas respectivas quantidades e também sua classificação para distinguir se foram usados para otimização (modelagem) ou predição.

Tabela 17 – Relação da classificação dos registros contidos no Banco de Dados.

Categoria	Quantidade	Classificação	Origem
Álcoois Graxos	700	Modelagem	Dados experimentais obtidos neste trabalho e publicados por Pinto et al. (2019)
Óleos essenciais	64	Modelagem	Comelli, Francesconi e Castellari (2001)
	122	Modelagem	Florido et al. (2014)
	42	Modelagem	Gonçalves et al. (2014)
	256	Predição	Gonçalves et al. (2018)
Óleos vegetais	178	Modelagem	Cedeño, Prieto e Huidobro (2000)
	288	Modelagem	Rodriguez et al. (1994)
	129	Modelagem	Valeri e Meirelles (1997)
	70	Modelagem	Gonçalves et al. (2007)
	659	Modelagem	Florido et al. (2017)
	13	Predição	Rabelo et al. (2000)
	70	Predição	Ayranci e Akgul (2003)
NIST	30	Modelagem	Shan e Asfour (1999)
	18	Modelagem	Hussein e Asfour (2009)
	216	Modelagem	Cano-Gómez et al. (2012)
	7	Modelagem	Parks e Schwenk (1923)
	9	Modelagem	Orge et al. (1997)
	11	Modelagem	Franjo et al. (1995)
	21	Modelagem	Ryzhkov e Sukhotin (1961)
	14	Modelagem	Dubey, Sharma e Dubey (2008)
	41	Modelagem	Bamelis, Huyskens e Meussen (1965)

...Continua na próxima página

Tabela 17 – Continuação da página anterior

Categoria	Quantidade	Classificação	Origem
	22	Modelagem	Jiménez et al. (1998)
	14	Modelagem	Dubey Gyan P. and Sharma (2008)
	14	Predição	Dubey e Sharma (2008)
	9	Predição	Trew e Watkins (1933)
	12	Predição	Shan e Asfour (1999)
	11	Predição	Franjo et al. (1995)
	9	Predição	Orge et al. (1997)
Alcanos	45	Modelagem	Matos et al. (2001)
	99	Modelagem	Aissa, Radović e Kijevčanin (2018)
	99	Modelagem	Aissa, Radović e Kijevčanin (2018)
Ésteres	6	Modelagem	Gonçalves et al. (2007)
	145	Modelagem	Matos et al. (2001)
	99	Modelagem	Aissa, Radović e Kijevčanin (2018)
	162	Modelagem	Wang, Wang e Chen (2016)
	140	Modelagem	Yang et al. (2018)
	426	Modelagem	Dados ainda não publicados (Processo Fapesp 2014/09757-0)
	98	Modelagem	Knothe e Steidley (2007)
	4	Predição	Nogueira et al. (2010)
	52	Predição	Freitas et al. (2011)

5.4 OTIMIZAÇÃO DE DADOS

De acordo com estudo realizado sobre os dois modelos (UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD), em função dos parâmetros de interação de grupos, é possível afirmar que são funções complexas e multimodais. Sabendo que não existe apenas um mínimo na função e que pode haver mais de um mínimo local (diferentes valores do conjunto de parâmetros otimizados podem resultar no mesmo valor da função objetivo), foi necessário desenvolver estratégias para impedir que o processo de otimização fosse interrompido em mínimos locais e não globais. A ação de encontrar o mínimo da função está diretamente ligada ao seu ponto de partida, a estimativa inicial, pois dependendo do caminho escolhido para otimização, o método pode ficar aprisionado em um mínimo local, levando à conclusão errônea de que este seja o mínimo global da função.

Assim, a estratégia aplicada (ilustrada na Figura 11) foi realizar várias rotinas de otimização partindo de pontos de partida (chutes) diferentes, iniciando com o valor de zero para todos os parâmetros e analisando a condição de saída do método de otimização de *Levenberg-Marquadt*:

- Condição de saída *True*: significa que o mínimo foi encontrado e uma nova rotina de otimização iniciava-se com valores aleatórios para o conjunto de parâmetros.
- Condição de saída *False*: método pode ter sido interrompido por motivo de exceder o número de iterações, mas não por ter encontrado o mínimo da função. Sendo assim, a rotina posterior de otimização era iniciada com o conjunto de parâmetros encontrados na rotina de otimização finalizada.

Figura 11 – Fluxograma da estratégia aplicada para otimização dos parâmetros de interação de grupos (N representa o número de iterações)

Fonte: Própria Autoria

A função *least_squares* foi implementada passando como parâmetros apenas o vetor de dados a serem otimizados (parâmetros de interação de grupos) e o método de otimização escolhido, no caso *lm* (*Levenberg Marquadt*). Todas as outras condições de execução como início de otimização e valores dos chutes foram implementadas sequencialmente no algoritmo de otimização. Os mesmos procedimentos foram empregados na otimização do modelo GC-UNIMOD e UNIFAC-VISCO, dada a semelhança lógica dos modelos estudados.

Entretanto, o número de parâmetros de interação de grupos otimizados variou de 9 a 144 dependendo do conjunto de dados utilizados (exemplo: para álcoois graxos são otimizados 9 parâmetros e para otimização de óleos vegetais tem-se 81 parâmetros). O aumento do número de parâmetros e também o aumento do número de componentes das misturas utilizadas na otimização influenciaram de forma diretamente proporcional

no tempo de execução das otimizações. Dessa forma, foi utilizado o compilador *Numba*, que permitiu acelerar a execução da função (escrita estritamente em *Python*) para cálculo dos parâmetros de interação de grupos, reduzindo seu tempo de execução em 10 vezes.

5.5 PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE GRUPOS DOS MODELOS UNIFAC-VISCO E GC-UNIMOD

Como descrito nos objetivos deste trabalho, fez-se a divisão das misturas agrupando-as em álcoois graxos, óleos essenciais, óleos vegetais e biodiesel, para proceder a obtenção dos parâmetros de interação de grupos individualizados para cada conjunto de dados. Além disso, todas as misturas foram agrupadas a fim de obter parâmetros de interação de grupos globais para os modelos estudados. A seguir, serão descritos os conjuntos de dados utilizados, detalhes das rotinas de otimização e o conjunto de parâmetros de interação obtidos para cada categoria estudada.

5.5.1 ÁLCOOIS GRAXOS

Na otimização dos álcoois graxos foram utilizados 700 dados experimentais obtidos neste trabalho e publicados por [Pinto et al. \(2019\)](#), envolvendo oito componentes puros em cinco temperaturas diferentes (25 °C a 65 °C, intervalo de 10 °C) e três grupos funcionais (CH₂, CH₃, OH). Para os dois modelos estudados foram consideradas duas configurações, a primeira minimizando a função objetivo DMR (Equação [4.4](#)) e a segunda minimizando a função objetivo baseada na incerteza (Equação [4.5](#)).

Na otimização realizada para o modelo UNIFAC-VISCO, considerando a função objetivo DMR, o menor valor encontrado foi de 1,06 % e tempo de execução igual a 44 minutos. Considerando a minimização da função objetivo baseada na incerteza, obteve-se um desvio médio relativo de 1,10 % e tempo de execução de 5 horas e 49 minutos.

Quando considerada a otimização utilizando o modelo GC-UNIMOD, para a primeira e segunda configurações foram encontrados os valores de 1,04 % e 1,12 % de DMR,

respectivamente. Para a primeira configuração os resultados foram obtidos após 9 horas e 20 minutos, enquanto que para a segunda configuração o tempo de execução foi de 8 horas.

Em cada rotina de otimização, para os dois modelos estudados, foram determinados nove parâmetros de interação de grupos contemplando os grupos CH₂, CH₃, OH. Os resultados de cada modelo, UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD, estão listados nas Tabelas 18 e 19; e Tabelas 20 e 21, respectivamente.

Tabela 18 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para álcoois graxos (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH
CH ₂	0,00	255,68	-20,13
CH ₃	-772,21	0,00	6380,54
OH	-536,60	5457,63	0,00

Tabela 19 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para álcoois graxos (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH
CH ₂	0,00	-168,63	581,15
CH ₃	-700,34	0,00	2557,39
OH	-700,07	2978,89	0,00

Tabela 20 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para álcoois graxos (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH
CH ₂	0,00	134,18	-1295,30
CH ₃	339,88	0,00	-1501,02
OH	340,32	1956,31	0,00

Tabela 21 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para álcoois graxos (2ª Configuração: FO = Equação 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH
CH ₂	0,00	-880,09	-1678,19
CH ₃	252,05	0,00	-1836,04
OH	252,54	-1230,93	0,00

5.5.2 ÓLEOS ESSENCIAIS

O conjunto de dados de óleos essenciais utilizado para otimização foi composto por 228 registros (COMELLI; FRANCESCONI; CASTELLARI, 2001; FLORIDO et al., 2014; GONÇALVES et al., 2014), formados por onze componentes puros, com grande variedade de funções químicas (hidrocarboneto, éster, álcool, aldeído, cetona e éter). Considerando suas variações de temperatura, totalizaram 14 componentes puros diferentes na etapa de otimização. Para esse conjunto de dados também foram consideradas as duas configurações de otimização, a primeira minimizando a Equação 4.4 e a segunda minimizando a Equação 4.5.

Os valores de 2,01 % e 2,68 % de DMR foram obtidos para a primeira e segunda configurações do modelo UNIFAC-VISCO, respectivamente. Os tempos de execução dos algoritmos de otimização dos parâmetros para os óleos essenciais tiveram expressivo incremento em relação aos tempos de execução das otimizações dos álcoois graxos. Para primeira configuração o resultado foi obtido após 4 dias e 46 minutos; já para a segunda configuração, o tempo de execução foi de 7 dias, 9 horas e 6 minutos. Esse aumento do tempo de processamento deve-se ao aumento do número de parâmetros otimizados e a quantidade de dados envolvidos no processo.

A resolução da otimização dos dados para o modelo GC-UNIMOD necessitou de menos tempo de processamento quando comparado ao modelo UNIFAC-VISCO. Assim, para o conjunto de dados óleos essenciais, utilizando o modelo GC-UNIMOD, os resultados provenientes da primeira configuração (FO = Equação 4.4) foram: DMR igual a 0,84 % obtida com 59 minutos de processamento, utilizando o valor 73 como semente geradora

de números aleatórios. Para a segunda configuração (FO = Equação 4.5) obteve-se um DMR de 1,08 % obtida com 43 minutos de processamento, utilizando o valor 27 como semente geradora de números aleatórios.

Os parâmetros de interação de grupos (CH_2 , CH_3 , OH, COO, CO, CH, HCO, H_2O) para os dois modelos estudados, UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD, estão listados nas Tabelas 22 e 23, e Tabelas 24 e 25, respectivamente.

Tabela 22 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para óleos essenciais (1ª Configuração: FO = Equação 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CO	CH	HCO	H ₂ O	O
CH ₂	0,00	3077,21	497,25	1386,05	3278,14	3700,30	3659,86	3050,72	2048,05
CH ₃	2125,01	0,00	3187,75	1480,57	3412,50	785,01	3523,07	3169,22	2063,25
OH	-48,50	-788,97	0,00	1626,71	3515,90	721,58	-64,07	-867,56	416,89
COO	69,44	2282,78	2220,07	0,00	823,00	-334,54	224,00	-1695,38	303,00
CO	2812,89	1510,57	-314,77	-36,00	0,00	-534,85	-205,00	-1181,07	60,00
CH	2841,91	-1577,16	2388,01	-3064,57	712,66	0,00	3131,53	2746,44	2202,18
HCO	809,38	-1711,64	2952,48	-172,00	-686,00	-274,84	0,00	2376,89	734,00
H ₂ O	682,10	120,98	851,98	646,34	3465,81	-672,61	2824,10	0,00	691,00
O	33,06	-1844,32	-163,37	-839,00	404,00	56,97	975,00	-581,00	0,00

Tabela 23 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para óleos essenciais (2ª Configuração: FO = Equação 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CO	CH	HCO	H ₂ O	O
CH ₂	0,00	240,33	2410,26	3308,29	556,94	3786,42	1116,84	1980,76	2489,57
CH ₃	2172,59	0,00	2276,91	3234,16	319,47	3945,07	942,07	1360,44	2410,96
OH	1543,60	-64,10	0,00	2547,51	487,35	4048,61	1112,47	-871,21	397,87
COO	1473,99	-160,04	2077,93	0,00	933,00	-888,96	-726,00	-868,67	709,00
CO	204,96	-357,61	1727,35	398,00	0,00	994,06	-256,00	1464,42	-485,00
CH	1685,55	797,34	-324,60	2821,50	-3658,27	0,00	-2905,35	-1622,18	2069,71
HCO	733,95	-490,10	310,07	961,00	370,00	36,05	0,00	1439,48	602,00
H ₂ O	1116,37	602,74	933,11	-4,56	529,16	4069,02	1226,78	0,00	357,00
O	511,79	-108,24	-476,60	-328,00	-654,00	-159,92	112,00	-703,00	0,00

Tabela 24 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para óleos essenciais (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CO	CH	HCO	H ₂ O	O
CH ₂	0,00	-658,29	-2561,07	53,23	-2762,82	-1977,51	-2420,98	415,84	-2620,58
CH ₃	-1961,00	0,00	-2560,99	-1116,53	-2775,94	-2056,48	-1422,79	447,69	952,90
OH	-2019,01	999,43	0,00	-1244,39	-2773,11	-1712,68	127,29	1292,01	-1793,78
COO	-2036,17	355,87	931,83	0,00	259,29	-99,55	-224,09	412,52	553,81
CO	737,88	-1003,46	669,04	237,97	0,00	728,10	-147,46	566,74	473,45
CH	-2077,92	876,53	-1406,82	303,91	727,79	0,00	-2360,17	368,73	883,66
HCO	232,14	-265,29	-2558,44	629,79	164,06	-2200,09	0,00	716,62	-616,60
H ₂ O	-505,84	-645,59	-2560,59	-334,49	909,03	577,98	-818,57	0,00	-399,63
O	-2113,14	851,80	572,39	795,77	-141,21	-200,65	474,24	-678,88	0,00

Tabela 25 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para óleos essenciais (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CO	CH	HCO	H ₂ O	O
CH ₂	0,00	-2862,79	-2071,24	-839,63	-2241,51	-1912,63	-2682,40	346,25	-996,12
CH ₃	-2352,29	0,00	-2055,81	773,73	650,94	-2045,79	-2654,61	393,07	66,35
OH	1116,58	-2862,92	0,00	-1790,37	-633,61	-1920,22	-2665,48	1184,46	623,66
COO	-820,40	868,86	218,44	0,00	42,42	-1027,92	-330,59	358,88	-698,75
CO	-663,49	703,65	453,59	-778,48	0,00	-167,82	950,02	-257,82	-889,25
CH	-2359,62	1784,45	-1553,70	-1804,54	207,75	0,00	973,77	214,64	348,80
HCO	-2360,15	394,52	962,09	-865,03	-789,91	746,37	0,00	249,02	-206,43
H ₂ O	-2356,33	-2,64	-2055,51	-1755,16	-2244,57	-1807,67	-860,82	0,00	104,34
O	892,82	-2863,41	-1877,88	997,27	-260,22	-344,44	-332,48	-180,59	0,00

5.5.3 ÉSTERES

Foram utilizados 1076 dados, provenientes dos trabalhos desenvolvidos por Gonçalves et al. (2007), Matos et al. (2001), Aissa, Radović e Kijevčanin (2018), Wang, Wang e Chen (2016), Yang et al. (2018), Knothe e Steidley (2007) e dados ainda não publicados de experimentos do LES (FLORIDO, 2018). As duas configurações de otimização (minimizando as equações 4.4 e 4.5) foram consideradas para o conjunto de dados de ésteres.

Utilizando o modelo UNIFAC-VISCO, as sementes para geração dos número aleatórios, usados nos pontos de partida da busca pelo mínimo global das funções, foram 10 e 89 para a primeira e segunda configurações, respectivamente. Foram obtidos os valores de DMR de 2,94 % e 3,33 % para a primeira e segunda configuração, respectivamente.

Para o modelo GC-UNIMOD, os valores de DMR obtidos para a primeira e segunda configurações do conjunto de dados de ésteres foram 2,43 % e 3,19 %, respectivamente. Como sementes geradoras dos valores aleatórios foram utilizados os valores 11 e 89 para a primeira e segunda configuração, respectivamente.

De acordo com os processos de otimização, o modelo GC-UNIMOD necessitou de um tempo menor de processamento, nas duas configurações, quando comparado com o modelo UNIFAC-VISCO. Os parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC-VISCO estão apresentados nas Tabelas 26 e 27 enquanto que os parâmetros do modelo GC-UNIMOD estão listados nas Tabelas 28 e 29.

Tabela 26 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para ésteres (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	HC=CH
CH ₂	0,00	3694,29	119,66	1203,11	210,53
CH ₃	-1200,06	0,00	2771,78	948,91	2527,14
OH	-749,92	-366,41	0,00	3927,40	2247,65
COO	2393,03	-323,82	1528,06	0,00	2282,88
HC=CH	45,17	-386,84	-296,22	124,02	0,00

Tabela 27 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para ésteres (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	HC=CH
CH ₂	0,00	504,85	176,19	2741,26	-980,01
CH ₃	-1203,81	0,00	2536,09	-149,74	243,11
OH	-677,70	2643,24	0,00	681,91	633,82
COO	1854,25	-4,19	559,49	0,00	-4556,78
HC=CH	-769,52	40,45	-320,66	2062,42	0,00

Tabela 28 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para ésteres (1ªConfiguração: FO = Equação 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	HC=CH
CH ₂	0,00	-2142,99	-443,26	-2876,18	999,77
CH ₃	275,28	0,00	-1663,52	-2877,30	2339,33
OH	-299,72	-1124,19	0,00	-1659,02	-519,01
COO	263,05	-2135,23	-1705,56	0,00	2158,61
HC=CH	222,23	-2152,48	-1256,21	-1642,10	0,00

Tabela 29 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para ésteres (2ªConfiguração: FO = Equação 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	HC=CH
CH ₂	0,00	814,00	543,16	3157,35	-1592,64
CH ₃	271,69	0,00	1903,71	2543,54	-1651,80
OH	191,55	2335,42	0,00	-340,46	-1329,06
COO	615,22	-584,19	420,88	0,00	891,33
HC=CH	213,16	-402,68	440,06	2440,58	0,00

5.5.4 ÓLEOS VEGETAIS

Em especial, para o conjunto de dados de óleos vegetais (formados por ácidos graxos, triacilgliceróis e solventes) foram propostas duas distribuições de grupos funcionais. A primeira distribuição contempla a proposição de um grupo característico, CH₂CHCH₂, para moléculas de triacilgliceróis (TAG). No entanto, a segunda distribuição possui apenas grupos funcionais clássicos na divisão de grupos dos componentes puros.

Em ambas distribuições foram utilizados 1.324 dados (CEDEÑO; PRIETO; HUIDO-BRO, 2000; VALERI; MEIRELLES, 1997; FLORIDO et al., 2017; GONÇALVES et al., 2007; RODRIGUEZ et al., 1994) na rotina de otimização para os dois modelos estudados, UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD. As duas configurações de otimização (minimizando as equações 4.4 e 4.5) foram consideradas para este conjunto de dados.

5.5.4.1 Otimização com o grupo CH_2CHCH_2

Utilizando o modelo GC-UNIMOD para otimização do conjunto de dados de óleos vegetais foram obtidos os valores de DMR de 6,22 % e 9,06 % para a primeira e segunda configurações de otimização, respectivamente. Os tempos de processamento, para avaliar 20 vezes as funções das duas configurações ficaram muito próximos, aproximadamente 3 dias. Para o modelo UNIFAC-VISCO, a primeira configuração obteve DMR igual a 6,80 %, enquanto que para a segunda configuração o valor de DMR foi de 9,82 %.

Os parâmetros de interação de grupos para os modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD estão apresentados nas Tabelas 30 e 31 e Tabelas 32 e 33, respectivamente.

Tabela 30 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para óleos vegetais (CH₂CHCH₂) (1ª Config.: FO = Eq. 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CH	H ₂ O	HC=CH	COOH	CH ₂ CHCH ₂
CH ₂	0,00	-2169,98	-59,37	1412,54	937,65	-403,24	2942,50	4496,38	1838,31
CH ₃	-678,35	0,00	2972,14	-3481,10	433,10	-123,22	-100,59	4399,26	1838,37
OH	-775,08	-2768,82	0,00	-3400,72	-2526,83	-65,32	-120,93	4515,48	1941,31
COO	-368,25	-2826,77	-234,52	0,00	421,30	-1136,17	2194,43	-26,98	-2927,68
CH	1669,80	-3454,50	-481,58	68,06	0,00	0,00	1112,65	-123,67	-2973,76
H ₂ O	-653,87	-2767,47	-37,02	-44,29	0,00	0,00	255,08	-388,27	-236,77
HC=CH	-556,48	-3169,48	-354,04	819,79	152,99	-1219,79	0,00	166,18	942,15
COOH	-851,73	-2582,61	2599,34	-2728,08	363,69	-1149,31	3049,14	0,00	-3063,15
CH ₂ CHCH ₂	-368,25	699,83	-234,53	887,60	278,35	-1135,89	2033,65	-26,93	0,00

Tabela 31 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para óleos vegetais (CH₂CHCH₂) (2ª Config.: FO = Eq. 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CH	H ₂ O	HC=CH	COOH	CH ₂ CHCH ₂
CH ₂	0,00	299,62	-702,62	-269,04	338,38	-223,59	716,70	-235,69	-1757,99
CH ₃	238,03	0,00	-401,63	468,21	-214,88	-209,17	-371,25	198,97	706,80
OH	-673,40	37,99	0,00	-1,19	-245,16	-307,36	-1012,70	100,96	-1307,49
COO	-178,84	2352,66	-698,45	0,00	34,49	-9,22	300,70	-263,93	999,92
CH	173,41	-433,80	-337,08	11,88	0,00	0,00	20,72	33,88	6,31
H ₂ O	-73,28	-469,59	-89,78	-19,33	0,00	0,00	-1,69	-10,48	-2,19
HC=CH	-332,06	-118,26	-78,92	69,74	45,29	-9,05	0,00	-283,06	20,21
COOH	-683,75	92,19	43,75	-1113,68	54,89	-7,49	-238,02	0,00	-45,82
CH ₂ CHCH ₂	-178,86	2094,31	-699,20	-1259,83	17,72	-5,60	176,98	-116,26	0,00

Tabela 32 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para óleos vegetais (CH₂CHCH₂) (1ªConfig.: FO = Eq. 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CH	H ₂ O	HC=CH	COOH	CH ₂ CHCH ₂
CH ₂	0,00	-1913,39	396,82	2912,04	694,47	595,17	-3322,45	1048,15	-1577,16
CH ₃	177,55	0,00	2099,21	2405,20	36,92	624,65	-3322,54	635,76	-1590,51
OH	-351,01	-1919,50	0,00	-510,66	-29,06	627,16	128,29	-519,61	283,25
COO	49,29	-1946,33	-613,17	0,00	919,60	943,15	1440,14	731,10	-1310,06
CH	69,44	652,02	-1100,50	459,97	0,00	-645,25	443,70	-1498,31	885,93
H ₂ O	49,36	-816,94	-122,05	-226,49	428,60	0,00	-755,97	-86,03	-321,76
HC=CH	-384,46	-1737,66	-222,52	-704,83	-39,21	259,27	0,00	210,59	-1834,97
COOH	-152,44	-899,32	-650,98	1906,11	-1255,19	279,19	-3322,66	0,00	-343,99
CH ₂ CHCH ₂	49,34	-1807,27	-613,29	-1015,77	-115,81	469,73	1093,01	501,54	0,00

Tabela 33 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para óleos vegetais (CH₂CHCH₂) (2ªConfig.: FO = Eq. 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CH	H ₂ O	HC=CH	COOH	CH ₂ CHCH ₂
CH ₂	0,00	2372,00	-1033,11	-2453,06	396,89	42,19	173,13	-495,06	2235,30
CH ₃	-149,33	0,00	-1242,19	474,57	841,91	-449,71	877,39	-1772,67	-2037,02
OH	-514,95	413,20	0,00	-2454,09	-605,03	-364,03	368,71	-1044,37	-2027,35
COO	-345,52	1948,93	-1138,03	0,00	-769,40	-673,32	760,14	74,92	1800,43
CH	-217,11	858,95	729,64	-527,32	0,00	897,26	593,66	752,13	-534,49
H ₂ O	192,50	-60,57	672,47	616,65	-553,02	0,00	-7,03	568,42	-1024,25
HC=CH	-517,99	-129,68	842,17	-381,60	696,15	-785,74	0,00	704,28	163,22
COOH	-212,83	645,91	-512,91	-98,40	-799,45	525,12	-551,99	0,00	-681,91
CH ₂ CHCH ₂	1433,23	1695,14	-1138,01	1243,22	-227,82	-769,19	-513,15	-477,24	0,00

5.5.4.2 Otimização com distribuição clássica de grupos funcionais

Na otimização para versão clássica de distribuição de grupos funcionais do modelo UNIFAC-VISCO foram obtidos valores de DMR iguais a 6,89 % e 8,99 % para primeira e segunda configurações, respectivamente. Para ambas otimizações, o valor 10 foi utilizado como semente de geração dos valores aleatórios. Os tempos de resolução da otimização para o modelo UNIFAC-VISCO são superiores ao tempo necessário para o modelo GC-UNIMOD. Os parâmetros de interação de grupos estão apresentados nas Tabelas [34](#) e [35](#).

Para o modelo GC-UNIMOD na configuração clássica de distribuição de grupos funcionais foram obtidos os valores de DMR de 6,55 % e 10,53 % para a primeira e segunda configurações, respectivamente. A semente geradora de valores aleatórios empregada na primeira configuração foi 11 este processamento teve tempo de execução 4 dias e 3 horas. Para segunda configuração, a semente utilizada foi 23 e o tempo de processamento foi de 1 dia, 23 horas e 2 minutos. Os parâmetros de interação de grupos estão apresentados nas Tabelas [36](#) e [37](#).

Tabela 34 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para óleos vegetais (clássica) (1ªConfig.: FO = Eq. 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CH	H ₂ O	HC=CH	COOH
CH ₂	0,00	-3121,50	-2171,76	-1919,04	-2573,03	-463,26	1280,89	4647,32
CH ₃	-717,68	0,00	-2336,65	1582,25	-2182,97	-434,38	-320,78	4779,42
OH	-794,29	-4044,58	0,00	1772,58	1942,80	-429,99	-431,56	4938,09
COO	-256,96	812,87	-2142,20	0,00	-3099,46	-512,57	3132,26	615,43
CH	2422,79	-4618,31	-3278,54	-3846,58	0,00	42,89	2312,10	660,32
H ₂ O	-626,16	-4026,73	459,96	-3561,24	-19,57	0,00	746,94	-33,10
HC=CH	-304,55	-4098,38	-2571,52	1624,28	-3516,75	-991,72	0,00	857,56
COOH	-771,62	-3602,00	1323,86	-3486,14	-2527,70	-485,83	378,25	0,00

Tabela 35 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos UNIFAC-VISCO para óleos vegetais (clássica) (2ªConfig.: FO = Eq. 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CH	H ₂ O	HC=CH	COOH
CH ₂	0,00	-1771,40	1104,14	-2302,12	2462,66	-670,69	178,71	-1402,82
CH ₃	2212,65	0,00	3111,26	-2527,25	1,90	889,37	-1909,91	305,71
OH	-756,05	1563,45	0,00	2166,69	-1374,48	807,31	361,74	227,09
COO	-240,95	-2060,67	3134,03	0,00	-19,62	-156,70	309,48	55,62
CH	-885,83	-2394,72	2495,68	319,33	0,00	817,18	-291,16	-324,67
H ₂ O	-675,83	-1605,95	561,51	-922,27	252,55	0,00	95,00	638,49
HC=CH	-162,77	616,69	-216,61	804,31	342,53	766,27	0,00	-512,98
COOH	-747,17	-182,90	-43,12	749,48	324,26	-258,02	883,84	0,00

Tabela 36 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para óleos vegetais (clássica) (1ªConfig.: FO = Eq. 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CH	H ₂ O	HC=CH	COOH
CH ₂	0,00	-1835,50	1439,01	3918,34	-807,51	698,09	2754,61	-1956,87
CH ₃	114,73	0,00	3061,37	-1550,50	-429,81	753,89	-710,13	-1998,33
OH	3013,89	-1841,33	0,00	-1496,45	-1724,00	768,89	-1103,64	1781,63
COO	216,34	-1838,67	2664,12	0,00	-1463,87	592,49	-1143,22	-1822,76
CH	319,87	2084,55	-767,91	1975,10	0,00	454,53	-1344,96	-1036,04
H ₂ O	326,57	-794,36	190,43	-1044,64	317,05	0,00	-269,03	-1598,40
HC=CH	-329,81	-1738,16	-77,24	-1535,73	1254,85	638,48	0,00	1451,42
COOH	565,21	-283,66	-423,87	-335,54	-1669,81	574,03	2525,01	0,00

Tabela 37 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD para óleos vegetais (clássica) (2ªConfig.: FO = Eq. 4.5).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CH	H ₂ O	HC=CH	COOH
CH ₂	0,00	119,91	359,05	1134,18	-773,77	420,94	1888,18	1481,53
CH ₃	495,45	0,00	2440,19	4216,38	-1122,46	421,45	591,08	-3498,45
OH	253,49	-402,25	0,00	-968,40	-1646,40	591,62	348,97	-3498,54
COO	3239,24	-866,64	351,59	0,00	2199,31	875,67	1264,00	970,94
CH	2330,75	2287,91	366,55	-1114,72	0,00	295,54	627,69	-1706,54
H ₂ O	267,49	-174,87	800,81	826,54	-304,20	0,00	155,80	-1611,04
HC=CH	-292,56	1346,48	441,50	2529,79	-5,48	66,74	0,00	942,87
COOH	352,11	-366,51	558,25	2368,94	-1583,90	24,18	1210,12	0,00

5.5.5 PARÂMETROS DE INTERAÇÃO GLOBAIS

A otimização completa do modelo GC-UNIMOD consiste na otimização de 12 parâmetros de interação, envolvendo todas os grupos funcionais estudados (CH_2 , CH_3 , OH , COO , C=O , CH , HC=O , H_2O , O , HC=CH , COOH e CH_2CHCH_2) e utilizando todas as misturas do banco de dados (3.274). A semente geradora de valores aleatório utilizada foi 3 obtendo um DMR de 6,95 %. Os parâmetros de interação estão listados na Tabela 38. Considerando a diversidade de misturas que compõem o banco de dados de otimização, este resultado pode ser caracterizado como excelente, pois obteve-se uma acurácia superior a 93 %.

A segunda configuração para otimização (minimizando a Equação 4.5) não foi utilizada para obtenção dos 12 parâmetros de interação, pois esta apresentou, em todos os conjuntos de misturas, valores de DMR maiores que quando utilizada a primeira configuração.

Vale ressaltar que, a otimização completa dos parâmetros globais do UNIFAC-VISCO tornou-se inviável do ponto de vista temporal (superior a 60 dias), além das dificuldades técnicas encontradas.

Tabela 38 – Conjunto de parâmetros de interações de grupos GC-UNIMOD (1ª Configuração: FO = Equação 4.4).

	CH ₂	CH ₃	OH	COO	CO	CH	HCO	H ₂ O	O	HC=CH	COOH	CH ₂ CHCH ₂
CH ₂	0,00	2741,38	2462,42	-2817,80	-2682,49	1503,30	1050,61	289,58	-1198,94	-1216,17	-1146,11	-1487,85
CH ₃	-308,61	0,00	3075,82	1887,10	225,12	1643,16	-4204,08	287,41	-1744,59	-1193,36	-456,69	1159,62
OH	147,25	-622,42	0,00	1363,11	557,53	1021,74	-1651,25	282,62	880,02	1394,70	312,48	653,53
COO	-157,51	-664,21	-234,75	0,00	306,82	590,59	-276,87	385,42	-186,96	1249,22	120,57	-501,81
CO	15,17	730,12	582,40	-433,02	0,00	-657,19	-90,76	159,89	-597,24	28,07	-825,54	-32,83
CH	11,83	-737,51	-513,37	350,83	355,04	0,00	0,03	315,70	-513,43	-982,93	-970,12	-1392,38
HCO	-30,12	-365,02	1523,49	-538,83	382,96	-197,25	0,00	-234,10	-49,82	193,33	-866,06	-854,88
H ₂ O	42,76	-324,28	241,48	-1399,67	-2688,69	-678,38	10,54	0,00	363,22	-35,86	422,53	-1682,65
O	942,65	1116,95	850,35	-39,52	684,21	624,03	320,65	827,95	0,00	267,33	-268,12	105,69
HC=CH	-344,36	-167,68	-78,32	-744,43	944,20	607,24	87,19	65,31	-22,25	0,00	892,90	754,11
COOH	129,62	1822,76	-448,28	-696,62	-852,75	618,66	280,35	-475,92	-171,75	-1367,54	0,00	-499,19
CH ₂ CHCH ₂	-184,15	1909,98	-47,60	-2817,78	304,45	833,67	-128,96	-260,01	-884,54	-1461,60	919,26	0,00

5.6 RESUMO E ANÁLISE DA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE GRUPOS PARA OS MODELOS UNIFAC-VISCO E GC-UNIMOD

Os resultados obtidos para otimização dos parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD estão resumidos nas Tabelas 39. Os valores de desvios médios relativos, para primeira e segunda configuração, estão listados de acordo com o conjunto de dados utilizado no processo.

Tabela 39 – Resumo dos valores de DMR para as duas configuração aplicadas na otimização dos dois modelos estudados.

	UNIFAC-VISCO		GC-UNIMOD	
	1ªConfig.	2ªConfig.	1ªConfig.	2ªConfig.
Álcoois Graxos	1,06 %	1,10 %	1,04 %	1,12 %
Óleos essenciais	2,01 %	2,68 %	0,84 %	1,08 %
Óleos vegetais (CH_2CHCH_2)	6,80 %	9,82 %	6,22 %	9,06 %
Óleos vegetais (clássica)	6,89 %	8,99 %	6,55 %	10,53 %
Ésteres	2,94 %	3,33 %	2,43 %	3,19 %
Completa	-	-	6,95 %	-

Quando são otimizados 12 parâmetros de interação utilizando os 3.274 dados do banco de dados, a execução da otimização completa do modelo UNIFAC-VISCO não foi possível utilizando o método de minimização da função objetivo proposto. O tempo de processamento ultrapassou 60 dias e problemas adversos como: fornecimento de energia elétrica e configurações de sistema operacional atrapalharam o andamento dos processos.

Os modelos estudados apresentaram desempenho semelhante no processo de otimização quando considerada a primeira configuração (minimização da Equação 4.4). Vale ressaltar, que para o conjunto de dados óleos essenciais, o modelo GC-UNIMOD apresentou melhor desempenho na otimização (0,84 %) em relação ao modelo UNIFAC-VISCO (2,01 %). Considerando a segunda configuração (minimização da Equação 4.5), o desempenho também foi semelhante para os dois modelos, ressaltando duas pequenas diferenças

na otimização do conjunto de dados óleos essenciais (UNIFAC-VISCO = 2,68 % e GC-UNIMOD = 1,08 %) e no conjunto óleos vegetais utilizando a divisão clássica de grupos funcionais (UNIFAC-VISCO = 8,99 % e GC-UNIMOD = 10,53 %).

Os autores que obtiveram parâmetros do UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD anteriormente não reportam os valores de DMR da otimização. Analisando apenas os valores de DMR das rotinas de otimização, pode-se afirmar que não são obtidas diferenças significativas entre os dois modelos estudados, embora o modelo GC-UNIMOD tenha apresentado tempos sistematicamente inferiores de processamento que o modelo UNIFAC-VISCO. No entanto, como as funções são complexas e multimodais, a diferença entre um modelo e outro só pode ser concluída quando avaliada a capacidade preditiva de seus respectivos parâmetros.

5.7 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE GRUPOS DO MODELO UNIFAC-VISCO E GC-UNIMOD

5.7.1 ÁLCOOIS GRAXOS

Para avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros do modelo UNIFAC-VISCO obtidos neste trabalho foram escolhidos três sistemas modelo da lista de sistemas adquiridos no NIST, compostos apenas por álcoois e alcanos. Vale ressaltar que esses sistemas não compunham o banco de dados na otimização dos parâmetros. Os resultados, expressos em DMR (%), estão listados na Tabela 40.

Os parâmetros de interação dos grupos CH₃, CH₂ e OH já foram previamente determinados por Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994) (Tabela 8) e também foram usados para prever a viscosidade dos sistemas selecionados.

Na Tabela 40 é possível observar que, para o sistema 1-Propanol + 1-Butanol a 20 e 25 °C, os três conjuntos de parâmetros de interação testados tiveram desempenho

Tabela 40 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para álcoois

Sistema	T (°C)	Qtde	DMR (%)		
			A	B	C
1-Propanol + 1-Butanol	25	15	12,11	12,13	11,78
	20	6	11,36	11,38	11,02
Etanol + Hexano	25	9	17,85	3,86	5,28
Octanol + Hexano	25	25	10,46	6,54	7,21

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 18); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 19); C: Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994)

semelhante, sendo que o conjunto de parâmetros determinado por Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994) apresentou o menor valor de DMR (%). No entanto, quando considerados os sistemas envolvendo o alceno Hexano, o conjunto de parâmetros de melhor desempenho foi o obtido pela minimização da Equação 4.5. Este resultado levantou a hipótese de que para o modelo UNIFAC-VISCO, no conjunto de dados álcoois graxos, a minimização da função objetivo envolvendo a incerteza pode gerar parâmetros com capacidade preditiva elevada. Considerando que não havia nenhum alceno na rotina de otimização dos álcoois graxos, o desempenho da segunda configuração (FO= Equação 4.5) pode ser considerado excelente frente os parâmetros determinados por Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier (1994) que possuía alcanos em seu banco de dados de otimização.

O mesmo conjunto de dados utilizado para predição do UNIFAC-VISCO foi usado para avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros de interação de grupos do modelo GC-UNIMOD obtidos neste trabalho. Para fins de comparação também foram utilizados os parâmetros de interação obtidos por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981). Os resultados das predições estão apresentados na Tabela 41.

Para o sistema 1-Propanol + 1-Butanol a 20 e 25 °C, as quatro configurações de parâmetros de interação apresentaram valores semelhantes de DMR, demonstrando capacidade preditiva equivalentes, ressaltando que a primeira configuração (FO = Equação 4.4) apresentou melhor desempenho. No entanto, quando consideradas misturas que en-

Tabela 41 – Resultados predição GC-UNIMOD para álcoois

Sistema	T (°C)	Qtde	DMR (%)			
			A	B	C	D
1-Propanol + 1-Butanol	25	15	10,76	10,82	10,96	11,16
	20	6	9,91	9,95	10,21	10,41
Etanol + Hexano	25	9	71,32	310,23	2,79	10,27
Octanol + Hexano	25	25	51,07	83,89	27,70	41,10

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 20); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 21); C: 1ªConfig.(Parâmetros globais :Tabela 38); D: Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981)

volvem o alcano Hexano, a configuração de parâmetros globais proposta neste trabalho apresentou desempenho satisfatório e com melhor performance que os dados da literatura (MAGNUSSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1981). Este resultado reforça a hipótese que, quando há uma variedade maior de compostos no banco de dados de otimização, melhores resultados são obtidos.

5.7.2 ÓLEOS ESSENCIAIS

Para avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros obtidos com o conjunto de dados óleos essenciais para o modelo UNIFAC-VISCO foram utilizados os sistemas modelo de óleo de laranja e limão, publicados por Gonçalves et al. (2018). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 42 e 43.

Tabela 42 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema modelo de laranja

Sistema modelo de óleo de laranja	Qtde	DMR (%)	
		A	B
Fase Terpênica	49	2,35	1,23
Fase Solvente	49	2,89	6,01
Geral	98	2,62	3,67

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 22); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 23)

Tabela 43 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema modelo de limão

Sistema modelo de óleo de limão	Qtde	DMR (%)	
		A	B
Fase Terpênica	53	3,23	2,65
Fase Solvente	53	5,30	4,93
Geral	106	4,27	3,81

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 22); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 23)

Os conjuntos de parâmetros de interação de grupos testados apresentaram desempenho satisfatório para predição dos sistemas modelo de óleo de laranja e limão. Comparando as duas configurações de otimização, quando considerado o sistema do óleo de laranja, a primeira configuração (FO = Equação 4.4) obteve melhor desempenho. No entanto, quando considerado o sistema do óleo de limão a segunda configuração (Equação 4.5) teve desempenho superior. Esse comportamento pode ser atribuído à hipótese de que o mínimo global na segunda configuração não tenha sido de fato atingido, necessitando que a função de otimização seja executada mais vezes, partindo de diferentes pontos iniciais. Ainda para avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros de interação de grupos obtidos foi utilizado um sistema real de óleo de laranja (GONÇALVES et al., 2018). Os resultados podem ser visualizados na Tabela 44.

Tabela 44 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema real de laranja

Sistema real de óleo de laranja	Qtde	DMR (%)	
		A	B
Fase Terpênica	26	4,39	4,42
Fase Solvente	26	1,35	2,31
Geral	52	2,87	3,36

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 22); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 23)

Os conjuntos de parâmetros testados para o sistema real de óleo de laranja seguiram o mesmo comportamento da predição de viscosidade do sistema modelo de óleo de laranja, sendo que a primeira configuração apresentou melhor capacidade preditiva. Embora

haja diferenças significativas entre as duas configurações, ambas podem ser consideradas satisfatórias para o sistema real de óleo de laranja.

Para avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros de interação obtidos para o modelo GC-UNIMOD, foram utilizados os mesmos sistemas modelo, óleo de laranja e limão, e também o mesmo sistema real de óleo de laranja. Foram testados os parâmetros obtidos especificamente com o conjunto de dados de óleos essenciais, em suas duas configurações, e os parâmetros globais obtidos para o modelo GC-UNIMOD. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 45, 46 e 47

Tabela 45 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de laranja

Sistema modelo de óleo de laranja	Qtde	DMR (%)			
		A	B	C	D
Fase Terpênica	49	2,56	2,05	1,86	3,06
Fase Solvente	49	3,04	3,12	41,58	53,12
Geral	98	2,80	2,60	21,72	28,09

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 24); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 25); C: 1ªConfig.(Parâmetros globais :Tabela 38); D: Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981)

Tabela 46 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de limão

Sistema modelo de óleo de limão	Qtde	DMR (%)			
		A	B	C	D
Fase Terpênica	53	2,44	2,67	3,67	4,86
Fase Solvente	53	3,69	4,14	44,32	59,85
Geral	106	3,06	3,41	24,00	32,35

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 24); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 25); C: 1ªConfig.(Parâmetros globais :Tabela 38); D: Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981)

Tabela 47 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema real de laranja

Sistema real de óleo de laranja	Qtde	DMR (%)			
		A	B	C	D
Fase Terpênica	26	2,72	3,19	5,74	2,80
Fase Solvente	26	2,07	1,93	43,58	56,81
Geral	52	2,40	2,56	24,66	29,80

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 24); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 25); C: 1ªConfig.(Parâmetros globais :Tabela 38); D: Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981)

Utilizando as duas configurações de minimização da função objetivo, as predições para os três sistemas testados podem ser consideradas satisfatórias, uma vez que os desvios médios relativos encontrados foram inferiores a 4,0 %. Os parâmetros globais do modelo apresentaram menor capacidade preditiva, nos três sistemas, quando comparado com as duas configurações de parâmetros obtidos com o conjunto de dados óleos essenciais e maior capacidade preditiva quando comparado com os parâmetros de interação obtidos por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981). Embora os desvios médios relativos para esta configuração sejam maiores, ainda tem-se uma boa estimativa da viscosidade dos sistemas estudados, acurácia geral superior a 75 %. Os parâmetros de interação testados obtiveram melhor desempenho quando empregados para prever a viscosidade das fases terpênicas de cada sistema. Considerando a fase solvente, apenas quando utilizado o conjuntos de parâmetros obtidos de forma individual para este conjunto de misturas obteve-se resultados satisfatórios (DMR aproximadamente 2 %). No entanto, para os parâmetros obtidos de forma global e os parâmetros publicados por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) os resultados foram insatisfatórios (DMR > 40 %).

De forma geral, os parâmetros de interação de grupos obtidos para o GC-UNIMOD, nas duas configurações, apresentaram melhor capacidade preditiva que os parâmetros obtidos para o modelo UNIFAC-VISCO. No entanto, deve-se observar que os parâmetros obtidos para os dois modelos fornecem boas estimativas (acurácia > 86 %) para os sistemas preditos.

5.7.3 ÉSTERES

Para o modelo UNIFAC-VISCO considerando o conjunto de dados de ésteres, foi realizada a predição dos dados publicados por [Nogueira et al. \(2010\)](#) para biodiesel de babassu e dados publicados por [Freitas et al. \(2011\)](#), no intervalo de temperatura de 20 a 80 °C para biodiesel de soja, girassol, colza e palma. Os resultados estão apresentados na Tabela [48](#).

Tabela 48 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para biodiesel

Sistema	Qtde	DMR (%)	
		A	B
Babassu	4	6,38	5,63
Soja	13	4,27	6,88
Girassol	13	1,50	1,41
Colza	13	2,74	0,96
Palma	13	2,64	4,20

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela [26](#)); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela [27](#))

Os dois conjuntos de parâmetros apresentaram capacidade preditiva muito semelhante, sendo que a configuração que minimiza a função objetivo da incerteza (Equação [4.5](#)) apresenta resultados ligeiramente menores que a configuração de minimização da Equação [4.4](#). Ainda assim, as duas configurações são consideradas satisfatórias para cálculo de viscosidade de sistemas reais de biodiesel.

O mesmo conjunto de dados ([NOGUEIRA et al., 2010](#); [FREITAS et al., 2011](#)) foi utilizado para avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros obtidos neste trabalho para o modelo GC-UNIMOD. Os resultados estão apresentados na Tabela [49](#).

As duas configurações de otimização propostas apresentaram capacidade preditiva satisfatória (DMR < 5 %). O conjunto de parâmetros provenientes da otimização completa do banco de dados também obteve bom desempenho, com melhor capacidade preditiva que o conjunto de parâmetros publicado por [Magnussen, Rasmussen e Fredenslund \(1981\)](#).

Os parâmetros de interação obtidos para o modelo GC-UNIMOD apresentaram capacidade preditiva, ligeiramente, superior aos parâmetros obtidos para o modelo UNIFAC-

Tabela 49 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de biodiesel

Sistema	Qtde	DMR (%)			
		A	B	C	D
Babassu	4	4,43	3,16	3,63	4,07
Soja	13	2,66	0,88	3,00	6,22
Girassol	13	2,03	3,94	5,66	7,87
Colza	13	1,70	4,12	5,74	7,56
Palma	13	3,19	4,64	5,62	13,00

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 28); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 29); C: 1ªConfig.(Parâmetros :Tabela 38); D: Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981)

VISCO. Os resultados de predição dos modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD para o conjunto de dados ésteres podem ser melhor comparados nas Figuras 14 até 21.

Figura 12 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (- -) Tabela 26 e (- -) Tabela 27 para biodiesel de babassu em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 13 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (--) Tabela 28, (- -) Tabela 29, (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para biodiesel de babassu em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 14 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 26 e (- -) Tabela 27 para biodiesel de soja em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 15 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (--) Tabela 28, (- -) Tabela 29, (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para biodiesel de soja em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 16 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (◆) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 26 e (- -) Tabela 27 para biodiesel de girassol em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 17 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental ($\blacklozenge$) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (--) Tabela 28, (- -) Tabela 29, (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para biodiesel de girassol em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 18 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental ($\bullet$) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 26 e (- -) Tabela 27 para biodiesel de colza em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 19 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (--) Tabela 28, (- -) Tabela 29, (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para biodiesel de colza em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 20 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (▲) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (--) Tabela 26 e (- -) Tabela 27 para biodiesel de palma em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 21 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental ($\blacktriangle$) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (---) Tabela 28, (- -) Tabela 29, (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para biodiesel de palma em função da temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

5.7.4 ÓLEOS VEGETAIS

Para avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros de interação obtidos para o modelo UNIFAC-VISCO, considerando o conjunto de dados óleos vegetais nas duas configurações propostas, foram utilizados os valores de viscosidade de misturas publicados por Rabelo et al. (2000) e Ayranci e Akgul (2003). Os resultados podem ser visualizados nas Tabelas 50 e 51.

Tabela 50 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema modelo de óleos vegetais publicado por Rabelo et al. (2000)

Sistema	Qtde	DMR (%)			
		A	B	C	D
Pelargônico+Cáprico+Laurico+Oléico	7	19,74	23,57	18,92	20,11
Cáprico+Oléico+Tricaprilina	6	31,85	36,79	45,22	31,39
Geral	13	25,33	29,67	31,06	25,32

*A: 1ªConfig.(Parâmetros :Tabela 30); B: 2ªConfig.(Parâmetros :Tabela 31); C: 1ªConfig.(Parâmetros :Tabela 34); D: 2ªConfig.(Parâmetros :Tabela 35);

Tabela 51 – Resultados predição UNIFAC-VISCO para sistema modelo de óleos vegetais publicado por Ayranci e Akgul (2003)

Sistema	Qtde	DMR (%)			
		A	B	C	D
Láurico+2-Butanol	24	2,79	1,31	3,51	1,70
Palmítico+2-Butanol	23	1,46	3,60	3,20	2,56
Esteárico+2-Butanol	23	3,58	4,31	2,94	3,04
Geral	70	2,59	3,05	3,21	2,42

*A: 1ªConfig.(Eq. 4.4); B: 2ªConfig.(Eq. 4.5); C: 1ªConfig.(Parâmetros :Tabela 34); D: 2ªConfig.(Parâmetros :Tabela 35);

Para esse conjunto de dados (óleos vegetais) com a proposição do grupo característico dos TAG (CH_2CHCH_2), os parâmetros de interação de grupos apresentaram capacidade preditiva reduzida quando utilizados os dados publicados por Rabelo et al. (2000). O sistema contendo TAG contribuiu significativamente para o elevado valor de desvio. Em contrapartida, os resultados obtidos para os sistemas publicados por Ayranci e Akgul

(2003) apresentaram acurácia superior a 96 %. Para os dois conjuntos de dados analisados, as duas configurações de minimização da função objetivo, foram satisfatórias. Dentre as duas, a minimização da função objetivo da DMR (Equação 4.4) obteve melhores resultados.

Considerando a divisão clássica de grupos funcionais, observou-se que na predição dos dados publicados por Rabelo et al. (2000) também houve valores de DMR superiores a 25 %. No entanto, para predição dos dados publicados por Ayranci e Akgul (2003) os valores de DMR se mantiveram abaixo de 3,5 %.

Embora os resultados da predição com a proposição do grupo característico dos TAG tenham apresentado acurácia de inferiores a 74 %, a proposição de um grupo característico para os TAG proporciona melhores resultados, em especial quando considerada a minimização da Equação 4.5.

Para o modelo GC-UNIMOD, o conjunto de óleos vegetais possui mais parâmetros de interação para predição do que os demais conjuntos de dados. Foram testados os parâmetros obtidos nas primeira e segunda configurações com o grupo característico dos TAG (CH_2CHCH_2) e também foram obtidos parâmetros para as duas configurações utilizando a divisão clássica de grupos funcionais. Além disso, foram testados os parâmetros globais (Tabela 38) obtidos minimizando a Equação 4.4 e o conjunto de parâmetros publicado por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 52 e 53.

Tabela 52 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de óleos vegetais publicado por Rabelo et al. (2000)

Sistema	Qtde	DMR (%)					
		A	B	C	D	E	F
Pelargônico+Cáprico+Laurico+Oléico	7	20,10	23,89	19,61	20,72	22,12	21,01
Cáprico+Oléico+Tricaprilina	6	46,54	33,08	34,41	72,29	38,46	6,62
Geral	13	32,30	28,13	26,44	44,52	29,66	14,37

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 32); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 33); C: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 36); D: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 37); E: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 38); F: Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981)

Tabela 53 – Resultados predição GC-UNIMOD para sistema modelo de óleos vegetais publicado por Ayranci e Akgul (2003)

Sistema	Qtde	DMR (%)					
		A	B	C	D	E	F
Láurico+2-Butanol	24	21,92	7,25	0,83	4,58	1,25	1,32
Palmítico+2-Butanol	23	24,42	8,80	2,19	8,58	3,60	4,01
Estearico+2-Butanol	23	25,96	8,38	2,74	9,75	4,18	4,78
Geral	70	24,07	8,13	1,90	7,59	2,98	3,34

*A: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 32); B: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 33); C: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 36); D: 2ªConfig.(Parâmetros: Tabela 37); E: 1ªConfig.(Parâmetros: Tabela 38); F: Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981)

Analisando a divisão de grupos que contempla o grupo característico para TAG (CH_2CHCH_2), tem-se que a minimização da função objetivo da incerteza (Equação 4.5) apresentou melhores resultados quando comparada com a minimização da função objetivo da DMR (Equação 4.4) para os dois conjuntos de dados utilizados na predição. No entanto, é notório que os parâmetros apresentaram menor capacidade preditiva para os sistemas Pelargônico+Cáprico+Laurico+Oléico e Cáprico+Oléico+Tricaprilina, sendo que o sistema composto por TAG teve maior contribuição neste resultado.

Para a divisão clássica dos grupos funcionais, tem-se que a minimização da função objetivo da DMR (Equação 4.4) apresentou resultados melhores do que quando utilizada a função da incerteza (Equação 4.5). Para o modelo GC-UNIMOD a proposição do grupo característico dos TAG não contribuiu para redução dos desvios médios relativos em nenhum caso. Sendo assim, recomenda-se que para este modelo seja utilizada a divisão clássica de grupos.

Os parâmetros de interação resultantes da otimização global do banco de dados apresentaram excelente capacidade preditiva ($\text{DMR} < 3\%$) para os sistemas formados por ácidos graxos e 2-butanol. Para os dados publicados por Nogueira et al. (2010), estes parâmetros não se destacaram em relação aos demais, sendo que os parâmetros de melhor capacidade preditiva para estes dados foram os publicados por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981).

Os dados publicados por Ayranci e Akgul (2003) estão dispostos nas Figuras 26 juntos com os respectivos modelos de predição utilizados neste trabalho.

Figura 22 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (---) Tabela 30, (- -) Tabela 31, (- -) Tabela 34 e (- -) Tabela 35 para o sistema Pelargônico+Cáprico+Laurico+Oléico em função temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 23 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (---) Tabela 32 (- -) Tabela 33 (- -) Tabela 36 (- -) Tabela 37 (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para o sistema Pelargônico+Cáprico+Laurico+Oléico em função temperatura ($^{\circ}C$) .

Fonte: Própria Autoria

Figura 24 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (---) Tabela 30 (- -) Tabela 31 (- -) Tabela 34 e (- -) Tabela 35 para o sistema Cáprico+Oléico+Tricaprilina em função temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 25 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (●) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (---) Tabela 32, (- -) Tabela 33, (- -) Tabela 36, (- -) Tabela 37, (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para o sistema Cáprico+Oléico+Tricaprilina em função temperatura ($^{\circ}C$)

Fonte: Própria Autoria

Figura 26 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 °C; ● = 30 °C; ▲ = 40 °C e ◆ = 60 °C) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (- -) Tabela 30, (- -) Tabela 31, (- -) Tabela 34 e (- -) Tabela 35 para o sistema ácido palmítico + 2-butanol em função da fração molar de ácido palmítico

Fonte: Própria Autoria

Figura 27 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 °C; ● = 30 °C; ▲ = 40 °C e ◆ = 60 °C) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (- -) Tabela 32, (- -) Tabela 33, (- -) Tabela 36, (- -) Tabela 37, (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para o sistema ácido palmítico + 2-butanol em função da fração molar de ácido palmítico

Fonte: Própria Autoria

Figura 28 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 °C; ● = 30 °C; ▲ = 40 °C e ◆ = 60 °C) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (- -) Tabela 30, (- -) Tabela 31, (- -) Tabela 34 e (- -) Tabela 35 para o sistema ácido láurico + 2-butanol em função da fração molar de ácido láurico

Fonte: Própria Autoria

Figura 29 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 °C; ● = 30 °C; ▲ = 40 °C e ◆ = 60 °C) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (- -) Tabela 32, (- -) Tabela 33, (- -) Tabela 36, (- -) Tabela 37, (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para o sistema ácido láurico + 2-butanol em função da fração molar de ácido láurico

Fonte: Própria Autoria

Figura 30 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 °C; ● = 30 °C; ▲ = 40 °C e ◆ = 60 °C) e calculada utilizando UNIFAC-VISCO com parâmetros (- -) Tabela 30, (- -) Tabela 31, (- -) Tabela 34 e (- -) Tabela 35 para o sistema ácido esteárico + 2-butanol em função da fração molar de ácido esteárico

Fonte: Própria Autoria

Figura 31 – Viscosidade cinemática (m^2/s) experimental (■ = 20 °C; ● = 30 °C; ▲ = 40 °C e ◆ = 60 °C) e calculada utilizando GC-UNIMOD com parâmetros (- -) Tabela 32, (- -) Tabela 33, (- -) Tabela 36, (- -) Tabela 37, (- -) Tabela 38 e (- -) Tabela 11 para o sistema ácido esteárico + 2-butanol em função da fração molar de ácido esteárico

Fonte: Própria Autoria

5.8 AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DA PARTE RESIDUAL DOS MODELOS GC-UNIMOD E UNIFAC-VISCO

Os modelos preditivos de viscosidade utilizados neste trabalho, UNIFAC-VISCO (CHEVALIER; PETRINO; GASTON-BONHOMME, 1988) e GC-UNIMOD (CAO et al., 1993), são divididos em parte combinatorial e residual. A parte combinatorial representa as contribuições por diferenças de formatos e tamanhos das moléculas que constituem a mistura. Em contrapartida, a parte residual responde pela energia de interação dos grupos funcionais pelos quais as moléculas são formadas (CHEVALIER; PETRINO; GASTON-BONHOMME, 1988). É na parte residual que são utilizados os parâmetros de interação de grupos, vastamente pesquisados ao redor do mundo. Com o objetivo de avaliar a efetiva contribuição da parte residual no cálculo da viscosidade das misturas foi proposta a utilização dos dois modelos (GC-UNIMOD e UNIFAC-VISCO) em duas configurações:

1. $R = 0$: Atribuindo zero a parte residual do modelo, ou seja, não computando-a no cálculo da viscosidade da mistura;
2. $R \neq 0$: Incluindo a parte residual do modelo ao cálculo de viscosidade da mistura.

Os valores de DMR para as misturas utilizadas na predição estão apresentados na Tabela 54 considerando as duas configurações propostas ($R = 0$ e $R \neq 0$). Para predição dos dados foram utilizados os parâmetros de interação de grupos obtidos nesse trabalho para cada respectivo modelo e, quando possível, parâmetros previamente disponibilizados na literatura.

Tabela 54 – Resultados (DMR) de predição considerando Residual = 0 e Residual $\neq$ 0 para os modelos UNIFAC-VISCO E GC-UNIMOD.

Modelo	Parâmetros	GC-UNIMOD		Parâmetros	UNIFAC-VISCO	
		$R = 0$	$R \neq 0$		$R = 0$	$R \neq 0$
1-Propanol	Tabela 20	11,15	10,76	Tabela 18	10,92	12,11
+	Tabela 21	11,15	10,82	Tabela 19	10,92	12,13
1-Butanol	Tabela 11	11,15	11,16	Tabela 8	10,92	11,78
25 °C	Tabela 38	11,15	10,96	-	-	-

...Continua na próxima página

Tabela 54 – Continuação da página anterior

Modelo	Parâmetros	GC-UNIMOD		Parâmetros	UNIFAC-VISCO	
		R = 0	R ≠ 0		R = 0	R ≠ 0
1-Propanol + 1-Butanol 20 °C	Tabela 20	10,41	9,91	Tabela 18	10,13	11,36
	Tabela 21	10,41	9,95	Tabela 19	10,13	11,38
	Tabela 11	10,41	10,41	Tabela 8	10,13	11,02
	Tabela 38	10,41	10,21	-	-	-
Etanol + Hexano 25 °C	Tabela 20	9,37	71,32	Tabela 18	18,10	17,85
	Tabela 21	9,37	310,23	Tabela 19	18,10	3,86
	Tabela 11	9,37	10,27	Tabela 8	18,10	5,28
	Tabela 38	9,37	2,79	-	-	-
Octanol + Hexano 25 °C	Tabela 20	39,74	51,07	Tabela 18	15,86	10,46
	Tabela 21	39,74	83,89	Tabela 19	15,86	6,54
	Tabela 11	39,74	41,10	Tabela 8	15,86	7,21
	Tabela 38	39,74	27,70	-	-	-
Sistema modelo de laranja	Tabela 24	26,99	2,80	Tabela 22	29,09	2,62
	Tabela 25	26,99	2,60	Tabela 23	29,09	3,67
	Tabela 38	26,99	21,72	-	-	-
	Tabela 11	26,99	28,09	-	-	-
Sistema modelo de limão	Tabela 24	31,78	3,06	Tabela 22	32,84	4,27
	Tabela 25	31,78	3,41	Tabela 23	32,84	3,81
	Tabela 38	31,78	24,00	-	-	-
	Tabela 11	31,78	32,35	-	-	-
Sistema real de laranja	Tabela 24	28,91	2,40	Tabela 22	31,49	2,87
	Tabela 25	28,91	2,56	Tabela 23	31,49	3,36
	Tabela 38	28,91	24,66	-	-	-
	Tabela 11	28,91	29,8	-	-	-
Rabelo et al (2000)	Tabela 32	19,29	32,30	Tabela 30	17,42	25,33
	Tabela 33	19,29	28,13	Tabela 31	17,42	29,67
	Tabela 38	19,29	29,66	-	-	-
	Tabela 36	19,29	26,44	Tabela 34	17,42	31,06
	Tabela 37	19,29	44,52	Tabela 35	17,42	25,32
	Tabela 11	19,29	14,37	-	-	-
Ayranci e Akgul (2003)	Tabela 32	3,27	24,07	Tabela 30	3,31	2,59
	Tabela 33	3,27	8,13	Tabela 31	3,31	3,05
	Tabela 38	3,27	2,98	-	-	-
	Tabela 36	3,27	1,90	Tabela 34	3,31	3,21

...Continua na próxima página

Tabela 54 – Continuação da página anterior

Modelo	Parâmetros	GC-UNIMOD		Parâmetros	UNIFAC-VISCO	
		R = 0	R ≠ 0		R = 0	R ≠ 0
	Tabela 37	3,27	7,59	Tabela 35	3,31	2,42
	Tabela 11	3,27	3,34	-	-	-
Babassu	Tabela 28	3,77	4,43	Tabela 26	0,97	6,38
	Tabela 29	3,77	3,16	Tabela 27	0,97	5,63
	Tabela 38	3,77	3,63	-	-	-
	Tabela 11	3,77	4,07	-	-	-
Soja	Tabela 28	2,43	2,66	Tabela 26	2,63	4,27
	Tabela 29	2,43	0,88	Tabela 27	2,63	6,88
	Tabela 38	2,43	3,00	-	-	-
	Tabela 11	2,43	6,22	-	-	-
Colza	Tabela 28	5,28	1,70	Tabela 26	7,53	2,74
	Tabela 29	5,28	4,12	Tabela 27	7,53	0,96
	Tabela 38	5,28	5,74	-	-	-
	Tabela 11	5,28	7,56	-	-	-
Palma	Tabela 28	5,40	3,19	Tabela 26	8,82	2,64
	Tabela 29	5,40	4,64	Tabela 27	8,82	4,20
	Tabela 38	5,40	5,62	-	-	-
	Tabela 11	5,40	13,00	-	-	-
Girassol	Tabela 28	5,17	2,03	Tabela 26	6,14	1,50
	Tabela 29	5,17	3,94	Tabela 27	6,14	1,41
	Tabela 38	5,17	5,66	-	-	-
	Tabela 11	5,17	7,87	-	-	-

De acordo com o estudo conduzido por Hussein (2007) para o modelo GC-UNIMOD, a parte residual não contribui para melhorar os resultados de predição de sistemas formados por álcoois (1-propanol, 1-pentanol, 1-heptanol, 1-nonanol e 1-undecanol). Este resultado é ratificado na análise proposta neste trabalho, pois para os sistemas 1-Propanol + 1-Butanol a 20 °C e 25 °C não há diferença significativa entre os resultados, considerando ou não a parte residual do modelo GC-UNIMOD para todos os conjuntos de parâmetros testados. Para o modelo UNIFAC-VISCO pode-se concluir o mesmo, baseado nos resultados apresentados na Tabela 54: a parte residual não contribui de forma significativa para melhorar a capacidade de predição do modelo para sistemas formados

apenas por álcoois.

Estudos realizados para o modelo GC-UNIMOD por [Nhaesi \(1998\)](#) e [El-Sayed \(2010\)](#), demonstraram que a parte residual também não contribui significativamente na capacidade preditiva do modelo, quando utilizadas misturas de hidrocarbonetos. No entanto, para os sistemas formados por álcool + alceno apresentados na Tabela [54](#), há diferença significativa na contribuição da parte residual. Obteve-se contribuições positivas quando utilizados os parâmetros globais do modelo GC-UNIMOD (Tabela [38](#)); para os demais parâmetros a parte residual contribui negativamente para a predição das viscosidades. Para o sistema Etanol + Hexano, tem-se um DMR de 9,37 % quando a parte residual não é computada e 2,79 % quando esta é incluída no cálculo. Analisando os resultados obtidos para o sistema Octanol + Hexano, tem-se DMR de 39,74 e 27,70% quando $R = 0$ e $R \neq 0$, respectivamente. Para o modelo UNIFAC-VISCO, a parte residual obteve maior contribuição, para as misturas álcool + alceno, quando utilizados os parâmetros de interação resultantes da minimização da função objetivo (Equação [4.5](#)), apresentados na Tabela [19](#) e os obtidos por [Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier \(1994\)](#).

Para o sistema real de laranja e os sistemas modelo de limão e laranja é evidente que a parte residual contribui de forma expressiva para o cálculo da viscosidade das misturas em ambos os modelos testados. Quando avaliados os parâmetros de interação de grupos obtidos neste projeto, minimizando as duas funções objetivo, para este conjunto de dados específico, os valores de DMR são menores que 5 % quando incluída a contribuição da parte residual na viscosidade da mistura para todos os sistemas.

O conjunto de dados publicado por [Rabelo et al. \(2000\)](#), que representa os compostos formados por ácidos graxos e triacilgliceróis, demonstrou que a parte residual do modelo UNIFAC-VISCO contribui de forma negativa para predição dos dados, aumentando expressivamente os valores de DMR. Este comportamento também é observado para o modelo GC-UNIMOD em todos os conjuntos de parâmetros testados, destacando que os menores valores obtidos foram de 26,44 % e 14,37 %, quando utilizados os parâmetros da minimização da função objetivo DMR (Tabela [32](#)) e aqueles obtidos por [Magnussen,](#)

Rasmussen e Fredenslund (1981), respectivamente. Nos dados que contemplam as misturas de ácidos graxos + 2-butanol, publicados por Ayranci e Akgul (2003), a contribuição da parte residual dos modelos é positiva para o cálculo das viscosidades com exceção das configurações do modelo GC-UNIMOD que utilizaram parâmetros obtidos com a proposição do grupo característico para TAG (24,07 % e 8,13 %) e na configuração clássica utilizando a função objetivo incerteza (7,59 %).

Para o biodiesel de babassu (NOGUEIRA et al., 2010), a parte residual do modelo UNIFAC-VISCO apresentou contribuição negativa no cálculo das viscosidades da mistura, aumentando o DMR. Os resultados obtidos sem incluir a parte residual do modelo são satisfatórios, indicando uma acurácia de quase 99 %. Para o modelo GC-UNIMOD, a inclusão da parte residual só apresentou melhores resultados quando utilizados os parâmetros globais do modelo (Tabela 19) e quando minimizada a função objetivo incerteza (Tabela 29).

O cálculo da viscosidade do biodiesel de soja teve contribuição negativa da parte residual para o modelo UNIFAC-VISCO, aumentando os valores de DMR. No entanto, para o modelo GC-UNIMOD a configuração de minimização da função objetivo incerteza contribuiu positivamente no cálculo da viscosidade, reduzindo consideravelmente seu valor de DMR (0,88 %). É importante ressaltar que, o conjunto de parâmetros globais obtido para o modelo GC-UNIMOD apresentou capacidade preditiva próxima (3,00 %) a utilizar apenas a parte combinatorial do modelo (2,43 %). Este comportamento dos parâmetros globais do GC-UNIMOD foi observado sistematicamente para o biodiesel de colza, palma e girassol.

Para os sistemas de biodiesel de colza, palma e girassol, o modelo UNIFAC-VISCO demonstrou que a parte residual tem importante contribuição para redução dos valores de DMR. Para o modelo GC-UNIMOD, a parte residual influenciou positivamente apenas nas duas configurações de minimização de função objetivo propostas neste trabalho.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 54, tem-se as seguintes recomendações quanto à escolha de qual modelo deve-se utilizar para prever a viscosidade das

misturas:

1. **Misturas de álcoois:** utilizar apenas a parte combinatorial de qualquer um dos dois modelos (UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD);
2. **Misturas de álcoois + alcanos:** utilizar modelo UNIFAC-VISCO com parâmetros da Tabela [19](#);
3. **Misturas de óleos essenciais:** utilizar qualquer um dos dois modelos (UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD) com parâmetros apresentados com qualquer uma das duas configurações de otimização deste trabalho;
4. **Misturas de óleos vegetais:** utilizar modelo GC-UNIMOD com parâmetros da Tabela [36](#);
5. **Misturas de ésteres:** utilizar modelo GC-UNIMOD com parâmetros das Tabelas [28](#) ou [29](#) ou [38](#).

A contribuição da parte residual dos modelos mostrou-se variável de acordo com o tipo de mistura estudado. No entanto, é importante ressaltar que os parâmetros globais do modelo GC-UNIMOD demonstraram incremento significativo na capacidade preditiva do modelo para os sistemas estudados, reafirmando a hipótese de que um banco de dados diversificado na otimização dos dados permite a obtenção de parâmetros com melhor performance.

5.9 INTERFACE WEB

Os programas desenvolvidos para realização desse trabalho possuem elevada complexidade matemática. Assim, com o objetivo de disponibilizar para o usuário algumas funções desses programas (exemplo: conversão de fração mássica em fração molar, predição de viscosidade de misturas utilizando os modelos estudados), foi desenvolvida uma *interface web*.

O site pode ser acessado remotamente, por meio do endereço <http://143.107.190.213:5002> (este endereço pode sofrer alterações para facilitar o acesso de usuários), com nome de usuário e senha. Na barra de menu horizontal superior estão listadas as funções dispo-

níveis no site. As funções são restritas a usuários cadastrados; sendo assim, é necessário fazer *login* na plataforma para utilizar os recursos disponibilizados.

A opção Calcular do menu principal (Figura 32) permite ao usuário calcular os valores de fração mássica e fração molar de suas misturas. Para tanto existem duas possibilidades:

1. Opção Massa: quando o usuário tem os dados de massa dos componentes de sua mistura. Esta opção retorna um arquivo com os valores de fração mássica e molar dos componentes.
2. Opção Fração Mássica: quando o usuário tem os dados de fração mássica dos componentes de sua mistura. Esta opção retorna um arquivo com os valores de fração molar dos componentes.

Após selecionar a opção desejada, o usuário deve fazer o *upload* de dois arquivos: o primeiro contendo os nomes e as massas molares dos componentes utilizados e o segundo contendo as massas ou frações mássicas, dependendo de sua escolha, dos componentes da mistura. Em caso de dúvida de como elaborar essas planilhas é possível fazer *download* de planilhas modelo para cada arquivo.

Figura 32 – *Layout* da página para cálculo da fração mássica ou fração molar.

Home Calcular Predicao Dados Fapesp USP assessor@ies.com Logout

Upload de arquivos

☒ Massa ☐ Fração Mássica

Componentes Puros: Escolher arquivo Nenhum arquivo selecionado Enviar modelo_cp.csv

Mistura: Escolher arquivo Nenhum arquivo selecionado Enviar modelo_m.csv

Calcular

Projeto de doutorado de Camilla Nardi Pinto sob orientação da Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves

A opção Predição do menu principal (Figura 33) possibilita ao usuário realizar predições de algumas misturas utilizando os parâmetros de interação de grupos disponibilizados

para cada modelo. É importante ressaltar que, só podem ser feitas predições de misturas cujos componentes estão cadastrados na tabela de componentes puros do banco de dados *viscosidades*, que pode ser consultada pela opção Dados do menu principal. Existe, atualmente, a restrição de que o nome do arquivo seja escrito exatamente como foi preenchido o campo referência do arquivo que será enviado pelo usuário. Para sanar qualquer tipo de dúvida de preenchimento do arquivo pelo usuário, um modelo foi disponibilizado para *download*.

Após *upload* do arquivo, o usuário pode escolher qual modelo será utilizado para fazer a predição dos dados de viscosidade, UNIFAC-VISCO ou GC-UNIMOD. De acordo com essa escolha, serão apresentadas na tela opções de parâmetros de interação de grupos que também devem ser escolhidos. Finalmente, clicando em Calcular será feito *download* de uma planilha com os valores de viscosidade predito e o desvio médio relativo da predição. É importante ressaltar que, o tempo para *download* do arquivo de resposta é proporcional ao número de dados que foram utilizados na predição.

Figura 33 – Layout da página para Predição.

Home Calcular Predicao Dados Fapesp USP assessor@les.com Logout

Predição de viscosidades

Misturas: Escolher arquivo Nenhum arquivo selecionado Enviar modelo_p.csv

Modelos Preditivos

☒ UNIFACVISCO ☐ GCUNIMOD

Parâmetros de interação:

Calcular

Projeto de doutorado de Camila Nardi Pinto sob orientação da Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves

5.10 REDE NEURAL ARTIFICIAL

Em virtude da impossibilidade de obtenção dos parâmetros globais do modelo UNIFAC-VISCO, considerou-se necessário buscar alternativas para predição de viscosidade de compostos graxos, embora os resultados para o modelo GC-UNIMOD tenham sido satisfatórios.

Seguindo a exigência global de resolução de problemas complexos, os modelos *black box* vem sendo utilizados na modelagem de processos alimentícios. Assim, uma rede neural artificial (RNA) foi desenvolvida para prever as viscosidades de compostos graxos. A RNA utiliza o banco de dados *viscosidades* como fonte de dados para treinamento, validação e teste.

De acordo com as características dos dados contidos no banco de dados formado, foi desenvolvida uma *Dense Neural Network* (DNN) (Figura 34) de aprendizado supervisionado e regressão contínua, uma vez que os registros utilizados no treinamento possuem *target* (valor conhecido) e estão em um intervalo de valores, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 34, na arquitetura DNN, cada neurônio está conectado a todos os neurônios da camada subsequente.

Figura 34 – Arquitetura de uma rede DNN

Fonte: Própria Autoria

Os 3974 registros de misturas utilizados na otimização dos parâmetros dos modelos, GC-UNIMOD e UNIFAC-VISCO, foram utilizados no processo de desenvolvimento (trei-

namento e validação) e teste da RNA. As entradas da rede são compostas pela soma das ponderações do número de grupos funcionais dos componentes pela suas respectivas frações molares. Assim, tem-se 13 neurônios na camada de entrada, representando os 12 grupos funcionais em que os componentes das misturas foram divididos mais um neurônio destinado a temperatura da mistura.

A RNA foi implementada utilizando a biblioteca de código aberto *TensorFlow* apresentando a seguinte configuração:

```
optimizer = tf.train.RMSPropOptimizer(0.001)
model.compile(
    loss= 'mean_squared_error',
    optimizer=optimizer,
    metrics=['mae']
)
```

O parâmetro nomeado como *loss* no código supracitado denomina a função objetivo alvo de minimização da rede, no caso o erro médio quadrático (MSE - *mean squared error*). A função utilizada para julgar a performance do modelo foi a MAE (*mean absolute error*), descrita no parâmetro *metrics*. A topologia de rede utilizada foi 13-15-7-1, o que significa que são 13 neurônios na camada de entrada, 15 e 7 neurônios nas camadas escondidas e 1 neurônio na camada de saída. A função de ativação *relu* (*Rectified Linear Unit*) foi utilizada na primeira e segunda camadas escondidas, respectivamente. O conjunto de dados foi dividido da seguinte forma: 15 % para teste e 15 % do restante para validação. Os resultados da etapa de treinamento, validação e teste da RNA podem ser observados nas Figuras [35](#), [36](#), [37](#), respectivamente.

Na Tabela [55](#), estão apresentados os coeficientes para cada grupo de dados. Embora a função objetivo de otimização utilizada na RNA tenha sido o MSE, optou-se por apresentar o RMSE (*root mean squared error*) associado ao MAPE (*mean absolute percentage error*), considerando que esses parâmetros permitem avaliar o intervalo de variação entre os valores reais e preditos e a acurácia da predição, respectivamente. As

Figura 35 – Valores preditos pela RNA desenvolvida (*Output*) versus valores experimentais de viscosidade (*target*) utilizados no treinamento

Fonte: Própria Autoria

Figura 36 – Valores preditos pela RNA desenvolvida (*Output*) versus valores experimentais de viscosidade (*target*) utilizados na validação

Fonte: Própria Autoria

etapas de treinamento e validação ocorrem simultaneamente no desenvolvimento do RNA e apresentaram valores de coeficiente de determinação muito próximos de 1. Deve ficar claro que os dados selecionados para teste da rede não foram utilizados nas etapas de treinamento e validação, estes dados simulam a utilização da rede neural em condições

Figura 37 – Valores preditos pela RNA desenvolvida (*Output*) versus valores experimentais de viscosidade (*target*) utilizados no teste

Fonte: Própria Autoria

reais. Os resultados dos dados de teste da rede estão apresentados no Apêndice [A.2](#).

Tabela 55 – Resumo dos resultados obtidos na RNA

Informações	Conjunto de dados		
	Teste	Validação	Treinamento
nº dados	505	597	2872
RMSE (m^2/s)	5,05e-07	8,10e-07	3,77e-07
MAPE	11,99	11,83	11,03
R^2	0,9854	0,9714	0,9909

No estudo coordenado por [Filho et al. \(2015\)](#) foi desenvolvida uma RNA que tem como entrada apenas as composições percentuais em FAMES mais comuns presentes no biodiesel. Para o grupo de dados utilizado no treinamento da RNA obtiveram RMSE de $0,32 \text{ mm}^2/s$ e MAPE de 5,09 %. Considerando que a rede desenvolvida por [Filho et al. \(2015\)](#) é especializada em calcular viscosidade de misturas de FAMES, considera-se que resultado encontrado neste trabalho é coerente e bom (MAPE e RMSE de treinamento $0,38 \text{ mm}^2/s$ e 11,03 %, respectivamente), visto que estão sendo preditas viscosidades de misturas de óleos vegetais, biodiesel, álcoois graxos e óleos essenciais.

6 CONCLUSÕES

Viscosidade e a densidade das misturas binárias compostas de 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-undecanol e 1-dodecanol foram determinadas em cinco composições, além dos componentes puros, em 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C e 65 °C. A regra de mistura de Kay pode ser uma ferramenta prática para avaliar as densidades das misturas estudadas. Melhores resultados podem ser obtidos usando as regras de Kay simples ponderadas por fração de massa enquanto que para viscosidades, a regra de Kay simples ponderada pela fração molar apresentou menor desvio médio absoluto. Os modelos UNIFAC-VISCO e GC-UNIMOD apresentaram capacidade preditiva satisfatória para viscosidade, o que reforça o uso desses modelos com misturas simples.

A obtenção de novos parâmetros de interação de grupos para os modelos GC-UNIMOD e UNIFAC-VISCO apresenta alta complexidade de execução, pois depende da formação de um banco de dados diversificado e da implementação dos modelos, que possuem manipulações algébricas avançadas, em uma linguagem de programação robusta. Assim, 3.974 dados, contemplando as funções orgânicas hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, ésteres, aldeídos, éteres e ácidos carboxílicos, foram utilizados para obtenção de parâmetros globais e específicos para os dois modelos estudados.

Os novos parâmetros de interação de grupos do modelo GC-UNIMOD, obtidos de forma específica para um determinado conjunto de dados, apresentaram boa capacidade preditiva para sistemas formados por álcoois, óleos essenciais e ésteres, quando minimizada a função objetivo do desvio médio relativo. Para os sistemas formados por ácidos graxos e triacilgliceróis, os parâmetros obtidos minimizando a função objetivo incerteza e DMR apresentaram melhor capacidade preditiva para a configuração que contempla o grupo característico dos TAG e na divisão clássica de grupos, respectivamente. A proposição do grupo CH_2CHCH_2 não proporcionou melhora significativa na capacidade preditiva dos parâmetros obtidos, assim a melhor distribuição de grupos torna-se a configuração

clássica por sua praticidade.

Os parâmetros obtidos para o modelo UNIFAC-VISCO apresentaram boa capacidade preditiva para sistemas formados por álcoois, óleos essenciais e ésteres, quando minimizada a função objetivo do desvio médio relativo. No entanto, para sistemas formados por ácidos graxos e triacilgliceróis, a acurácia observada é inferior a 70 %.

Para as misturas álcoois + alcanos, óleos essenciais, óleos vegetais e ésteres, a parte residual dos modelos estudados contribui para redução do DMR. Para as misturas de álcoois testadas não há contribuição significativa, sendo recomendado o cálculo da viscosidade apenas com a parte combinatorial dos modelos estudados.

A RNA surge como reafirmação da aplicação dos modelos *black box* na otimização de processos na indústria de alimentos. Os resultados obtidos são promissores e viabilizam sua aplicação para predição de viscosidades de sistemas graxos.

REFERÊNCIAS

AISSA, M. A.; RADOVIĆ, I. R.; KIJEVČANIN, M. L. A systematic study on volumetric and transport properties of binary systems 1-propanol + n-hexadecane, 1-butanol + n-hexadecane and 1-propanol + ethyl oleate at different temperatures: Experimental and modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 473, p. 1–16, oct 2018. Citado 3 vezes nas páginas [54](#), [89](#) e [98](#).

ARCE, A. et al. Citrus Essential Oil Deterpenation by Liquid- Liquid Extraction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 83, n. April, p. 366–370, 2005. Citado 2 vezes nas páginas [27](#) e [28](#).

ASBAHANI, A. E. et al. Essential oils: From extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 483, n. 1-2, p. 220–243, apr 2015. Citado na página [29](#).

AYRANCI, E.; AKGUL, G. Apparent Molar Volumes and Viscosities of Lauric, Palmitic, and Stearic Acids in 2-Butanol at (20, 30, 40, and 60) °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 48, n. 1, p. 56–60, 2003. Citado 8 vezes nas páginas [16](#), [70](#), [88](#), [122](#), [123](#), [124](#), [125](#) e [138](#).

BAMELIS, P.; HUYSKENS, P.; MEEUSSEN, E. Influence of the Association of Alcohols on The Viscosity of Solutions. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, v. 62, 1965. Citado na página [88](#).

BASTOS, A. *Embrapa aumenta segurança de maionese tipo caseira para atender hábitos alimentares locais*. 2015. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agroindustria-de-alimentos/busca-de-noticias/-/noticia/2569286/embrapa-aumenta-seguranca-de-maionese-tipo-caseira-para-atender-habitos-alimentares-locais>. Citado na página [32](#).

BELTRAO, N. E. d. M.; OLIVEIRA, M. I. P. *Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel*. Campina Grande, 2008. 28 p. Citado na página [36](#).

BIMBENET, J.-J.; SCHUBERT, H.; TRYSTRAM, G. Advances in research in food process engineering as presented at ICEF 9. *Journal of Food Engineering*, v. 78, n. 2, p. 390–404, jan 2007. Citado na página [48](#).

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009. Citado na página [28](#).

BONDI, A. *Physical properties of molecular crystals, liquid and glasses*. New York: John Wiley, 1968. Citado na página [64](#).

BORSATTI, L. *UTILIZACAO DE PROMOTORES DE CRESCIMENTO EM RACAO PARA FRANGOS DE CORTE*. Tese (Mestrado) — Universidade Estadual do Oeste do Parana, 2012. Citado na página [27](#).

- BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. *Chemical Engineering Journal*, v. 134, n. 1-3, p. 93–99, nov 2007. Citado 2 vezes nas páginas [36](#) e [37](#).
- BOYD, S.; VANDENBERGHE, L. *Convex Optimization*. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. Citado na página [66](#).
- BRASIL. *LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005*. 2005. Citado na página [38](#).
- BRASIL. *RDC Nº 2, DE 15 DE JANEIRO DE 2007*. 2007. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC{_}02{_}2007{_}COMP.pdf/c966caff-1c19-4a2f-87a6-05f>. Citado na página [27](#).
- BRASIL. *LEI Nº 13.263, DE 23 DE MARÇO DE 2016*. 2016. Citado na página [39](#).
- BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International journal of food microbiology*, v. 94, n. 3, p. 223–53, 2004. Citado 2 vezes nas páginas [27](#) e [31](#).
- CAMARGO, M. F. P. de. *Desenvolvimento de nanoemulsoes a base de oleo de maracuja (Passiflora edulis) e oleo essencial de lavanda (Lavandula officinalis) e avaliacao da atividade antiinflamatoria topica*. Tese (Mestrado) — Universidade de São Paulo (USP), 2008. Citado na página [27](#).
- CANO-GÓMEZ, J. J. et al. Densities and Viscosities for Binary Liquid Mixtures of Ethanol + 1-Propanol, 1-Butanol, and 1-Pentanol from (293.15 to 328.15) K at 0.1 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 57, n. 9, p. 2560–2567, 2012. Citado na página [88](#).
- CAO, W. et al. Group-Contribution Viscosity Predictions of Liquid Mixtures Using UNIFAC-VLE Parameters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 2088–2092, 1993. Citado 3 vezes nas páginas [41](#), [59](#) e [134](#).
- CAPELLINI, M. C. et al. Phase equilibrium data for systems composed of oregano essential oil compounds and hydroalcoholic solvents at T = 298.2 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 88, p. 61–71, sep 2015. Citado na página [35](#).
- CARNEIRO, J. G. D. M. E.; CITO, A. M. D. G. L.; PESSOA, E. D. F. Constituintes voláteis do fruto do pajezeiro (*Triplaris* sp.). *Rev. Bras. Frutic.*, v. 32, n. 3, p. 907–909, 2010. Citado na página [27](#).
- CEDEÑO, F. O.; PRIETO, M. M.; HUIDOBRO, J. A. Viscosities of Binary and Ternary Mixtures of Hexadecanoic, Octadecanoic, and cis-9-Octadecenoic Acids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, n. 2, p. 219–224, 2000. Citado 3 vezes nas páginas [54](#), [88](#) e [100](#).
- CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; COUTINHO, J. A. P. Prediction of Viscosities of Fatty Compounds and Biodiesel by Group Contribution. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 8, p. 3712–3717, 2011. Citado 4 vezes nas páginas [41](#), [42](#), [65](#) e [85](#).

CERIANI, R. et al. Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 52, n. 3, p. 965–972, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 41, 42 e 59.

CHÁFER, a. et al. Liquid–liquid equilibria of the mixture linalool+ethanol+water at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 238, n. 1, p. 72–76, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

CHEVALIER, J.; PETRINO, P.; GASTON-BONHOMME, Y. Estimation method for the kinematic viscosity of a liquid-phase mixture. *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 6, p. 1303–1309, jan 1988. Citado 6 vezes nas páginas 41, 43, 44, 45, 59 e 134.

CHIYODA, C. et al. Deterpenation of Bergamot Essential Oil Using Liquid–Liquid Extraction: Equilibrium Data of Model Systems at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 2362–2370, 2011. Citado na página 29.

COMELLI, F.; FRANCESCONI, R.; CASTELLARI, C. Densities, Viscosities, and Excess Molar Enthalpies of Binary Mixtures Containing Essential Oils at (298.15 and 313.15) K. The (S)-(-)-Limonene + Cineole, (S)-(-)-Limonene + Linalool, and Cineole + Linalool Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 46, n. 4, p. 868–872, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 54, 88 e 94.

DÍAZ-TOVAR, C.-A.; GANI, R.; SARUP, B. Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries. *Fluid Phase Equilibria*, v. 302, n. 1-2, p. 284–293, mar 2011. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.

DOGENSKI, M.; FERREIRA, N. J.; OLIVEIRA, A. L. de. Extraction of *Corymbia citriodora* essential oil and resin using near and supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 115, p. 54–64, sep 2016. Citado na página 30.

Duas Rodas. *Flavors*. 2016. Disponível em: <<http://www.duasrodas.com/produtos/aromas>>. Citado na página 32.

DUBEY, G. P.; SHARMA, M. Study of molecular interactions in binary liquid mixtures of 1-octanol with n-hexane, n-octane, and n-decane using volumetric, viscometric, and acoustic properties. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 40, n. 6, p. 991–1000, jun 2008. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 89.

DUBEY, G. P.; SHARMA, M.; DUBEY, N. Study of densities, viscosities, and speeds of sound of binary liquid mixtures of butan-1-ol with n-alkanes (C6, C8, and C10) at T = (298.15, 303.15, and 308.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 40, n. 2, p. 309–320, feb 2008. Citado na página 88.

Dubey Gyan P. and Sharma, M. Excess Volumes, Densities, Speeds of Sound, and Viscosities for the Binary Systems of 1-Octanol with Hexadecane and Squalane at (298.15, 303.15 and 308.15) K. *International Journal of Thermophysics*, v. 29, n. 4, p. 1361–1375, aug 2008. Citado na página 89.

EL-SAYED, H. E.-s. M. *Viscosities and Densities of Some Multi- Component Regular Liquid Solutions at Different Temperature Levels*. 378 p. Tese (Doutorado) — University of Windsor, 2010. Citado na página 137.

- FAO, U. A. *Herbs, spices and essential oils*. [S.l.], 2005. Citado na página [30](#).
- FELLOWS, P. *Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática*. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 602 p. Citado 2 vezes nas páginas [39](#) e [40](#).
- FILHO, A. O. B. et al. Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability. *Fuel*, v. 145, p. 127–135, apr 2015. Citado 2 vezes nas páginas [49](#) e [145](#).
- FILIPPIS, P. D. et al. Transesterification processes for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 72, n. 11, p. 1399–1404, nov 1995. Citado na página [38](#).
- FLORIDO, P. M. *Viscosidades de sistemas de interesse para a deterpenação de parâmetros do modelo UNIFAC-VISCO utilizando algoritmo genético Versão Corrigida Pirassununga Pirassununga*. 79 p. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2014. Citado na página [42](#).
- FLORIDO, P. M. *Propriedades físicas de sistemas de interesse para a indústria de óleos e de produção de biodiesel: determinação de dados experimentais, modelagem e predição*. 237 p. Tese (Tese) — Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, 2018. Citado 2 vezes nas páginas [47](#) e [98](#).
- FLORIDO, P. M. et al. Viscosities and densities of systems involved in the deterpenation of essential oils by liquid-liquid extraction: New UNIFAC-VISCO parameters. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 72, p. 152–160, 2014. Citado 3 vezes nas páginas [54](#), [88](#) e [94](#).
- FLORIDO, P. M. et al. Physical properties of systems of interest to the edible oil industry: Viscosities and densities of model systems formed by (triacylglycerol + fatty acid + solvent). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 113, p. 198–212, oct 2017. Citado 6 vezes nas páginas [47](#), [54](#), [65](#), [85](#), [88](#) e [100](#).
- FOGEL, D. *How to Solve it: Modern Heuristics*. New York: Springer, 2000. Citado na página [66](#).
- FOTOCHÉ, M.; STRIMBEI, C. QL and data analysis. Some implications for data analysis and higher education. *Procedia Economics and Finance*, v. 20, p. 243–251, 2015. Citado na página [48](#).
- França Faria, M. A. et al. Measurement of Density and Viscosity of Binary 1-Alkanol Systems (C8C11) at 101 kPa and Temperatures from (283.15 to 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 50, n. 6, p. 1938–1943, nov 2005. Citado 2 vezes nas páginas [78](#) e [79](#).
- FRANCISCO, M. et al. Essential oil deterpenation by solvent extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy) ethylsulfate ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*, v. 296, n. 2, p. 149–153, sep 2010. Citado na página [28](#).
- FRANJO, C. et al. Viscosities and Densities of Hexane + Butan-1-ol, + Hexan-1-ol, and + Octan-1-ol at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 40, n. 1, p. 68–70, 1995. Citado 3 vezes nas páginas [70](#), [88](#) e [89](#).

FREDENSLUND, A. et al. Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 16, n. 4, p. 450–462, 1977. Citado na página [41](#).

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975. Citado 2 vezes nas páginas [41](#) e [42](#).

FREDENSLUND, A. a.; SORENSEN, J. M. Group contribution estimation methods. In: DEKKER, M. (Ed.). *Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations*. New York: S.I. Sandler, 1994. cap. Group Cont, p. 325–345. Citado na página [44](#).

FREITAS, S. V. D. et al. Evaluation of Predictive Models for the Viscosity of Biodiesel. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 1, p. 352–358, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef101299d>. Citado 3 vezes nas páginas [71](#), [89](#) e [115](#).

GASTON-BONHOMME, Y.; PETRINO, P.; CHEVALIER, J. UNIFAC—VISCO group contribution method for predicting kinematic viscosity: extension and temperature dependence. *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 11, p. 1799–1806, 1994. Citado 9 vezes nas páginas [13](#), [42](#), [69](#), [82](#), [83](#), [84](#), [109](#), [110](#) e [137](#).

GEREMIAS, I. M. et al. Predição e determinação experimental de viscosidades de sistemas compostos por óleo essencial de limão e solvente etanólico. In: *8 Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Foz do Iguaçu: [s.n.], 2010. Citado 2 vezes nas páginas [42](#) e [47](#).

GERPEN, J. V.; KNOTHE, G. Biodiesel Production. In: *The Biodiesel Handbook*. [S.l.]: AOCS Press, 2005. Citado na página [37](#).

GHASEMI, E. et al. Comparative analysis of the oil and supercritical CO₂ extract of *Artemisia sieberi*. *Journal of Food Engineering*, v. 79, n. 1, p. 306–311, mar 2007. Citado na página [29](#).

GONÇALVES, C. B. et al. Viscosities of Fatty Mixtures: Experimental Data and Prediction. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, n. 5, p. 2000–2006, 2007. Citado 5 vezes nas páginas [54](#), [88](#), [89](#), [98](#) e [100](#).

GONÇALVES, C. B. et al. Deacidification of palm oil by solvent extraction. *Separation and Purification Technology*, v. 160, p. 106–111, feb 2016. Citado na página [35](#).

GONÇALVES, D. et al. Deterpenation of eucalyptus essential oil by liquid+liquid extraction: Phase equilibrium and physical properties for model systems at T=298.2K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 69, p. 66–72, 2014. Citado 4 vezes nas páginas [35](#), [54](#), [88](#) e [94](#).

GONÇALVES, D. et al. Physical Behavior of the Phases from the Liquid–Liquid Equilibrium of Citrus Essential Oils Systems at 298.2 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 63, n. 8, p. 2718–2737, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00086>. Citado 4 vezes nas páginas [70](#), [88](#), [111](#) e [112](#).

GONÇALVES, D. et al. Fractionation of orange essential oil using liquid–liquid extraction: Equilibrium data for model and real systems at 298.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 399, p. 87–97, aug 2015. Citado na página [35](#).

GRANERO, M. G. *Viscosidade de misturas envolvendo álcoois de cadeia curta e compostos graxos: obtenção de novos parâmetros para o modelo UNIFAC-VISCO*. Tese (Dissertação (Mestrado)) — Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (USP), 2012. Citado na página [47](#).

GRANERO, M. G. et al. Viscosities and Densities of Systems Containing Fatty Compounds and Alcoholic Solvents. *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, v. 92, p. 1939–1950, 2014. Citado 3 vezes nas páginas [36](#), [42](#) e [46](#).

GRUNBERG, L.; NISSAN, A. H. Mixture law for viscosity. *Nature*, v. 4175, p. 799–800, 1949. Citado na página [40](#).

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. Citado na página [32](#).

GUPTA, M. K. Frying Oils. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. Citado na página [35](#).

HAI-KACEM, R. et al. Contribution to modeling the viscosity Arrhenius-type equation for some solvents by statistical correlations analysis. *Fluid Phase Equilibria*, v. 383, p. 11–20, dec 2014. Citado na página [40](#).

HAJRA, B. et al. Surface tension and rheological behavior of sal oil methyl ester biodiesel and its blend with petrodiesel fuel. *Fuel*, Elsevier, v. 166, p. 130–142, feb 2016. Citado na página [42](#).

HARRINGTON, J. L. *SQL Clearly explained*. 2. ed. [S.l.]: Morgan Kaufman, 2003. Citado na página [48](#).

HEINKE, T. I.; SANTOS, A. C. A. dos. Extração de Óleo Essencial de *Rosmarinus officinalis* Utilizando a Extração Assistida por Microondas. In: *XVII Encontro de Jovens Pesquisadores*. Caxias do Sul - RS: [s.n.], 2009. Citado na página [30](#).

HUSSEIN, N. *A study of the viscometric and volumetric properties of 1-alkanol (carbon 3 - carbon 11) multi-component liquid systems at different temperature levels*. 230 p. Tese (Mestrado) — University of Windsor, 2007. Citado na página [136](#).

HUSSEIN, N. M.; ASFOUR, A.-F. A. Densities and Kinematic Viscosities of Ten Binary 1-Alkanol Liquid Systems at Temperatures of (293.15 and 298.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, n. 10, p. 2948–2952, oct 2009. ISSN 0021-9568. Citado 3 vezes nas páginas [78](#), [79](#) e [88](#).

ILLÉS, V. et al. Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at super- and subcritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 17, n. 2, p. 177–186, apr 2000. Citado na página [29](#).

JBT FOOD TECH. *Citrus Peel Oil Recovery Systems*. Lakeland Florida, 2008. 76 p. Citado na página [31](#).

- JIMÉNEZ, E. et al. Viscosity deviations of ternary mixtures di-n-butyl ether+1-propanol+n-octane at several temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 149, n. 1-2, p. 339–358, aug 1998. Citado na página [89](#).
- JOHNSON, L. A. Recovery, Refining, Converting, and Stabiling edible fats and oils. In: *Food Lipids Chemistry, Nutrition and Biotechnology*. 3. ed. [S.l.]: Marcel Dekker, Inc, 2002. Citado na página [34](#).
- KIM, J.-I.; CHOI, Y.-Y.; PARK, S.-J. SolidLiquid Equilibria, Excess Molar Volumes, and Molar Refractivity Deviations for Extractive Solvents of Molybdenum. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, n. 3, p. 1179–1185, 2010. Citado na página [79](#).
- KNOTHE, G. Viscosity of Biodiesel. In: *The Biodiesel Handbook*. [S.l.]: AOCS Press, 2005. Citado 2 vezes nas páginas [37](#) e [40](#).
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*, v. 86, n. 16, p. 2560–2567, nov 2007. Citado 3 vezes nas páginas [54](#), [89](#) e [98](#).
- KOKETSU, M.; GONCALVES, S. L. *Óleos essenciais e sua extração por arraste a vapor*. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA, 1991. 24 p. Citado na página [29](#).
- KOSHIMA, C. C. et al. Fractionation of lemon essential oil by solvent extraction: Phase equilibrium for model systems at T=298.2K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 54, p. 316–321, nov 2012. Citado na página [27](#).
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, p. 2274–2286, 1987. Citado 4 vezes nas páginas [13](#), [69](#), [82](#) e [84](#).
- LIN, C.-F.; HSIEN, H.-M.; LEE, L.-S. Estimations of the viscosities of binary mixtures with different equations of state and mixing rules. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, v. 38, p. 1–19, 2007. Citado 2 vezes nas páginas [40](#) e [41](#).
- LUZZYSA. *Luzzysa Exzel Juice Processing Industry*. 2018. Disponível em: <http://www.luzzysa.com/productos.php>. Citado na página [31](#).
- MACÍAS-SALINAS, R.; GARCÍA-SÁNCHEZ, F.; ELIOSA-JIMÉNEZ, G. An equation-of-state-based viscosity model for non-ideal liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 210, n. 2, p. 319–334, aug 2003. Citado na página [41](#).
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 20, p. 331–339, 1981. Citado 13 vezes nas páginas [13](#), [70](#), [82](#), [84](#), [110](#), [111](#), [113](#), [114](#), [115](#), [116](#), [123](#), [124](#) e [138](#).
- MANGOLD, H. K. Extraction with Supercritical Fluids: A Progress Report from Germany. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 59, n. 9, p. 673–674', 1982. Citado na página [30](#).

- MATOS, J. S. et al. Volumetric properties and viscosities of the methyl butanoate + n-heptane + n-octane ternary system and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 186, n. 1-2, p. 207–234, aug 2001. Citado 4 vezes nas páginas [54](#), [86](#), [89](#) e [98](#).
- MEHL, F. et al. Differentiation of lemon essential oil based on volatile and non-volatile fractions with various analytical techniques: a metabolomic approach. *Food Chemistry*, v. 143, p. 325–335, jan 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613010546>. Citado na página [30](#).
- MELO, E. d. A. et al. Atividade Antioxidante de Extratos de Coentro (*Coriandrum sativum* L.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 23, p. 195–199, 2003. Citado na página [31](#).
- MELTON, J.; SIMON, A. R. *SQL: 1999 Understanding Relational Language Components*. 1. ed. [S.l.]: Academic Press, 2002. Citado na página [47](#).
- MENG, X.; JIA, M.; WANG, T. Neural network prediction of biodiesel kinematic viscosity at 313 K. *Fuel*, Elsevier, v. 121, p. 133–140, apr 2014. Citado na página [49](#).
- MUKHOPADHYAY, M. Definition of fatty acids and compositions in various oils. In: *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*. [S.l.]: CRC Press, 2000. Citado na página [32](#).
- MUKHOPADHYAY, M. Flavor and Fragrance Extracts. In: *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*. [S.l.]: CRC Press, 2000. Citado na página [28](#).
- NAKATSU, T. et al. Biological activity of essential oils and their constituents. *Studies in Natural Products Chemistry*, v. 21, p. 571–631, jan 2000. Citado na página [27](#).
- NAVA-RÍOS, G. E. et al. A new equation to correlate liquid kinematic viscosities of multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 329, p. 8–21, sep 2012. Citado na página [41](#).
- NHAESI, A. H. *A study of the predictive models for the viscosity of multi-component liquid regular solutions*. 383 p. Tese (Doutorado) — University of Windsor, 1998. Citado na página [137](#).
- NOGUEIRA, C. A. et al. Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Babassu Biodiesel + Cotton Seed or Soybean Biodiesel at Different Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, n. 11, p. 5305–5310, 2010. Citado 5 vezes nas páginas [71](#), [89](#), [115](#), [124](#) e [138](#).
- O BRIEN, R. D. Fats and Oils Processing. In: *Fats and Oils Formulating and Processing for Applications*. 2. ed. [S.l.]: CRC Press LLC, 2003. cap. 2. Citado 2 vezes nas páginas [34](#) e [35](#).
- OLIVEIRA, A. J. de; RAMALHO, J. *Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011 / Ministerio da Agricultura, Pecuaria e Abastecimento, Secretaria de Producao e Agroenergia*. Brasília, DF, 2006. 110 p. Citado na página [38](#).

- OLIVEIRA, C. M.; GARVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. *Journal of Food Engineering*, v. 110, n. 3, p. 418–427, jun 2012. Citado na página [35](#).
- ORGE, B. et al. Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 133, n. 1-2, p. 213–227, jun 1997. Citado 3 vezes nas páginas [70](#), [88](#) e [89](#).
- PARKS, G. S.; SCHWENK, J. R. Some Physical-chemical Properties of Mixtures of Ethyl and n-Propyl Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 28, n. 7, p. 720–729, 1923. Citado na página [88](#).
- PINTO, C. N. et al. Viscosities and Densities of Fatty Alcohol Mixtures from 298.15 to 338.15 K: Estimation by Kay's Rule and Prediction by the UNIFAC-VISCO and GC-UNIMOD Group Contribution Methods. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 64, n. 5, p. 1937–1947, 2019. Citado 2 vezes nas páginas [88](#) e [92](#).
- PLATIN, S. et al. Equilibrium distributions of key components of spearmint oil in Sub/Supercritical carbon dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 71, n. 8, p. 833–837, 1994. Citado na página [30](#).
- Portal Brasil. *Pesquisa comprova eficácia de óleos de orégano e de cravo no combate ao Aedes*. 2016. Citado na página [32](#).
- PRATAS, M. J. et al. Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society, v. 55, n. 9, p. 3983–3990, sep 2010. Citado na página [86](#).
- PRATAS, M. J. et al. Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel. *Journal of Chemical & Engineering Data*, American Chemical Society, v. 56, n. 5, p. 2175–2180, may 2011. Citado na página [86](#).
- PRATT, T. W. Liquid-Liquid Extraction. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, p. 497–505, 1953. Citado na página [29](#).
- RABELO, J. et al. Viscosity prediction for fatty systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, n. 12, p. 1255–1262, dec 2000. Citado 6 vezes nas páginas [16](#), [70](#), [88](#), [122](#), [123](#) e [137](#).
- RABI, J. A. *FENOMENOS DE TRANSPORTE I APOSTILA DO CURSO*. Pirassununga: [s.n.], 1999. 30 p. Citado na página [39](#).
- RAO, S. S. *Engineering Optimization: Theory and Practice*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. Citado na página [66](#).
- RAUF, M. A.; STEWART, G. H.; FARHATAZIZ. Viscosities and densities of binary mixtures of 1-alkanols from 15 to 55.degree.C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 28, n. 3, p. 324–328, jul 1983. Citado na página [78](#).

- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 10, n. 1, p. 1–37, apr 1997. Citado na página [30](#).
- RODRIGUES, C. E. d. C.; GONÇALVES, C. B. Extração Líquido-Líquido. In: *Operações Unitárias na Indústria de Alimentos 2*. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. cap. 19. Citado 2 vezes nas páginas [35](#) e [40](#).
- RODRIGUEZ, M. et al. Viscosity of triglycerides + alcohols from 278 to 313 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 39, n. 1, p. 102–105, 1994. Citado 3 vezes nas páginas [54](#), [88](#) e [100](#).
- ROMERO, J. T.; DITCHFIELD, C. Reologia de Produtos Alimentícios. In: *Operações Unitárias na indústria de alimentos 01*. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. cap. 3, p. 63–122. Citado na página [39](#).
- RYZHKOV, E. M.; SUKHOTIN, A. M. Z. F. K. Ions associations in solutions. VIII. Temperature dependence of the dissociation constant. v. 35, p. 1321–1326, 1961. Citado na página [88](#).
- SAAD, N. Y.; MULLER, C. D.; LOBSTEIN, A. Major bioactivities and mechanism of action of essential oils and their components. *Flavour and Fragrance Journal*, v. 28, p. 269–279, 2013. Citado na página [31](#).
- SAGUY, I. S. Challenges and opportunities in food engineering: Modeling, virtualization, open innovation and social responsibility. *Journal of Food Engineering*, v. 176, p. 2–8, may 2016. Citado na página [49](#).
- SAHOO, P.; DAS, L. Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. *Fuel*, v. 88, n. 9, p. 1588–1594, sep 2009. Citado na página [33](#).
- SANTOS, A. S. et al. *Descrição de sistema e de métodos de extração de óleos essenciais e determinação de umidade de biomassa em laboratório*. Belém, PA, 2004. Citado na página [29](#).
- SCHWAB, A.; BAGBY, M.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*, v. 66, n. 10, p. 1372–1378, oct 1987. Citado na página [36](#).
- SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. Citado na página [32](#).
- SERAFINI, L. A. et al. *Extrações e aplicações de óleos essenciais de plantas aromáticas e medicinais*. 1. ed. [S.l.]: EDUCS, 2002. Citado na página [28](#).
- SHAN, Z.; ASFOUR, A.-F. A. Viscosities and densities of eight binary 1-alkanol systems at 308.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 143, n. 1-2, p. 253–262, jan 1998. Citado 2 vezes nas páginas [78](#) e [79](#).
- SHAN, Z.; ASFOUR, A.-F. A. Viscosities and Densities of Nine Binary 1-Alkanol Systems at 293.15 K and 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 44, n. 1, p. 118–123, jan 1999. Citado 5 vezes nas páginas [70](#), [78](#), [79](#), [88](#) e [89](#).

- SHAY, E. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v. 4, n. 4, p. 227–242, jan 1993. Citado na página [36](#).
- SILVA, M. A. da et al. Óleo essencial de aroeira-vermelha como aditivo na ração de frangos de corte. *Ciência Rural*, v. 41, n. 4, p. 676–681, 2011. Citado na página [32](#).
- SINGH, R. P. Food Engineering. In: Richard C. Dorf (Ed.). *The Engineering Handbook*. 2nd editi. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004. cap. 189. Citado na página [40](#).
- SKJOLD-JØRGENSEN, S.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. On the temperature dependence of the UNIQUAC/UNIFAC models. *Chemical Engineering Science*, Pergamon, v. 35, n. 12, p. 2389–2403, jan 1980. Citado na página [43](#).
- STCP. *CARACTERIZAÇÃO DAS OLEAGINOSAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL*. [S.l.], 2006. Citado na página [34](#).
- TAT, E. M.; GERPEN, J. H. V. The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 76, p. 1511–1513, 1999. Citado na página [38](#).
- TAYLOR, B. N.; KUYATT, C. E. *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*. Gaithersburg, 1994. Citado na página [64](#).
- TEJA, A. S.; RICE, P. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 20, n. 1, p. 77–81, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i100001a015>. Citado na página [41](#).
- TREW, V. C. G.; WATKINS, G. M. C. Some Physical Properties of Mixtures of Certain Organic Liquids. *Trans. Faraday Soc.*, v. 29, 1933. Citado 2 vezes nas páginas [70](#) e [89](#).
- TREYBAL, E. R. *Mass Transfer Operations*. 3. ed. [S.l.]: McGraw Hill International editions, 1981. Citado na página [35](#).
- TRUJILLO, F. J. Food Process Modeling. *Reference Module in Food Science*, jan 2016. Citado 2 vezes nas páginas [48](#) e [49](#).
- TRYSTRAM, G. Modelling of food and food processes. *Journal of Food Engineering*, v. 110, n. 2, p. 269–277, may 2012. Citado na página [48](#).
- VALERI, D.; MEIRELLES, A. J. A. Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74, n. 10, p. 1221–1226, oct 1997. Citado 3 vezes nas páginas [54](#), [88](#) e [100](#).
- VITRAC, O.; TOUFFET, M. Food Process Modeling. *Encyclopedia of Food Security and Sustainability*, p. 434–454, jan 2019. Citado na página [48](#).
- WAKELYN, P. J.; WAN, P. J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: *Handbook of Functional Lipids*. [S.l.]: Taylor & Francis Group, LLC, 2006. cap. 5, p. 89–131. Citado na página [34](#).
- WANG, X.; WANG, X.; CHEN, J. Experimental investigations of density and dynamic viscosity of n-hexadecane with three fatty acid methyl esters. *Fuel*, v. 166, p. 553–559, feb 2016. Citado 3 vezes nas páginas [54](#), [89](#) e [98](#).

YANG, F. et al. Experimental investigations on the thermophysical properties of methyl myristate in alcoholic solutions. *Fuel*, v. 215, p. 187–195, mar 2018. Citado 3 vezes nas páginas 54, 89 e 98.

YUSOFF, M. F. M.; XU, X.; GUO, Z. Comparison of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters as Biodiesel Base Stock: a Review on Processing and Production Requirements. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 91, p. 525–531, 2014. Citado na página 37.

ŽIVKOVIĆ, E. M. et al. Viscosity of the binary systems 2-methyl-2-propanol with n-alkanes at T=(303.15, 308.15, 313.15, 318.15 and 323.15)K: Prediction and correlation – New UNIFAC–VISCO interaction parameters. *Fluid Phase Equilibria*, v. 299, n. 2, p. 191–197, dec 2010. Citado 5 vezes nas páginas 13, 69, 82, 83 e 84.

A APÊNDICE

A.1 DADOS EXPERIMENTAIS ÁLCOOIS GRAXOS

Tabela 56 – Dados experimentais Álcoois Graxos a 101,8 kPa*.

T = 25 °C		T = 35 °C		T = 45 °C		T = 55 °C		T = 65 °C	
w_1	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$
1-hexanol (1) + 1-heptanol (2)									
0.1005	0.8183	5.786	0.8112	4.2348	0.804	3.1602	0.7966	2.4125	0.7892
0.332	0.8186	5.3388	0.8113	3.946	0.8041	2.9631	0.7966	2.2737	0.789
0.4985	0.818	5.1734	0.8107	3.8291	0.8034	2.8794	0.796	2.2126	0.7885
0.6634	0.8177	4.8749	0.8103	3.6253	0.8029	2.7366	0.7954	2.1108	0.7878
0.9008	0.8161	4.4998	0.8088	3.3466	0.8015	2.5355	0.794	1.967	0.7863
1-hexanol (1) + 1-octanol (2)									
0.0972	0.8211	7.2269	0.8141	5.2095	0.807	3.8328	0.7998	2.8899	0.7924
0.2975	0.82	6.4417	0.8128	4.6946	0.8057	3.4813	0.7984	2.6443	0.791
0.5012	0.8187	5.7932	0.8115	4.2594	0.8043	3.1802	0.797	2.4278	0.7895
0.6977	0.8175	5.2342	0.8103	3.8785	0.8031	2.9135	0.7957	2.2384	0.7881
0.9036	0.8165	4.736	0.8092	3.5298	0.8018	2.6715	0.7944	2.0632	0.7867
1-hexanol (1) + 1-nonanol (2)									
0.0996	0.8232	8.7309	0.8162	6.2056	0.8092	4.5099	0.8021	3.3689	0.7949
0.3377	0.8214	7.1772	0.8144	5.1869	0.8072	3.8213	0.8	2.887	0.7926
0.4963	0.8201	6.3844	0.813	4.6513	0.8058	3.4531	0.7985	2.6264	0.7911

...Continua na próxima página

Tabela 56 – Continuação da página anterior

w_1	T = 25 °C			T = 35 °C			T = 45 °C			T = 55 °C			T = 65 °C		
	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$
0.6636	0.8195	5.6064	0.8123	4.1273	0.805	3.0925	0.7976	2.3735	0.79	1.8566					
0.9015	0.8168	4.8466	0.8095	3.5965	0.8022	2.7165	0.7947	2.0955	0.7871	1.6468					
1-hexanol (1) + 1-decanol (2)															
0.1018	0.8258	10.3797	0.8188	7.3069	0.8118	5.2503	0.8048	3.8836	0.7976	2.9481					
0.2999	0.8235	8.464	0.8165	6.0195	0.8094	4.3926	0.8022	3.2905	0.795	2.5226					
0.4994	0.8212	7.0105	0.8141	5.0682	0.807	3.7449	0.7997	2.8369	0.7923	2.1948					
0.6998	0.8189	5.8219	0.8118	4.2709	0.8046	3.1908	0.7972	2.439	0.7897	1.9019					
0.9022	0.8169	4.9049	0.8096	3.6433	0.8023	2.75	0.7948	2.1206	0.7872	1.6653					
1-hexanol (1) + 1-undecanol (2)															
0.0999	0.8268	12.2993	0.8198	8.5495	0.8129	6.0833	0.8059	4.4649	0.7988	3.3674					
0.3	0.8242	9.5082	0.8172	6.7267	0.8102	4.876	0.8031	3.6334	0.7959	2.7733					
0.5002	0.8218	7.506	0.8146	5.4124	0.8075	3.9828	0.8003	3.0075	0.7929	2.3207					
0.701	0.8192	6.0641	0.8122	4.4363	0.805	3.309	0.7976	2.5261	0.7902	1.968					
0.9011	0.8171	4.7876	0.8099	3.5446	0.8026	2.6797	0.7951	2.073	0.7874	1.6301					
1-hexanol (1) + 1-dodecanol (2)															
0.101	0.828	14.4453	0.8212	9.897	0.8143	6.9779	0.8074	5.0826	0.8003	3.8059					
0.2991	0.825	10.6963	0.8181	7.5172	0.8111	5.4108	0.8041	4.0048	0.7969	3.0435					
0.4989	0.8222	8.1716	0.8152	5.8414	0.8082	4.2792	0.801	3.2172	0.7937	2.4736					
0.7	0.8196	6.3342	0.8125	4.6401	0.8053	3.4551	0.798	2.6325	0.7905	2.0462					

...Continua na próxima página

Tabela 56 – Continuação da página anterior

		T = 25 °C		T = 35 °C		T = 45 °C		T = 55 °C		T = 65 °C	
w_1	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$
0.9006	0.8169	5.0529	0.8098	3.7539	0.8025	2.8293	0.7951	2.1794	0.7875	1.71	
1-heptanol (1) + 1-octanol (2)											
0.0998	0.8215	7.4417	0.8145	5.3625	0.8074	3.9363	0.8002	2.963	0.7929	2.28	
0.3001	0.8207	7.1221	0.8137	5.1395	0.8066	3.7803	0.7994	2.8508	0.792	2.1975	
0.5	0.8202	6.7416	0.813	4.8845	0.8059	3.6075	0.7987	2.7304	0.7913	2.1103	
0.6996	0.8195	6.4145	0.8123	4.6764	0.8052	3.4631	0.798	2.6293	0.7906	2.0364	
0.9004	0.8189	6.128	0.8118	4.4736	0.8046	3.3244	0.7973	2.5288	0.7899	1.9627	
1-heptanol (1) + 1-nonanol (2)											
0.0977	0.8237	9.0135	0.8168	6.3658	0.8098	4.6183	0.8027	3.4431	0.7954	2.6296	
0.332	0.8231	7.9349	0.816	5.6801	0.8089	4.1573	0.8017	3.1242	0.7944	2.4016	
0.4975	0.8213	7.4696	0.8143	5.3533	0.8072	3.932	0.8	2.962	0.7927	2.2809	
0.6624	0.8209	6.8401	0.8137	4.9605	0.8066	3.6622	0.7993	2.7722	0.7919	2.1434	
0.9006	0.8191	6.0132	0.812	4.4082	0.8048	3.2859	0.7975	2.5087	0.7901	1.9543	
1-heptanol (1) + 1-decanol (2)											
0.099	0.8261	10.8247	0.8192	7.5864	0.8122	5.4382	0.8052	4.0088	0.798	3.0386	
0.2996	0.8245	9.364	0.8174	6.6346	0.8104	4.8014	0.8033	3.5701	0.7961	2.7232	
0.5004	0.8225	8.1927	0.8157	5.8362	0.8086	4.2641	0.8014	3.1974	0.7942	2.4519	
0.6996	0.821	7.1547	0.8139	5.1804	0.8068	3.8116	0.7996	2.8777	0.7923	2.2193	
0.9013	0.8193	6.307	0.8122	4.5958	0.8051	3.413	0.7978	2.5937	0.7904	2.0121	

...Continua na próxima página

Tabela 56 – Continuação da página anterior

w_1	T = 25 °C			T = 35 °C			T = 45 °C			T = 55 °C			T = 65 °C		
	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$
1-heptanol (1) + 1-undecanol (2)															
0.0987	0.8269	12.8213	0.8202	8.8665	0.8133	6.2987	0.8063	4.6027	0.7992	3.4624					
0.2995	0.8253	10.4923	0.8184	7.3627	0.8114	5.309	0.8043	3.9294	0.7971	2.9844					
0.5004	0.8234	8.8046	0.8165	6.2595	0.8095	4.5544	0.8023	3.4049	0.7951	2.6073					
0.7007	0.822	7.3648	0.8149	5.3106	0.8077	3.9063	0.8005	2.9492	0.7932	2.2761					
0.9011	0.8196	6.0985	0.8125	4.4326	0.8053	3.2889	0.7981	2.5032	0.7907	1.9449					
1-heptanol (1) + 1-dodecanol (2)															
0.1016	0.8284	14.9307	0.8215	10.2463	0.8147	7.2168	0.8077	5.2351	0.8007	3.9115					
0.2991	0.826	11.8947	0.8191	8.2857	0.8122	5.9173	0.8052	4.3502	0.7981	3.2862					
0.4999	0.8239	9.619	0.8169	6.7886	0.81	4.9129	0.8029	3.6558	0.7957	2.7864					
0.7007	0.8215	7.876	0.8147	5.6416	0.8077	4.1323	0.8005	3.1086	0.7932	2.3895					
0.9026	0.8195	6.2087	0.8124	4.5157	0.8053	3.3618	0.798	2.5636	0.7906	1.996					
1-octanol (1) + 1-nonanol (2)															
0.0999	0.8238	9.2997	0.8169	6.5751	0.8099	4.7609	0.8028	3.542	0.7956	2.7002					
0.3008	0.8234	8.8853	0.8164	6.3172	0.8094	4.5791	0.8023	3.4142	0.7951	2.6095					
0.4995	0.8229	8.4933	0.8159	6.0571	0.8089	4.4076	0.8018	3.2939	0.7945	2.5202					
0.6998	0.8224	8.1366	0.8155	5.821	0.8084	4.2481	0.8013	3.1816	0.794	2.4409					
0.8993	0.8221	7.796	0.815	5.5955	0.8079	4.0934	0.8008	3.0736	0.7935	2.3608					

...Continua na próxima página

Tabela 56 – Continuação da página anterior

w_1	T = 25 °C			T = 35 °C			T = 45 °C			T = 55 °C			T = 65 °C		
	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$
1-octanol (1) + 1-decanol (2)															
0.1008	0.8266	11.1407	0.8196	7.7905	0.8126	5.5713	0.8056	4.1026	0.7985	3.1044					
0.2983	0.8255	10.2067	0.8186	7.1624	0.8116	5.1558	0.8046	3.8193	0.7974	2.8998					
0.5001	0.8245	9.3244	0.8175	6.6075	0.8105	4.7804	0.8034	3.5548	0.7962	2.7108					
0.7001	0.8235	8.5875	0.8165	6.0916	0.8095	4.4376	0.8024	3.3167	0.7951	2.5376					
0.902	0.8226	7.8876	0.8155	5.6582	0.8085	4.1351	0.8013	3.1043	0.794	2.3841					
1-octanol (1) + 1-undecanol (2)															
0.0993	0.8273	13.253	0.8204	9.1509	0.8135	6.4744	0.8066	4.728	0.7995	3.5521					
0.3003	0.8261	11.614	0.8191	8.0964	0.8122	5.7806	0.8052	4.2499	0.7981	3.2108					
0.5002	0.8247	10.2443	0.8178	7.2082	0.8108	5.1874	0.8038	3.8394	0.7966	2.9168					
0.7007	0.8235	9.0942	0.8166	6.4468	0.8096	4.6728	0.8025	3.4804	0.7952	2.6558					
0.8984	0.8223	7.658	0.8153	5.5	0.8083	4.0265	0.8011	3.0281	0.7938	2.3299					
1-octanol (1) + 1-dodecanol (2)															
0.1004	0.8287	15.0833	0.8219	10.2117	0.815	7.2015	0.8081	5.2458	0.8011	3.9175					
0.2997	0.8272	12.9143	0.8203	8.9575	0.8134	6.3567	0.8064	4.6538	0.7993	3.5025					
0.5004	0.8256	11.111	0.8187	7.7454	0.8117	5.5526	0.8047	4.0982	0.7975	3.1026					
0.7007	0.824	9.5094	0.817	6.7041	0.8101	4.8562	0.803	3.6111	0.7958	2.7535					
0.9002	0.8225	8.2043	0.8155	5.8732	0.8085	4.2837	0.8013	3.2065	0.794	2.4585					
1-nonanol (1) + 1-decanol (2)															

...Continua na próxima página

Tabela 56 – Continuação da página anterior

w_1	T = 25 °C			T = 35 °C			T = 45 °C			T = 55 °C			T = 65 °C		
	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$
0.0996	0.8272	11.3623	0.8202	0.8202	7.899	0.8132	0.8132	5.6491	0.8062	0.8062	4.1553	0.7991	0.7991	3.1407	0.7991
0.3003	0.8266	10.9063	0.8196	0.8196	7.6324	0.8126	0.8126	5.4628	0.8056	0.8056	4.0272	0.7984	0.7984	3.0519	0.7984
0.5001	0.8256	10.606	0.8185	0.8185	7.4454	0.8116	0.8116	5.3361	0.8046	0.8046	3.9306	0.7974	0.7974	2.9806	0.7974
0.6997	0.8249	10.16	0.818	0.818	7.1249	0.8111	0.8111	5.1237	0.804	0.804	3.7964	0.7969	0.7969	2.885	0.7969
0.8993	0.8244	9.7264	0.8174	0.8174	6.8764	0.8105	0.8105	4.9533	0.8034	0.8034	3.6708	0.7962	0.7962	2.7932	0.7962
1-nonanol (1) + 1-undecanol (2)															
0.099	0.8276	13.5683	0.8207	0.8207	9.3837	0.8138	0.8138	6.6313	0.8068	0.8068	4.8282	0.7998	0.7998	3.6194	0.7998
0.299	0.8268	12.522	0.8199	0.8199	8.6665	0.813	0.813	6.1572	0.806	0.806	4.5131	0.799	0.799	3.3989	0.799
0.4999	0.8259	11.526	0.8191	0.8191	8.0406	0.8121	0.8121	5.7523	0.8051	0.8051	4.224	0.798	0.798	3.1916	0.798
0.7013	0.8252	10.647	0.8183	0.8183	7.4759	0.8114	0.8114	5.3663	0.8043	0.8043	3.9585	0.7972	0.7972	3.0021	0.7972
0.9004	0.8244	9.8743	0.8175	0.8175	6.9649	0.8105	0.8105	5.0167	0.8034	0.8034	3.7194	0.7963	0.7963	2.8298	0.7963
1-nonanol (1) + 1-dodecanol (2)															
0.0993	0.829	15.9117	0.8221	0.8221	10.8603	0.8153	0.8153	7.5988	0.8084	0.8084	5.4941	0.8014	0.8014	4.0906	0.8014
0.2994	0.8279	14.0703	0.821	0.821	9.6855	0.8142	0.8142	6.831	0.8072	0.8072	4.9764	0.8002	0.8002	3.7272	0.8002
0.5005	0.8266	12.489	0.8198	0.8198	8.6767	0.8129	0.8129	6.1822	0.8059	0.8059	4.5195	0.7989	0.7989	3.4027	0.7989
0.7009	0.8256	11.2033	0.8187	0.8187	7.8138	0.8118	0.8118	5.5908	0.8048	0.8048	4.1221	0.7976	0.7976	3.1203	0.7976
0.9013	0.8246	10.0175	0.8176	0.8176	7.056	0.8107	0.8107	5.0907	0.8036	0.8036	3.7669	0.7964	0.7964	2.8643	0.7964
1-decanol (1) + 1-undecanol (2)															
0.1004	0.8278	13.95	0.821	0.821	9.5931	0.8141	0.8141	6.7479	0.8072	0.8072	4.9167	0.8002	0.8002	3.6827	0.8002

...Continua na próxima página

Tabela 56 – Continuação da página anterior

w_1	T = 25 °C			T = 35 °C			T = 45 °C			T = 55 °C			T = 65 °C		
	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$	$\rho(g/cm^3)$	$\eta(mPa.s)$	$\rho(g/cm^3)$
0.3001	0.8277	13.4333	0.8208	0.8208	9.2421	0.8139	0.8139	6.5593	0.807	0.807	4.7678	0.7999	0.7999	3.5739	
0.4995	0.8275	12.9773	0.8206	0.8206	8.9625	0.8137	0.8137	6.3316	0.8067	0.8067	4.6297	0.7997	0.7997	3.4785	
0.6988	0.8272	12.5353	0.8203	0.8203	8.6736	0.8134	0.8134	6.1481	0.8064	0.8064	4.4956	0.7993	0.7993	3.3818	
0.8996	0.827	12.0807	0.82	0.82	8.3841	0.8131	0.8131	5.9622	0.8061	0.8061	4.3626	0.799	0.799	3.287	
1-decanol (1) + 1-dodecanol (2)															
0.0995	0.8294	16.3527	0.8225	0.8225	11.0817	0.8157	0.8157	7.7519	0.8088	0.8088	5.6015	0.8018	0.8018	4.1661	
0.2994	0.8288	15.1277	0.8219	0.8219	10.3093	0.8151	0.8151	7.2455	0.8082	0.8082	5.2557	0.8012	0.8012	3.92	
0.5	0.8285	14.017	0.8215	0.8215	9.6266	0.8146	0.8146	6.7749	0.8077	0.8077	4.9372	0.8006	0.8006	3.6983	
0.7016	0.8281	13.0263	0.8212	0.8212	8.957	0.8143	0.8143	6.3568	0.8073	0.8073	4.6483	0.8003	0.8003	3.4907	
0.9028	0.8275	12.15	0.8206	0.8206	8.3839	0.8137	0.8137	5.9732	0.8067	0.8067	4.3849	0.7996	0.7996	3.306	
1-undecanol (1) + 1-dodecanol (2)															
0.0979	0.8294	16.6867	0.8226	0.8226	11.2943	0.8158	0.8158	7.8947	0.8089	0.8089	5.7	0.8019	0.8019	4.2356	
0.2999	0.8292	16.052	0.8223	0.8223	10.9053	0.8155	0.8155	7.6329	0.8086	0.8086	5.5227	0.8016	0.8016	4.1132	
0.5001	0.8289	15.5323	0.822	0.822	10.5803	0.8152	0.8152	7.4175	0.8083	0.8083	5.3763	0.8013	0.8013	4.008	
0.7003	0.8284	14.9973	0.8216	0.8216	10.234	0.8148	0.8148	7.1896	0.8079	0.8079	5.22	0.8009	0.8009	3.8975	
0.9008	0.828	14.5113	0.8212	0.8212	9.9049	0.8144	0.8144	6.9766	0.8074	0.8074	5.0699	0.8004	0.8004	3.7879	

A.2 RESULTADOS DE TESTE DA RNA

Tabela 57 – Resultados do conjunto de dados de teste da RNA desenvolvida.

$y \text{ (m}^2/\text{s)}$	$y_{\text{predito}} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$mse \text{ (mm}^2/\text{s)}$
1.82e-06	0.000002	0.007794
1.570000e-06	1,500000e-06	0,005198
1.840000e-06	1,970000e-06	0,016099
2.890000e-06	3,290000e-06	0,159841
1.330000e-06	1,500000e-06	0,028409
2.600000e-06	2,800000e-06	0,039512
1.900000e-06	2,180000e-06	0,077630
2.180000e-06	2,400000e-06	0,048833
1.410000e-06	1,500000e-06	0,007543
4.780000e-06	5,360000e-06	0,341244
1.750000e-06	1,540000e-06	0,045507
3.770000e-06	3,910000e-06	0,020110
9.270000e-06	9,880000e-06	0,376244
1.690000e-06	1,630000e-06	0,004080
1.470000e-06	1,560000e-06	0,008109
5.810000e-06	5,910000e-06	0,010637
6.110000e-06	6,360000e-06	0,061932
2.240000e-06	2,420000e-06	0,031570
1.120000e-06	1,330000e-06	0,045227
3.870000e-06	3,950000e-06	0,007185
2.800000e-06	2,810000e-06	0,000189
6.800000e-06	7,270000e-06	0,224547
1.540000e-06	1,560000e-06	0,000435
1.021700e-05	1,032000e-05	0,010387
9.590000e-06	9,490000e-06	0,010821
2.210000e-06	2,300000e-06	0,008693
2.880000e-06	3,170000e-06	0,086301
2.530000e-06	2,740000e-06	0,044871
7.980000e-07	1,200000e-06	0,159195
5.510000e-07	8,300000e-07	0,076934
9.630000e-07	1,210000e-06	0,063357
2.590000e-06	2,600000e-06	0,000040
3.470000e-06	3,470000e-06	0,000011
8.213000e-06	8,090000e-06	0,014066
1.730000e-06	1,840000e-06	0,012079

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	y_predito (m^2/s)	mse (mm^2/s)
9.970000e-06	1,008000e-05	0,012181
7.080000e-06	6,200000e-06	0,766815
3.950000e-06	3,980000e-06	0,000831
2.440000e-06	2,410000e-06	0,000972
1.270000e-05	1,328000e-05	0,337068
2.360000e-06	2,280000e-06	0,005830
7.910000e-06	7,780000e-06	0,017221
3.050000e-06	3,160000e-06	0,012391
2.400000e-06	2,510000e-06	0,011275
3.340000e-06	3,850000e-06	0,259456
3.780000e-06	4,180000e-06	0,160934
3.594560e-06	3,680000e-06	0,007396
4.660000e-06	5,170000e-06	0,257025
6.950000e-06	7,290000e-06	0,113037
4.840000e-06	5,110000e-06	0,071484
5.370000e-06	5,190000e-06	0,030991
3.690000e-06	3,490000e-06	0,041638
1.980000e-06	2,290000e-06	0,099024
2.470000e-06	2,420000e-06	0,003015
2.600000e-06	2,020000e-06	0,341133
3.230000e-06	2,530000e-06	0,488541
5.210000e-07	8,900000e-07	0,134878
5.120000e-07	5,700000e-07	0,003824
7.140000e-06	7,280000e-06	0,020281
5.800000e-06	5,830000e-06	0,000874
2.670000e-06	2,260000e-06	0,165766
9.480000e-07	1,310000e-06	0,127721
1.010000e-05	1,030000e-05	0,040487
3.130000e-05	3,104000e-05	0,069426
1.190000e-06	1,400000e-06	0,046026
3.100000e-06	3,360000e-06	0,067167
1.080000e-05	1,104000e-05	0,058145
1.541900e-05	1,584000e-05	0,173124
5.560000e-06	5,920000e-06	0,131419
7.740000e-06	7,840000e-06	0,010792
4.280000e-06	3,150000e-06	1,277984
2.360000e-06	2,450000e-06	0,008549
1.650000e-06	1,610000e-06	0,001696

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	y_predito (m^2/s)	mse (mm^2/s)
3.030000e-06	2,690000e-06	0,116703
4.480000e-06	4,750000e-06	0,074764
5.330000e-06	5,490000e-06	0,024846
1.680000e-06	2,000000e-06	0,103839
1.900000e-06	1,590000e-06	0,095344
4.700750e-06	5,030000e-06	0,109445
2.440000e-06	2,550000e-06	0,012293
5.070000e-07	8,300000e-07	0,103278
1.130000e-06	1,410000e-06	0,078205
1.670000e-06	1,940000e-06	0,073749
1.770000e-06	1,840000e-06	0,004748
1.540000e-06	1,540000e-06	0,000022
3.240000e-06	3,320000e-06	0,005978
3.190000e-06	3,370000e-06	0,033447
8.604000e-06	8,600000e-06	0,000003
2.430000e-06	2,480000e-06	0,002292
8.240000e-06	8,040000e-06	0,039813
2.580000e-06	2,600000e-06	0,000575
4.620000e-07	8,600000e-07	0,159856
5.080000e-06	4,900000e-06	0,034207
1.740000e-06	1,690000e-06	0,002748
1.310000e-05	1,358000e-05	0,231645
1.660000e-06	1,540000e-06	0,013472
5.640000e-07	8,300000e-07	0,069891
5.360000e-07	9,000000e-07	0,132319
1.400000e-06	1,470000e-06	0,004756
1.560000e-06	1,410000e-06	0,021384
3.470000e-06	3,490000e-06	0,000449
2.400000e-06	2,450000e-06	0,002129
5.680000e-06	5,980000e-06	0,089362
9.000000e-07	1,290000e-06	0,148831
2.480000e-06	2,600000e-06	0,015058
6.950000e-06	7,320000e-06	0,137866
1.630000e-06	1,700000e-06	0,004701
4.150000e-06	4,370000e-06	0,047055
4.280000e-06	3,940000e-06	0,118898
2.530000e-06	3,040000e-06	0,260324
1.510000e-06	1,660000e-06	0,021984

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	y_predito (m^2/s)	mse (mm^2/s)
7.180000e-06	6,870000e-06	0,095680
1.310000e-06	1,390000e-06	0,006790
5.210000e-06	5,230000e-06	0,000395
1.010000e-05	9,870000e-06	0,050742
1.680000e-06	1,540000e-06	0,018242
9.000000e-06	8,980000e-06	0,000363
1.890000e-06	1,660000e-06	0,052916
3.990000e-06	4,230000e-06	0,058128
1.405900e-05	1,442000e-05	0,132998
1.590000e-06	1,750000e-06	0,026974
2.070000e-05	2,173000e-05	1,063952
6.450000e-07	7,700000e-07	0,014878
5.960000e-06	6,400000e-06	0,190128
2.300000e-06	2,190000e-06	0,011394
5.000000e-06	5,170000e-06	0,030217
3.010000e-06	2,860000e-06	0,023937
2.140000e-06	2,030000e-06	0,011392
7.800000e-07	7,900000e-07	0,000040
2.620000e-06	2,730000e-06	0,012689
1.100000e-06	1,160000e-06	0,003895
4.080000e-06	3,430000e-06	0,428024
4.760000e-06	4,970000e-06	0,043397
2.810000e-06	3,100000e-06	0,081884
3.030000e-06	2,880000e-06	0,022693
1.630000e-06	1,630000e-06	0,000014
1.420000e-06	1,490000e-06	0,004604
3.360000e-06	3,470000e-06	0,012476
1.550000e-06	1,740000e-06	0,037888
1.010000e-05	1,020000e-05	0,009073
5.840000e-06	5,050000e-06	0,619378
1.190000e-06	1,390000e-06	0,039209
9.280000e-06	9,130000e-06	0,022272
3.150000e-06	3,610000e-06	0,214365
6.900000e-07	7,700000e-07	0,005925
3.290000e-06	3,000000e-06	0,083796
2.500000e-06	2,410000e-06	0,008322
3.380000e-06	3,130000e-06	0,063047
4.590000e-06	5,130000e-06	0,296753

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	$y_predito$ (m^2/s)	mse (mm^2/s)
5.840000e-06	5,600000e-06	0,057972
5.880000e-06	6,040000e-06	0,024216
9.680000e-06	9,910000e-06	0,053662
5.210000e-06	5,000000e-06	0,045722
3.510000e-06	3,750000e-06	0,057022
4.660000e-07	8,600000e-07	0,153943
1.770000e-05	1,811000e-05	0,170698
2.150000e-06	2,400000e-06	0,064955
2.740000e-06	3,190000e-06	0,200288
1.230000e-05	1,232000e-05	0,000543
1.680000e-06	1,720000e-06	0,001271
4.150000e-07	9,500000e-07	0,290750
5.860000e-06	5,990000e-06	0,016488
4.640000e-06	4,250000e-06	0,152225
3.610000e-06	3,580000e-06	0,000838
1.450000e-05	1,540000e-05	0,810236
5.260000e-06	5,340000e-06	0,007030
2.710000e-06	3,220000e-06	0,256322
1.030000e-06	1,080000e-06	0,002970
1.950000e-06	1,470000e-06	0,229768
1.640000e-05	1,677000e-05	0,137634
3.350000e-06	3,610000e-06	0,067849
2.360000e-06	2,330000e-06	0,001138
2.750000e-06	3,070000e-06	0,101280
3.120000e-06	3,010000e-06	0,011698
3.040000e-06	3,080000e-06	0,001798
5.590000e-07	5,100000e-07	0,002121
5.910000e-06	6,050000e-06	0,020507
2.160000e-06	2,710000e-06	0,301498
1.600000e-06	1,570000e-06	0,000920
7.348000e-06	7,710000e-06	0,128382
2.570000e-06	3,180000e-06	0,370090
2.510000e-06	2,560000e-06	0,002233
1.110000e-05	9,630000e-06	2,154845
7.590000e-06	7,760000e-06	0,028123
1.710000e-06	1,770000e-06	0,003829
3.490000e-06	3,320000e-06	0,029534
1.890000e-06	2,450000e-06	0,315313

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	y_predito (m^2/s)	mse (mm^2/s)
5.550000e-07	5,100000e-07	0,002040
2.660000e-06	2,530000e-06	0,017829
2.060000e-06	2,120000e-06	0,003963
2.470000e-06	2,760000e-06	0,082100
1.550000e-06	1,590000e-06	0,001872
3.900000e-06	4,630000e-06	0,530455
3.190000e-06	2,860000e-06	0,106048
6.000000e-06	6,540000e-06	0,292284
1.110000e-06	1,290000e-06	0,033133
5.470000e-07	9,100000e-07	0,134531
1.230000e-06	2,860000e-06	2,673146
8.230000e-06	8,390000e-06	0,025216
1.530000e-06	1,560000e-06	0,000626
1.970000e-06	2,200000e-06	0,054807
1.380000e-06	1,510000e-06	0,017355
8.080000e-06	8,220000e-06	0,018361
1.720000e-06	1,790000e-06	0,004252
6.800000e-06	7,110000e-06	0,097411
5.753000e-06	6,140000e-06	0,146527
5.160000e-06	5,520000e-06	0,131760
1.780000e-06	2,150000e-06	0,135829
3.660000e-05	3,910000e-05	6,225060
2.110000e-06	2,080000e-06	0,001082
1.660000e-06	1,520000e-06	0,019396
8.060000e-06	8,340000e-06	0,079936
4.380000e-06	4,870000e-06	0,235475
3.020000e-06	3,160000e-06	0,019807
3.080000e-06	3,100000e-06	0,000374
2.110000e-06	1,720000e-06	0,150763
2.760000e-06	2,470000e-06	0,081231
2.150000e-06	2,370000e-06	0,047098
5.860000e-06	6,340000e-06	0,231244
1.040000e-06	1,150000e-06	0,012620
7.700000e-06	7,640000e-06	0,004201
3.310000e-06	2,750000e-06	0,316612
1.900000e-06	1,840000e-06	0,003030
3.570000e-06	3,330000e-06	0,058012
1.340000e-06	1,270000e-06	0,005152

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	y_predito (m^2/s)	mse (mm^2/s)
2.600000e-06	2,980000e-06	0,148009
2.410000e-06	2,520000e-06	0,012806
7.230000e-07	1,140000e-06	0,170095
3.100000e-06	3,110000e-06	0,000116
5.170000e-06	5,620000e-06	0,202677
5.910000e-07	7,700000e-07	0,030968
1.550000e-06	1,970000e-06	0,174757
8.210000e-06	8,160000e-06	0,002713
2.110000e-06	2,400000e-06	0,084833
1.900000e-06	1,800000e-06	0,010081
4.190000e-06	4,180000e-06	0,000066
3.620000e-06	3,170000e-06	0,202704
2.010000e-06	2,150000e-06	0,019805
8.250000e-07	2,560000e-06	3,020057
1.560000e-06	1,700000e-06	0,020111
2.120000e-06	2,380000e-06	0,066854
2.810000e-06	2,800000e-06	0,000082
4.480000e-06	4,380000e-06	0,009789
9.310000e-06	9,330000e-06	0,000371
1.153600e-05	1,165000e-05	0,012036
1.890000e-06	1,960000e-06	0,004886
6.400000e-06	6,990000e-06	0,343102
1.400000e-05	1,342000e-05	0,333976
9.800000e-06	9,920000e-06	0,014749
1.477000e-05	1,452000e-05	0,060791
7.000000e-06	6,320000e-06	0,466375
2.970000e-06	2,940000e-06	0,001078
9.970000e-07	1,300000e-06	0,091352
7.340000e-06	7,480000e-06	0,019559
6.850000e-07	7,700000e-07	0,006720
1.350000e-06	1,440000e-06	0,008976
6.670000e-06	6,430000e-06	0,056977
2.440000e-06	2,500000e-06	0,004134
3.780000e-06	3,940000e-06	0,027145
8.420000e-06	8,550000e-06	0,017681
2.110000e-06	2,240000e-06	0,017045
5.830000e-06	7,010000e-06	1,380869
3.010000e-06	3,030000e-06	0,000461

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	y_predito (m^2/s)	mse (mm^2/s)
6.380000e-07	7,700000e-07	0,016635
4.070000e-06	3,490000e-06	0,330967
3.320000e-06	3,080000e-06	0,056398
1.100200e-05	1,117000e-05	0,027130
5.760000e-06	5,900000e-06	0,019449
2.690000e-06	2,740000e-06	0,002547
2.380000e-06	2,450000e-06	0,005530
2.000000e-06	1,820000e-06	0,033114
1.180000e-06	1,430000e-06	0,061462
6.424000e-06	6,950000e-06	0,272516
2.440000e-06	1,520000e-06	0,843431
3.150000e-06	3,540000e-06	0,155598
2.580000e-06	2,570000e-06	0,000076
1.830000e-06	1,600000e-06	0,054700
2.670000e-06	2,960000e-06	0,086533
2.120000e-06	1,960000e-06	0,024247
2.600000e-06	2,690000e-06	0,007345
2.850000e-06	2,670000e-06	0,032534
1.330000e-06	1,470000e-06	0,018524
2.350000e-06	2,820000e-06	0,221837
2.550000e-06	2,740000e-06	0,037414
2.055400e-06	2,210000e-06	0,023315
1.100000e-05	1,107000e-05	0,004922
7.360000e-07	8,800000e-07	0,021505
3.930000e-06	3,800000e-06	0,016330
3.630000e-06	3,780000e-06	0,022178
2.620000e-06	2,430000e-06	0,037664
7.780000e-06	8,080000e-06	0,090603
2.950000e-06	2,670000e-06	0,079126
1.700000e-06	2,040000e-06	0,117018
2.010000e-06	2,130000e-06	0,014167
2.440000e-06	2,460000e-06	0,000345
1.900000e-05	1,950000e-05	0,248533
2.380000e-06	2,430000e-06	0,002602
1.170000e-06	1,370000e-06	0,040462
4.840000e-06	3,510000e-06	1,760657
7.290000e-06	7,420000e-06	0,017027
1.750000e-06	1,720000e-06	0,000802

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

$y \text{ (m}^2/\text{s)}$	$y_{\text{predito}} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$mse \text{ (mm}^2/\text{s)}$
5.298000e-06	4,670000e-06	0,391039
5.630000e-06	6,190000e-06	0,310696
2.670000e-06	2,860000e-06	0,037425
1.190000e-06	2,050000e-06	0,743067
2.330000e-06	2,730000e-06	0,160151
1.430000e-06	2,210000e-06	0,605366
1.380000e-06	1,510000e-06	0,017919
2.440000e-06	2,640000e-06	0,041141
1.560000e-06	1,810000e-06	0,060565
2.460000e-06	2,530000e-06	0,004517
1.290000e-06	1,720000e-06	0,186334
1.090000e-06	1,300000e-06	0,042058
3.237100e-06	3,520000e-06	0,077901
3.200000e-06	3,670000e-06	0,218892
2.580000e-06	3,170000e-06	0,353689
5.530000e-06	5,250000e-06	0,077525
5.550000e-06	5,740000e-06	0,034269
1.150000e-05	1,216000e-05	0,429923
4.000000e-06	4,490000e-06	0,243823
2.290000e-06	2,410000e-06	0,014767
1.200000e-06	1,400000e-06	0,040375
6.680000e-06	6,730000e-06	0,003007
8.520000e-06	8,850000e-06	0,108685
3.630000e-06	3,480000e-06	0,021799
3.680000e-06	3,650000e-06	0,000689
1.940000e-06	1,610000e-06	0,108832
3.000000e-06	3,220000e-06	0,046696
9.460000e-06	8,790000e-06	0,454179
1.510000e-06	1,580000e-06	0,004297
3.070000e-06	2,990000e-06	0,005864
2.920000e-06	2,830000e-06	0,008070
6.920000e-07	7,700000e-07	0,005622
2.370000e-06	2,690000e-06	0,103841
2.800000e-06	3,080000e-06	0,080577
8.050000e-06	8,140000e-06	0,008945
5.110000e-06	5,360000e-06	0,061096
2.640000e-06	2,810000e-06	0,030477
3.100000e-06	3,290000e-06	0,036451

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	y_predito (m^2/s)	mse (mm^2/s)
3.720000e-06	3,890000e-06	0,029619
9.690000e-07	1,290000e-06	0,101485
1.500000e-06	1,800000e-06	0,092596
1.440000e-06	1,520000e-06	0,006305
5.480000e-06	5,690000e-06	0,043328
1.800000e-05	1,805000e-05	0,002192
2.070000e-06	2,330000e-06	0,068036
1.500000e-06	1,660000e-06	0,026570
1.700000e-06	1,950000e-06	0,062094
3.130000e-06	3,210000e-06	0,006549
1.680000e-06	1,580000e-06	0,009285
5.250000e-07	5,900000e-07	0,004894
4.390000e-06	4,080000e-06	0,097944
2.650000e-06	2,710000e-06	0,003387
1.310000e-05	1,359000e-05	0,238829
5.170000e-06	5,240000e-06	0,005158
7.520000e-07	7,700000e-07	0,000224
1.090000e-05	1,101000e-05	0,013063
1.280000e-05	1,322000e-05	0,179962
3.503470e-06	3,640000e-06	0,017572
8.980000e-06	1,148000e-05	6,271292
1.100000e-06	1,110000e-06	0,000193
1.610000e-06	1,680000e-06	0,004707
6.090000e-06	6,900000e-06	0,659341
2.800000e-06	3,230000e-06	0,186743
5.230000e-06	5,550000e-06	0,100622
8.890000e-06	8,920000e-06	0,001009
1.600000e-05	1,574000e-05	0,067490
4.890000e-07	6,700000e-07	0,032346
4.370000e-07	1,060000e-06	0,391641
1.100000e-06	1,290000e-06	0,035766
3.260000e-06	3,200000e-06	0,003559
1.770000e-06	2,030000e-06	0,067170
2.330000e-06	1,980000e-06	0,119511
9.920000e-06	1,040000e-05	0,231824
2.490000e-06	2,740000e-06	0,062776
8.890000e-06	9,180000e-06	0,085161
1.850000e-06	2,020000e-06	0,028044

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	$y_predito$ (m^2/s)	mse (mm^2/s)
2.820000e-06	2,810000e-06	0,000074
1.230000e-06	1,420000e-06	0,036124
5.430000e-07	7,700000e-07	0,050166
2.650000e-06	2,170000e-06	0,227378
1.290000e-05	1,366000e-05	0,584835
4.317800e-06	4,310000e-06	0,000132
1.480000e-05	1,434000e-05	0,215718
9.750000e-07	1,350000e-06	0,139688
2.600000e-06	2,810000e-06	0,044803
1.670000e-06	1,480000e-06	0,036632
2.420000e-06	2,490000e-06	0,004305
1.230000e-06	1,230000e-06	0,000011
6.780000e-07	7,700000e-07	0,007917
1.680000e-06	1,580000e-06	0,010165
2.470000e-06	2,500000e-06	0,001058
6.390000e-06	7,240000e-06	0,719251
2.180000e-06	1,580000e-06	0,365656
7.610000e-07	1,260000e-06	0,247602
1.240000e-06	1,410000e-06	0,027569
1.060000e-05	1,085000e-05	0,064261
5.290000e-06	5,640000e-06	0,119498
2.020000e-06	2,570000e-06	0,303212
2.870000e-06	3,000000e-06	0,016139
5.220000e-07	8,900000e-07	0,132210
2.120000e-06	1,990000e-06	0,017177
1.490000e-06	3,070000e-06	2,499598
7.530000e-07	1,300000e-06	0,296847
4.880000e-06	5,100000e-06	0,049534
2.670000e-06	2,610000e-06	0,003977
2.410000e-06	2,130000e-06	0,078419
1.160000e-06	1,100000e-06	0,003907
5.350000e-07	5,000000e-07	0,000931
7.101000e-06	7,410000e-06	0,093766
2.350000e-06	2,320000e-06	0,000796
2.340000e-06	2,070000e-06	0,075394
1.300000e-06	2,090000e-06	0,616711
9.100000e-06	9,680000e-06	0,331120
5.250000e-07	2,300000e-07	0,085171

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	y_predito (m^2/s)	mse (mm^2/s)
1.590000e-06	1,850000e-06	0,069268
6.377000e-06	6,750000e-06	0,142388
1.570000e-05	1,598000e-05	0,077300
9.247000e-06	9,600000e-06	0,125791
5.260000e-06	4,710000e-06	0,304639
1.664770e-06	1,980000e-06	0,098820
2.380000e-06	2,270000e-06	0,013129
2.720000e-06	3,140000e-06	0,178122
2.720000e-06	2,640000e-06	0,005662
2.910000e-06	2,990000e-06	0,006484
1.340000e-05	1,282000e-05	0,338782
1.441100e-05	1,440000e-05	0,000235
6.670000e-06	6,970000e-06	0,092235
4.400000e-06	4,580000e-06	0,033681
2.810000e-05	2,809000e-05	0,000061
1.040000e-06	1,250000e-06	0,045982
2.230000e-06	1,990000e-06	0,056305
2.410000e-06	2,450000e-06	0,001521
1.160000e-06	1,450000e-06	0,084622
1.670000e-06	2,100000e-06	0,188644
1.570000e-06	1,570000e-06	0,000024
2.290000e-06	1,870000e-06	0,173185
3.450000e-06	3,250000e-06	0,038971
2.260000e-06	2,470000e-06	0,042876
5.960000e-06	6,350000e-06	0,148311
7.260000e-06	7,640000e-06	0,146620
5.400000e-06	5,390000e-06	0,000074
1.180000e-06	1,450000e-06	0,073708
1.560000e-06	1,760000e-06	0,040726
6.450000e-06	7,210000e-06	0,582181
4.930000e-06	5,380000e-06	0,199032
5.140000e-06	5,420000e-06	0,081120
6.720000e-06	7,690000e-06	0,932764
4.930000e-06	5,160000e-06	0,050985
1.160000e-05	1,158000e-05	0,000276
6.830000e-06	6,980000e-06	0,021925
5.570000e-06	5,760000e-06	0,034692
8.410000e-06	8,450000e-06	0,001363

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

$y \text{ (m}^2/\text{s)}$	$y_{\text{predito}} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$mse \text{ (mm}^2/\text{s)}$
1.050000e-06	1,240000e-06	0,035751
3.590000e-06	2,750000e-06	0,701373
5.120000e-06	4,950000e-06	0,027815
1.020000e-06	1,150000e-06	0,016178
1.810000e-05	1,868000e-05	0,332158
3.260000e-06	2,700000e-06	0,308647
4.370000e-06	5,150000e-06	0,602609
3.070000e-06	3,360000e-06	0,081282
4.290000e-06	4,410000e-06	0,015595
1.750000e-06	1,860000e-06	0,012611
1.630000e-06	1,620000e-06	0,000167
5.703000e-06	6,070000e-06	0,136953
2.100000e-06	2,060000e-06	0,001231
2.280000e-06	2,330000e-06	0,002243
3.070000e-06	3,170000e-06	0,009851
2.870000e-06	3,170000e-06	0,089313
1.010000e-06	1,150000e-06	0,018402
9.440000e-07	1,640000e-06	0,482159
1.350000e-05	1,400000e-05	0,252907
1.780000e-06	1,650000e-06	0,018053
5.290000e-07	3,200000e-07	0,043563
6.020000e-07	7,700000e-07	0,027217
2.670000e-06	2,680000e-06	0,000076
8.310000e-06	2,370000e-06	35,283883
1.590000e-05	1,617000e-05	0,070970
1.960000e-06	1,820000e-06	0,020145
4.410000e-06	4,370000e-06	0,001751
3.100000e-06	3,020000e-06	0,006693
3.820000e-06	3,860000e-06	0,001408
2.990000e-06	3,200000e-06	0,045765
4.350000e-06	4,580000e-06	0,050880
6.080000e-07	7,700000e-07	0,025274
6.140000e-06	2,030000e-06	16,913283
6.820000e-06	6,700000e-06	0,015268
1.380000e-05	1,423000e-05	0,185557
2.200000e-06	2,250000e-06	0,002507
6.160000e-06	6,380000e-06	0,047242
2.720000e-06	2,930000e-06	0,045101

...Continua na próxima página

Tabela 57 – Continuação da página anterior

y (m^2/s)	y_predito (m^2/s)	mse (mm^2/s)
1.660000e-05	1,733000e-05	0,530190
1.870000e-06	2,180000e-06	0,098815
9.820000e-07	1,480000e-06	0,243477
1.460000e-06	1,390000e-06	0,005397
2.100000e-06	2,200000e-06	0,009089
1.000000e-06	1,170000e-06	0,030368
1.420000e-06	1,410000e-06	0,000036
2.440000e-06	2,880000e-06	0,193505
2.480000e-06	3,150000e-06	0,451319
2.320000e-06	1,890000e-06	0,184513
2.510000e-06	2,610000e-06	0,010980
1.920000e-06	1,810000e-06	0,012714
3.340000e-06	3,380000e-06	0,001467
4.340000e-06	5,390000e-06	1,100335