



# **Determinação de densidade de biodiesel pelo tipo de óleo: ajuste de modelos matemáticos**

**GUTIERRI RICARDO DOS SANTOS GONÇALVES  
SALGUEIRO**

## **Projeto de Final de Curso**

### **Orientadores**

**Prof<sup>a</sup>. Raquel Massad  
Cavalcante, D. Sc.**

**Prof. André Ferreira  
Young, D. Sc.**

**Prof. Marcellus Guedes  
Fernandes de Moraes, M. Sc.**

**Fevereiro de 2020**

# **Determinação de densidade do biodiesel pelo tipo de óleo: ajuste de modelos matemáticos**

*Gutierrei Ricardo dos Santos Gonçalves Salgueiro*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico.

Aprovado por:

---

Prof<sup>a</sup>. Heloisa Lajas Sanches, D. Sc – EQ/UFRJ

---

Fábio Pedro do Nascimento, D. Sc – COPPETEC/UFRJ

Orientado por:

---

Prof<sup>a</sup>. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc – EQ/UFRJ

---

Prof. André Ferreira Young, D. Sc. – EQ/UFRJ

---

Prof. Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M. Sc. – EQ/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2020

Salgueiro, Gutierri Ricardo dos Santos Gonçalves.

Previsão de densidade de biodiesel pelo tipo de óleo: ajuste de modelos matemáticos/Gutierri Ricardo dos Santos Gonçalves Salgueiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

xv, 77 p.; il.

(Projeto final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Raquel Massad Cavalcante e André Ferreira Young e Marcellus Guedes Fernandes de Moraes.

1. Biodiesel. 2. Previsão de Densidade. 3. Termodinâmica. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Raquel Massad Cavalcante e André Ferreira Young e Marcellus Guedes Fernandes de Moraes (Orient.) I. Previsão de densidade de biodiesel pelo tipo de óleo: ajuste de modelos matemáticos.

Dedico este trabalho aos meus pais, Lúcia e Ricardo, ao meu irmão Ricardo e aos meus avós Laurentina e Eliésio (*in memoriam*) que me deram todo suporte, amor e me ensinaram a correr atrás dos meus sonhos.

“Devo ater-me a meu próprio estilo e seguir meu próprio caminho. E apesar de eu poder nunca mais ter sucesso deste modo, estou convencida de que falharia totalmente de qualquer outro.”

*Jane Austen*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Lúcia e Ricardo, e ao meu irmão Ricardo, que nos diversos momentos de alegria e dificuldade sempre estiveram por perto. Sem o seu incentivo e palavras de conforto, não seria possível chegar até aqui.

Aos meus avós maternos, Laurentina e Eliésio (*in memoriam*) e aos meus avós paternos, Celi (*in memoriam*) e Sebastião (*in memoriam*), que me deram amor e cuidaram de mim quando mais precisei.

Aos amigos do CEFETEQ Chistone, Gabriel e Dani que me acompanham desde quando o IFRJ ainda se chamava assim.

Aos amigos Tarses, Guilherme Lovati, Cayo, Guilherme Moreira, Débora, Beatriz, Padilha, Labanca, Alexander e Igor que vivenciaram desde o início e/ou grande parte da graduação comigo, tornando essa jornada muito mais agradável.

Ao Betão, que em todas as noites da graduação na Escola de Química me salvou quando precisei de boas conversas, companheirismo e um diretório acadêmico acolhedor para descansar e estudar.

Aos amigos do LBCD, em especial, da Triagem IX – Natasha, Mari, Cristiane, Thaís e Fábio – que me deram a honra de ser colega de trabalho e me ajudaram a crescer profissionalmente e academicamente em diversos momentos.

Aos amigos do LAGOA, em especial, Thamara, Marco, Vinicius, Karen pela convivência diária, ensinamentos, brincadeiras e parceria.

Aos meus orientadores Professora Raquel Massad, Professor André Young e Professor Marcellus de Moraes que me inspiraram ao longo da graduação com seus ensinamentos e me deram todo suporte para realizar este trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Prof<sup>a</sup> Heloisa Sanches e Fábio do Nascimento, por aceitarem participar da avaliação deste trabalho.

E, finalmente, a todos que direta e indiretamente colaboraram na condução e realização deste trabalho. Obrigado!

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **PREVISÃO DE DENSIDADE DE BIODIESEL PELO TIPO DE ÓLEO: AJUSTE DE MODELOS MATEMÁTICOS**

Gutierri Ricardo dos Santos Gonçalves Salgueiro  
Fevereiro, 2020

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.  
Prof. André Ferreira Young, D. Sc  
Prof. Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M. Sc.

Biodiesel é um recurso energético promissor alternativo para o combustível diesel. Ele é mais amigável ambientalmente, não tóxico e biodegradável quando comparado ao óleo diesel. Possui propriedades similares ao diesel produzido a partir de óleo cru e pode ser utilizado em motores a diesel convencionais sem que haja modificação na engenharia do motor.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) tem aprimorado ao longo dos anos a especificação do biodiesel. Dentre as especificações destaca-se a densidade ou massa específica que será abordada neste trabalho.

Nesse sentido, o objetivo geral deste trabalho foi gerar a partir de dados experimentais uma equação capaz de prever a densidade de biodiesel que leve em conta o tipo de biodiesel.

Neste trabalho, foram aplicadas duas abordagens: empírica e empírico-teórica. Na primeira abordagem, utilizou-se dados de densidade, temperatura e massa molar média como variáveis de entrada. Para a segunda abordagem, a translação volumétrica (calculada a partir da equação de Peng-Robinson), temperatura e massa molar média foram usados como variáveis de entrada. Com isso, 10 modelos matemáticos foram gerados utilizando o *software* OriginPro<sup>®</sup>8 e avaliados estatisticamente quanto a qualidade do ajuste, qualidade dos parâmetros e qualidade da previsão.

A partir destas análises foi possível observar que para a abordagem empírica o modelo matemático gerado a partir da função de superfície quadrática foi o que apresentou menores desvios. Para a abordagem empírico-teórica o modelo gerado a partir da função de superfície quadrática com o monômio  $xy$  foi o que obteve menores desvios.

## ÍNDICE

1. Introdução .....	1
1.1. Contextualização .....	1
1.2. Objetivos .....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1. Biodiesel .....	3
2.2. Matéria-prima do biodiesel.....	4
2.3. Especificações do biodiesel.....	4
2.4. Métodos de predição de propriedades físicas do biodiesel .....	7
2.5. Equação de estado cúbica de Peng-Robinson .....	9
2.6. Estimacão de parâmetros críticos por método de contribuicão de grupos de Constantinou e Gani .....	10
2.7. Translaçã volumétrica.....	12
2.8. Ferramentas para interpretaçã estatística de modelos matemáticos... 13	
2.8.1. Hipótese da máxima-verossimilhança .....	13
2.8.2. Teste qui-quadrado ( $\chi^2$ ).....	14
2.8.3. Coeficiente de correlaçã ( $\rho_c$ ).....	16
2.8.4. Matriz de covariância ( $CV\alpha$ ).....	17
2.8.5. Intervalo de confiançã e grau de significância dos parâmetros .....	18
2.8.6. Correlaçã paramétrica ( $\rho_p$ ).....	18
2.8.7. Intervalo de confiançã do modelo.....	19
3. Materiais e métodos .....	20
3.1. Amostras de biodiesel.....	20
3.2. Cálculo da massa molar média (MM) .....	21
3.3. Obtençã dos modelos .....	23
3.3.1. Abordagem empírica .....	23



3.3.2. Abordagem empírico-teórica.....	25
3.3.2.1. Estimação das propriedades críticas .....	25
3.3.2.2. Cálculo do volume molar por Peng-Robinson .....	25
3.3.2.3. Obtenção dos dados de translação volumétrica. ....	26
3.4 Métodos de avaliação da qualidade dos parâmetros obtidos .....	27
3.4.1. Intervalo de confiança e grau de significância dos parâmetros.....	27
3.4.2. Correlação paramétrica ( $\rho_p$ ) .....	27
3.5. Métodos de avaliação da qualidade dos ajustes .....	27
3.5.1. Teste qui-quadrado ( $\chi^2$ ).....	27
3.5.2. Coeficiente de correlação ( $\rho^c$ ).....	27
3.6. Métodos de avaliação da qualidade da previsão do modelo .....	27
4. Resultados e discussão.....	29
4.1. Abordagem Empírica .....	29
4.1.1. <i>Parabola 2D</i> .....	30
4.1.1.1. Parabola 2D ajustada .....	32
4.1.2. <i>Plane</i> .....	35
4.1.3. <i>Poly 2D</i> .....	36
4.1.3.1. Poly 2D ajustada.....	39
4.1.4. Avaliação da Qualidade do ajuste .....	40
4.1.5. Definição do melhor modelo e avaliação da qualidade da previsão	42
4.2. Abordagem empírico-teórica.....	45
4.2.1. <i>Parabola 2D</i> .....	46
4.2.1.1. Parabola 2D ajustada .....	49
4.2.2. <i>Plane</i> .....	51
4.2.3. <i>Poly 2D</i> .....	53
4.2.3.1. Poly 2D ajustada.....	56
4.2.4. Avaliação da Qualidade do ajuste .....	58

4.2.5. Definição do melhor modelo e avaliação da qualidade da previsão	60
5. Conclusões.....	68
6. Referências .....	69
7. ANEXOS .....	74

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Reação de transesterificação.....	3
<b>Figura 2-</b> Percentual de cada matéria-prima na produção de biodiesel no Brasil de janeiro a outubro de 2019.....	4
<b>Figura 3-</b> Dados de densidade, temperatura e massa molar médias inseridos no <i>software</i> OriginPro® 8.....	29
<b>Figura 4-</b> Gráfico do modelo <i>Parabola 2D</i> obtido a partir da abordagem empírica.....	30
<b>Figura 5-</b> Gráfico do modelo <i>Parabola 2D</i> ajustada obtido a partir da abordagem empírica.....	33
<b>Figura 6-</b> Gráfico do modelo <i>Plane</i> obtido a partir da abordagem empírica. ...	35
<b>Figura 7-</b> Gráfico do modelo <i>Poly 2D</i> obtido a partir da abordagem empírica.	37
<b>Figura 8-</b> Gráfico do modelo <i>Poly 2D</i> ajustada obtido a partir da abordagem empírica.....	39
<b>Figura 9-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango utilizando o modelo de <i>Parabola 2D</i> ajustada .....	42
<b>Figura 10-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir do óleo de dendê utilizando o modelo de <i>Parabola 2D</i> ajustada .....	43
<b>Figura 11-</b> Dados de translação volumétrica ( <i>c</i> ), temperatura e massa molar médias obtidos a partir da abordagem empírico-teórica inseridas no <i>software</i> OriginPro® 8. ....	46
<b>Figura 13-</b> Gráfico do modelo <i>Parabola 2D</i> ajustada obtido a partir da abordagem empírico-teórica.....	49
<b>Figura 14-</b> Gráfico do modelo <i>Plane</i> obtido a partir da abordagem empírico-teórica. ....	52
<b>Figura 15-</b> Gráfico do modelo <i>Poly 2D</i> obtido a partir da abordagem empírico-teórica. ....	54
<b>Figura 16-</b> Gráfico do modelo <i>Poly 2D</i> ajustada obtido a partir da abordagem empírico-teórica.....	56
<b>Figura 17-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo de <i>Parabola 2D</i> .....	60

<b>Figura 18-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir da do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo de <i>Parabola 2D</i> . ....	61
<b>Figura 19-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo de <i>Parabola 2D</i> ajustada. ...	61
<b>Figura 20-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir da do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo de <i>Parabola 2D</i> ajustada. ...	62
<b>Figura 21-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo <i>Plane</i> . ....	62
<b>Figura 22-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir da do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo <i>Plane</i> . ....	63
<b>Figura 23-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo <i>Poly 2D</i> . ....	63
<b>Figura 24-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo <i>Poly 2D</i> . ....	64
<b>Figura 25-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo <i>Poly 2D</i> ajustada. ....	64
<b>Figura 26-</b> Resultados obtidos para o biodiesel a partir do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo <i>Poly 2D</i> ajustada. ....	65

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Especificações do biodiesel presentes na Resolução ANP N°45/2014. .....	6
<b>Tabela 2-</b> Valores das constantes da equação de Peng-Robinson. ....	10
<b>Tabela 3-</b> Valores das contribuições dos grupos de primeira ordem utilizados nesse trabalho.....	11
<b>Tabela 4-</b> Amostras de biodiesel utilizadas neste trabalho. ....	20
<b>Tabela 5-</b> Composição mássica de ésteres metílicos para as amostras de biodiesel. ....	21
<b>Tabela 6-</b> Valores de massa molar para os ésteres metílicos analisados por Cavalcante (2010). ....	22
<b>Tabela 7-</b> Massas molares médias das amostras de biodiesel. ....	23
<b>Tabela 8-</b> Funções de superfície disponíveis no <i>software</i> OriginPro® 8. ....	24
<b>Tabela 9-</b> Valores de parâmetros críticos, fator acêntrico ( $w$ ) e $T_b$ . ....	25
<b>Tabela 10-</b> Volumes molares ( $m^3/kmol$ ) dos biodiesel calculados a partir de PR pelo método de Newton-Raphson. ....	25
<b>Tabela 11-</b> Valores médios de $c$ ( $m^3/kmol$ ) para cada biodiesel.....	26
<b>Tabela 12-</b> Valores e desvio-padrão dos parâmetros do modelo <i>Parabola 2D</i> obtidos pela abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). ....	31
<b>Tabela 13-</b> Valores das correlações paramétricas para o modelo <i>Parabola 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírica. ....	32
<b>Tabela 14-</b> Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo <i>Parabola 2D</i> ajustada obtidos a partir da abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). ....	34
<b>Tabela 15-</b> Valores das correlações paramétricas para o modelo <i>Parabola 2D</i> ajustada obtidos a partir da abordagem empírica. ....	34
<b>Tabela 16-</b> Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo <i>Plane</i> obtidos a partir da abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). ....	36
<b>Tabela 17-</b> Valores das correlações paramétricas para o modelo <i>Plane 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírica.....	36

<b>Tabela 18-</b> Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo <i>Poly 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). .....	38
<b>Tabela 19-</b> Valores das correlações paramétricas para o modelo <i>Poly 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírica. ....	38
<b>Tabela 20-</b> Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo <i>Poly 2D</i> ajustada obtidos a partir da abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). ....	40
<b>Tabela 21-</b> Valores de variância dos modelos obtidos a partir da abordagem empírica e limites superiores e inferiores do teste de qui-quadrado. ....	41
<b>Tabela 22-</b> Coeficientes de correlação para os modelos <i>Parabola 2D</i> , <i>Plane 2D</i> e <i>Poly 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírica. ....	41
<b>Tabela 23-</b> Comparação entre os valores de densidade previstos pelo modelo e valores experimentais encontrados na literatura utilizando a abordagem empírica.....	44
<b>Tabela 24-</b> Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo <i>Parabola 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). ....	48
<b>Tabela 25-</b> Valores das correlações paramétricas para o modelo <i>Parabola 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírico-teórica. ....	48
<b>Tabela 26-</b> Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo <i>Parabola 2D</i> ajustada obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). ....	50
<b>Tabela 27-</b> Valores das correlações paramétricas para o modelo <i>Parabola 2D</i> ajustada obtidos a partir da abordagem empírico-teórica. ....	51
<b>Tabela 28-</b> Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo <i>Plane</i> obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). ....	53
<b>Tabela 29-</b> Valores das correlações paramétricas para o modelo <i>Plane 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírico-teórica. ....	53
<b>Tabela 30-</b> Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo <i>Poly 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). ....	55

<b>Tabela 31-</b> Valores das correlações paramétricas para o modelo <i>Poly 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírico-teórica. ....	55
<b>Tabela 32-</b> Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo <i>Poly 2D</i> ajustada obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ). ....	57
<b>Tabela 33-</b> Valores das correlações paramétricas para o modelo <i>Poly 2D</i> ajustada obtidos a partir da abordagem empírico-teórica. ....	58
<b>Tabela 34-</b> Valores de variância dos modelos obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e limites superiores e inferiores do teste de qui-quadrado. ...	59
<b>Tabela 35-</b> Coeficientes de correlação para os modelos <i>Parabola 2D</i> , <i>Plane 2D</i> e <i>Poly 2D</i> obtidos a partir da abordagem empírico-teórica. ....	59
<b>Tabela 36-</b> Comparação entre os valores de densidade previstos pelo modelo <i>Poly 2D</i> ajustada utilizando a abordagem empírico-teórica e valores experimentais para os biodiesel produzidos a partir do óleo de canola a 100 kPa. ....	66
<b>Tabela 37-</b> Comparação entre os valores de densidade previstos pelo modelo <i>Poly 2D</i> ajustada utilizando a abordagem empírico-teórica e valores experimentais para os biodiesel produzidos a partir do óleo de canola a 10000 kPa. ....	66
<b>Tabela 38-</b> Comparação entre os valores de densidade previstos pelo modelo <i>Poly 2D</i> ajustada utilizando a abordagem empírico-teórica e valores experimentais para os biodiesel produzidos a partir do óleo de canola a 45000 kPa. ....	67

## NOMECLATURA

### LETRAS

#### Símbolo

$P$  pressão

$R$  constante universal dos gases

$V$  volume molar

$b$  covolume

$a$  parâmetro da equação de Peng-Robinson

$\epsilon$  parâmetro da equação de Peng-Robinson

$\sigma$  parâmetro da equação de Peng-Robinson

$\alpha$  função de dependência do  $a$  parâmetro com a temperatura

$T$  temperatura

$\Psi$  parâmetro da equação de  $\alpha$

$\Omega$  parâmetro da equação de  $\alpha$

$\omega$  fator acêntrico

$\gamma$  parâmetro da equação de  $\omega$

$\beta$  parâmetro da equação de  $\omega$

$\pi$  densidade de distribuição

$Pi$  número "Pi"

$\theta$  vetor de parâmetros

$CV$  covariância

$\chi^2$  qui-quadrado

$\varphi$  desvio-padrão do modelo

$S$  desvio padrão amostral

$\theta$  razão entre temperatura normal de ebulição e temperatura crítica

$\rho$  coeficiente

$\kappa$  valor estimado do parâmetro

$\phi$  incerteza experimental

$MM$  massa molar

$d$  densidade

$c$  translação volumétrica



## **SUBSCRITO**

### **Símbolo**

*c* propriedade crítica

*b* normal de ebulição

*p* relacionado a parâmetros

$\alpha$  relacionado ao nível de confiança alfa

*max* valor máximo

*mín* valor mínimo

## **SOBRESCRITO**

### **Símbolo**

*est* estimado por um modelo matemático

*exp* medido experimentalmente

*c* correlação entre valor estimado e medido experimentalmente

# 1. Introdução

## 1.1. Contextualização

Biodiesel é um recurso energético promissor alternativo para o combustível diesel. Ele é mais amigável ambientalmente, não tóxico e biodegradável quando comparado ao óleo diesel. Possui propriedades similares ao diesel produzido a partir de óleo cru e pode ser utilizado em motores a diesel convencionais sem que haja modificação na engenharia do motor (MACHADO *et al.*, 2006).

A densidade é um parâmetro importante para a utilização do biodiesel como combustível, com impacto direto na performance do motor. Equipamentos de injeção de diesel medem volume e mudanças na densidade irão influenciar o comportamento do motor frente à diferença de massa de combustível injetada. (BAHADUR *et al.*, 1995).

A correta predição da densidade do biodiesel em função de suas matérias-primas de origem é de grande importância para otimização do custo de produção sob restrição de atendimento dos padrões de qualidade do combustível. Existem muitos trabalhos estimando valores de densidade em função de pressão e temperatura, mas sempre especificando o tipo de óleo, mas há poucos relatos de uma equação geral que leve em conta o tipo de matriz oleosa.

## 1.2. Objetivos

Nesse sentido, o objetivo geral deste trabalho foi gerar a partir de dados experimentais uma equação capaz de prever a densidade de biodiesel que leve em conta o tipo de biodiesel.

Como objetivos específicos, teve-se:

1) Ajustar dados experimentais e pseudo-experimentais para prever a densidade de biodiesel utilizando duas abordagens:

- Empírica: a partir de dados experimentais de densidade, temperatura e massa molar dos biodiesel metílicos de diferentes matérias-primas;
- Empírico-teórica: a partir dos dados pseudo-experimentais de translação volumétrica calculados a partir da comparação dos dados

de densidade experimentais e calculados pela equação de estado de Peng-Robinson.

2) Interpretar estatisticamente os modelos matemáticos obtidos quanto à qualidade do ajuste, qualidade dos parâmetros, definir qual o melhor modelo e avaliá-lo quanto à qualidade da previsão;

3) Validar o melhor modelo comparando os valores obtidos com dados experimentais dos biodiesel metílicos de gordura de frango e óleo de dendê e com outros dados encontrados na literatura.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Biodiesel

O biodiesel é definido como um biocombustível composto de monoésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Esses monoésteres são obtidos pela reação de transesterificação e/ou esterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) que atendam às especificações contidas no Regulamento Técnico de sua Resolução (ANP, 2014).

A reação de transesterificação é ilustrada na **Figura 1**.

**Figura 1-** Reação de transesterificação



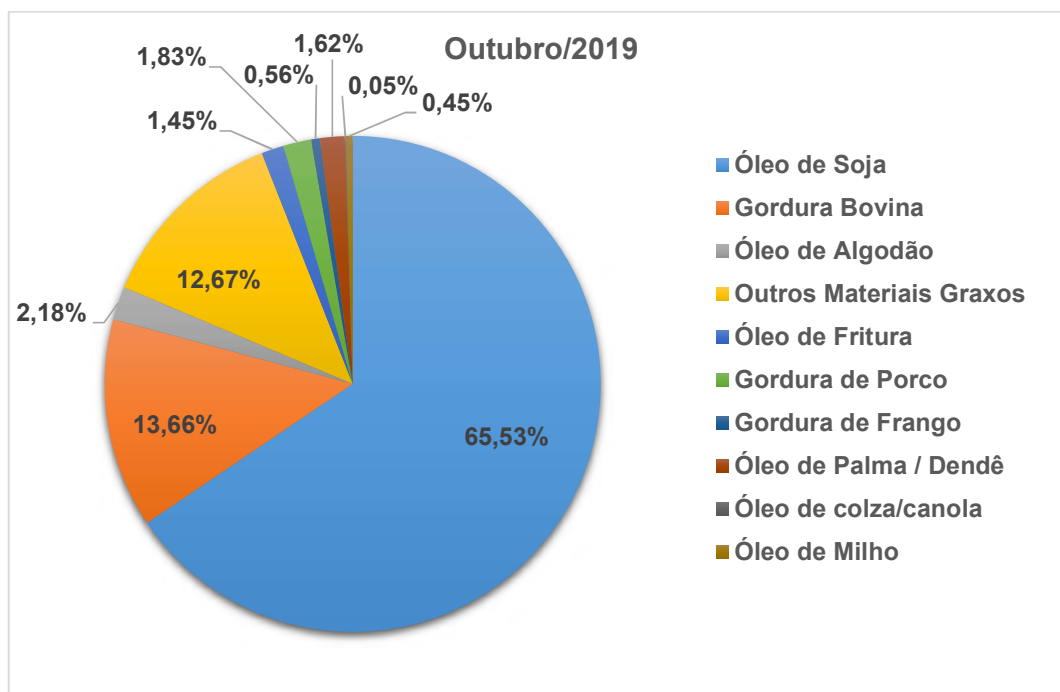
Fonte: Ricaczeki *et al.*, 2006

A transesterificação pode ser catalisada homoganeamente (ácida ou básica) ou heterogeneamente (ácida, básica ou enzimática) (Michael *et al.*, 2008). O uso de catálise básica homogênea, especialmente com uso de hidróxido de sódio e potássio promove alta taxa de reação e conversão, sendo maior que no uso da catálise homogênea ácida para a transesterificação de triglicerídeos para biodiesel. O problema de reversibilidade da reação é solucionado utilizando altas razões molares álcool:óleo para deslocar a reação para a geração de produtos (Dominique, 2007).

## 2.2. Matéria-prima do biodiesel

No Brasil, o biodiesel é produzido a partir de diversas fontes de matéria-prima. A **Figura 2** demonstra o percentual de janeiro a outubro de 2019 de cada matéria prima utilizada na produção de biodiesel no Brasil.

**Figura 2-** Percentual de cada matéria-prima na produção de biodiesel no Brasil de janeiro a outubro de 2019.



Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019).

A matéria-prima utilizada influencia diretamente nas propriedades do biodiesel, uma vez que o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo ou gordura irá interferir nas propriedades físico-químicas do produto final (PANDEY *et al.*, 2011).

## 2.3. Especificações do biodiesel

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) tem aprimorado ao longo dos anos a especificação do biodiesel. A Resolução ANP Nº 45/2014 estabelece as especificações do biodiesel e as obrigações quanto

ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes que comercializam o produto em território nacional (ANP, 2019).

A **Tabela 1** demonstra alguma dessas especificações.

**Tabela 1-** Especificações do biodiesel presentes na Resolução ANP N°45/2014.

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>LIMITE</b>
<b>Viscosidade Cinemática a 40 °C</b>	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0
<b>Massa específica a 20 °C</b>	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
<b>Teor de água, máx.</b>	mg/kg	200,0
<b>Contaminação Total, máx.</b>	mg/kg	24
<b>Ponto de fulgor, mín.</b>	°C	100,0
<b>Teor de éster, mín</b>	% massa	96,5
<b>Cinzas sulfatadas, máx.</b>	% massa	0,020
<b>Enxofre total, máx.</b>	mg/kg	10
<b>Sódio + Potássio, máx.</b>	mg/kg	5
<b>Cálcio + Magnésio, máx.</b>	mg/kg	5
<b>Fósforo, máx.</b>	mg/kg	10
<b>Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.</b>	-	1
<b>Índice de acidez, máx.</b>	mg KOH/g	0,50
<b>Glicerol livre, máx.</b>	% massa	0,02
<b>Glicerol total, máx.</b>	% massa	0,25
<b>Monoacilglicerol, máx.</b>	% massa	0,7
<b>Diacilglicerol, máx.</b>	% massa	0,20
<b>Triacilglicerol, máx.</b>	% massa	0,20
<b>Metanol e/ou Etanol, máx.</b>	% massa	0,20
<b>Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.</b>	Hora	12

Fonte: Adaptado de ANP (2019).

Dentre as especificações destaca-se a densidade (massa específica) que será abordada neste trabalho. A Resolução ANP Nº 45/2014 define que a mesma deve estar na faixa de 850 a 900 kg/m<sup>3</sup> a 20 °C a 1 atm.

#### 2.4. Métodos de predição de propriedades físicas do biodiesel

É possível encontrar na literatura recentes trabalhos de desenvolvimentos de métodos termodinâmicos de predição de propriedades físicas do biodiesel.

Anand *et al.* (2010) propuseram uma metodologia unificada baseada na equação modificada de Rackett para prever a densidade de amostras de biodiesel. A metodologia proposta foi validada utilizando dados experimentais de densidade de onze óleos vegetais diferentes e treze óleos vegetais processados. As predições obtiveram erros de, aproximadamente, 1% inclusive em temperaturas altas de 90 °C.

Freitas *et al.* (2011) utilizaram modelos unificados para prever a viscosidade de biodiesel de óleo de girassol, soja, dendê e canola em várias temperaturas. Os modelos testados eram baseados em composição de grupo, dados empíricos e modelos de mistura. Os resultados demonstraram que o modelo revisado de Yuan (modelo de mistura) forneceu a melhor predição com desvios médios de 4,65%. A mesma conclusão foi obtida realizando-se aplicando o modelo para misturas de biodiesel com diesel fóssil.

Pratas *et al.* (2011a) propuseram uma metodologia baseada nas regras de mistura de Kay e método de contribuição de grupos para prever a densidade de dez amostras de biodiesel em função da temperatura a pressão atmosférica. Os modelos propostos eram específicos para cada biodiesel e foram capazes de obter previsões de densidade com apenas 0,3% de desvio.

Ramírez-Verduzco *et al.* (2012) desenvolveram correlações empíricas para prever o número de cetano, densidade, viscosidade e valor máximo de aquecimento de biodiesel a partir de sua composição química. As equações empíricas desenvolvidas foram capazes de estimar as propriedades em questão com desvios absolutos médios de 5,95%, 2,57%, 0,11% e 0,21%, respectivamente.

Mais recentemente, Ramírez-Verduzco *et al.* (2013) propuseram correlações empíricas para estimar a densidade e a viscosidade de ésteres metílicos de



ácidos graxos e biodiesel em várias temperaturas. O desvio absoluto médio obtido foi de 0,43% para densidade e 6,39% para viscosidade.

Cavalcante (2010) conseguiu representar a densidade de amostras de biodiesel através da equação de estado de Peng-Robinson (PR) e Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), obtendo-se os parâmetros das equações usando a função *Nelder-Mead Simplex* em ambiente Matlab para minimização da função objetivo, sendo esta o desvio entre a densidade medida e a estimada.

Estudos relevantes utilizando redes neurais artificiais (RNA) têm sido encontrados na literatura.

Pilot-Rodríguez *et al.* (2013) utilizaram RNA para prever o número de cetano de biodiesel. O modelo obtido utilizando múltiplas regressões foi comparado com dois outros modelos da literatura e foi possível prever o número de cetano com 89% de precisão. Um modelo para prever número de cetano também foi obtido utilizando RNA removendo um *outlier*, com melhor precisão de 92%. A melhor RNA obtida foi uma propagação de rede usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt para a segunda etapa mostrando  $R=0,9544$  para os dados de validação.

Também utilizando RNA, Meng *et al.* (2014) obtiveram um coeficiente de correlação de 0,9772 na predição da viscosidade cinemática de biodiesel a 313 K. Os seus resultados demonstraram que o método de RNA proposto é capaz de prever a viscosidade cinemática de biodiesel com o erro quadrado de 0.0099.

Rocabruno-Valdés *et al.* (2015) desenvolveram um modelo de RNA para prever densidade, viscosidade dinâmica, e número de cetano de biodiesel. O caminho de aprendizado foi feito por funções lineares, enquanto o algoritmo de Levenber-Marquardt foi usado para otimização do processo. Seus resultados demonstraram que o RNA foi eficaz em obter o modelo gerando erros de 0,18%.

Oliveira *et al.* (2014) utilizaram um modelo baseado na equação de estado do tipo soft-SAFT, como ferramenta para descrição das propriedades interfaciais de ésteres de ácidos graxos. Para pressões até 150 MPa e na faixa de temperatura de 288,15 a 423,15 K, valores de densidade, tensão superficial, viscosidade e velocidade do som para ésteres de ácidos graxos metílicos e etílicos, de  $C_{8:0}$  a  $C_{24:0}$ , com até 3 dupla-ligações foram previstas com desvio inferior a 5%.

## 2.5. Equação de estado cúbica de Peng-Robinson

Desde a sua introdução no final do século XIX, equações de estado cúbicas (EoS, do inglês *equation of state*) desempenham um papel fundamental na indústria química. A equação de Peng-Robinson (PR), apresentada na **Equação 1** (SMITH *et al.* 2007), é uma das EoS mais utilizadas devido à sua simplicidade e precisão, principalmente na descrição de sistemas envolvendo hidrocarbonetos, entre outras vantagens (YOUNG *et al.* 2017).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)} \quad (1)$$

em que:

$P$  é a pressão;

$T$  é a temperatura;

$V$  é o volume molar;

$R$  é a constante universal dos gases.

Os parâmetros  $a$  e  $b$  variam para cada substância e dependem das propriedades críticas, conforme demonstram as **Equações 2 e 3**. Essas propriedades podem ser calculadas por métodos de contribuição de grupos.

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r)R^2T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

em que:

$T_c$  é a temperatura crítica;

$T_r$  é a temperatura reduzida ( $T/T_c$ );

$P_c$  é a pressão crítica;

$\Psi$  e  $\Omega$  são constantes da equação de PR;

$\alpha$  é a função de dependência do parâmetro  $a$  com a temperatura.

A dependência de  $\alpha$  com a temperatura é demonstrada na **Equação 4** e os valores de  $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\Psi$  e  $\Omega$  são demonstrados na **Tabela 2**.

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left( 1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad (4)$$

em que:

$\omega$  é fator acêntrico,

$T_r$  é a temperatura reduzida ( $T/T_c$ ).

**Tabela 2-** Valores das constantes da equação de Peng-Robinson.

Constante	Valor
$\epsilon$	$1 + \sqrt{2}$
$\sigma$	$1 - \sqrt{2}$
$\Psi$	0,0778
$\Omega$	0,45724

## 2.6. Estimaco de parâmetros críticos por método de contribuio de grupos de Constantinou e Gani

Constantinou e Gani (1994) desenvolveram uma técnica estatística eficiente que permite a determinao de contribuio de grupos alternativos e parâmetros otimizados. O método é baseado nos grupos UNIFAC, com o aperfeioamento de permitir trabalhar com funoes sofisticadas das propriedades desejadas e por contribuioes na distinoo de estruturas com ressonância e isomeria devido à segunda ordem de contribuioo adicionada ao método (REID *et al.* 1987).

O método de Constantinou e Gani foi escolhido por fornecer boas estimativas de temperatura crítica para moléculas grandes, cujo valor não é conhecido experimentalmente (Poling *et al.* 2004).

O método é composto por duas ordens de contribuioo, sendo a segunda ordem adicionada ao método para contornar os problemas do modelo UNIFAC que não distingue moléculas com configuraoo especial distinta como ismeros, estruturas de ressonância, etc (Poling *et al.* 2004). Nesse trabalho, por simplicidade, foram consideradas apenas as contribuioes de primeira ordem.

As **Equações 5, 6, 7 e 8** demonstram as fórmulas utilizadas nos cálculos pressão crítica, temperatura crítica, volume crítico e temperatura normal de ebulição.

$$T_c = 181,128 \ln \left[ \sum_k N_k(tc1k) \right] \quad (5)$$

$$P_c = \left[ \sum_k N_k(pc1k) + 0,10022 \right]^{-2} \quad (6)$$

$$V_c = -0,00435 + \sum_k N_k(vc1k) \quad (7)$$

$$T_b = 204,359 \ln \left[ \sum_k N_k(tc1k) \right] \quad (8)$$

em que:

$N_k(tc1k)$  é a contribuição do grupo k de primeira ordem para a  $T_c$ ;

$N_k(pc1k)$  é a contribuição do grupo k de primeira ordem para a  $P_c$ ;

$N_k(vc1k)$  é a contribuição do grupo k de primeira ordem para a  $V_c$ ;

$N_k(tc1k)$  é a contribuição do grupo k de primeira ordem para a  $T_b$ ;

Os grupos de primeira ordem do método utilizados neste trabalho e suas respectivas contribuições em cada propriedade são apresentados na **Tabela 3**.

**Tabela 3-** Valores das contribuições dos grupos de primeira ordem utilizados nesse trabalho.

<b>Grupo</b>	<b>tc1k</b>	<b>pc1k</b>	<b>tb1k</b>	<b>vc1k</b>
<b>CH<sub>3</sub></b>	1,6781	0,0199	0,89	0,075
<b>CH=CH</b>	7,3691	0,0179	1,84	0,0954
<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	3,4920	0,0106	0,92	0,0558
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	12,5965	0,0290	3,64	0,1589
<b>&gt;CH-</b>	4,0330	0,013	0,60	0,0315

Fonte: Poling *et al.*(2004).

Para calcular o fator acêntrico foram utilizadas as Equações 9, 10 e 11 propostas por Lee-Kesler (Reid *et al.*, 1987), utilizadas por Baroutian *et al.* (2008a e 2008b) e Veny *et al.* (2009).

$$\omega = \frac{\gamma}{\beta} \text{ Eq. 9}$$

$$\gamma = -\ln P_c - 5,97214 + 6,09648\theta^{-1} + 1,28862\ln\theta - 0,169347\theta^6 \quad (10)$$

$$\beta = 15,2518 - 15,6875\theta^{-1} - 13,4721\ln\theta - 0,43577\theta^6 \quad (11)$$

em que:

$\theta$  é a razão entre a temperatura normal de ebulição e a temperatura crítica.

## 2.7. Translação volumétrica

Embora o uso de EoS para representar o equilíbrio vapor-líquido seja uma prática comum na Engenharia Química, sua deficiência em prever densidades na fase líquida é reconhecida (VALDERRAMA *et al.* 2000). Por exemplo, de Sant'Ana *et al.* (1999) demonstraram em seu trabalho que é possível obter desvios maiores que 15% na densidade de simples hidrocarbonetos como metano e n-heptano.

Para resolver esse problema, alguns autores sugerem o uso de uma translação volumétrica, que consiste em uma translação linear na abscissa do diagrama de volume-pressão.

Pellegrini *et al.* (2012) utilizaram dados experimentais de densidades de alcanos de até 24 átomos de carbono para desenvolver uma correta translação volumétrica para a predição de densidades usando equações cúbicas de estado. A vantagem desta função em relação a outras do mesmo tipo é a sua forma quadrática na temperatura simples. Apesar da simplicidade, Young *et al.* (2017) mostraram que esta função é capaz de apresentar resultados satisfatórios na predição do volume molar na condição de saturação de substâncias puras, o que a coloca em condição de igualdade com as demais funções de translação volumétrica, pois o cálculo para misturas pode ser feito por média aritmética simples ponderada pela composição.

## 2.8. Ferramentas para interpretação estatística de modelos matemáticos

### 2.8.1. Hipótese da máxima-verossimilhança

Uma forma muito comum de realizar a estimação de parâmetros é utilizando o método da máxima-verossimilhança. Esse método é baseado em pressupostos relativamente simples e permite a análise virtual de qualquer problema experimental de forma rigorosa.

Os pressupostos são três (SCHWAAB e PINTO, 2007):

- 1) Admite-se que as distribuições dos erros experimentais na região de experimentação são conhecidas;
- 2) Admite-se como válida a hipótese de que as medidas experimentais flutuam em torno dos valores previstos pelo modelo (hipótese do modelo perfeito);
- 3) Admite-se como válida a hipótese de que os experimentos foram conduzidos de forma apropriada (hipótese do experimento bem-feito).

Desta forma, seja a densidade de distribuição de probabilidade de variáveis  $Z$  definida como  $\pi(Z)$  e sejam os dados experimentais da variável  $Z^{exp}$  obtidos. O princípio de máxima-verossimilhança estabelece que a probabilidade de obtenção dos experimentos  $\pi(Z^{exp})$  é máxima. Isto se aplica a qualquer distribuição de probabilidade.

A **Equação 12** descreve, por exemplo, a distribuição de probabilidade das variáveis medidas no caso da distribuição normal:

$$\pi(Z) = \frac{1}{(2\pi \det(V_Z))^{1/2}} \exp\left(-\frac{(Z^{exp} - M_Z)^T CV_Z^{-1} (Z^{exp} - M_Z)}{2}\right) \quad (12)$$

em que:

$Z^{exp}$  representa um vetor das variáveis medidas;

$M_Z$  representa um vetor da esperança dos valores de  $Z$  (valores “verdadeiros”);

$CV_Z$  representa a matriz de covariância das variáveis  $Z$ .

A aplicação do princípio de máxima-verossimilhança com distribuição de probabilidades normal implica que  $\pi(Z^{exp})$  é máximo, logo o termo exponencial é mínimo. Denomina-se então função objetivo a **Equação 13**:

$$F = (Z^{exp} - M_Z)^T CV_Z^{-1} (Z^{exp} - M_Z) \quad (13)$$

Sejam as variáveis medidas experimentalmente  $Z(\Theta)$  descritas por um modelo, onde  $\Theta$  representa o vetor de parâmetros do modelo. Admitindo que o modelo é verdadeiro, a média da variável  $Z$  seria dado por  $M_Z$ .

Logo, a minimização da função objetivo (**Equação 13**) leva a estimação de parâmetros.

### 2.8.2. Teste qui-quadrado ( $\chi^2$ )

Para determinar um conjunto de parâmetros que descrevem a função com igual ou maior precisão, é necessário estabelecer um limite de corte  $b$ , em que a função objetivo deve respeitar a desigualdade representada na **Equação 14**:

$$F(\Theta) - F(\Theta^{est}) \leq b \quad (14)$$

Se os parâmetros também possuem distribuição normal, a distribuição de probabilidade dos parâmetros pode ser escrita pela **Equação 15**:

$$\pi(\Theta) = \frac{1}{((2\pi)^{N_P} \det(V_\Theta))^{1/2}} \exp\left(-\frac{(\Theta - \Theta^{est})^T CV_\Theta^{-1} (\Theta - \Theta^{est})}{2}\right) \quad (15)$$

Em que:

$N_P$  é o número de parâmetros do modelo.

O termo dentro da exponencial representa a soma das variáveis normalmente distribuídas ponderadas por suas respectivas variâncias, definindo a forma da função estatística qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Espera-se que a função  $\chi^2$  se encontre dentro de limites determinados, uma vez conhecidos o

número de graus de liberdade e o grau de confiança conforme demonstra a **Equação 16**:

$$(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{est})^T \mathbf{CV}_{\boldsymbol{\theta}}^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{est}) \leq \chi_{N_p, \alpha}^2 \quad (16)$$

em que:

$\chi_{N_p, \alpha}^2$  é o valor máximo da função  $\chi^2$  para  $N_p$  graus de liberdade e nível de confiança  $\alpha$ .

Schwaab e Pinto (2007) descreveram uma forma análoga que gera resultados semelhantes para a região de confiança avaliando-se diretamente a função objetivo conforme demonstra a **Equação 17**:

$$\chi_{\min}^2 < F < \chi_{\max}^2 \quad (17)$$

Caso a desigualdade não seja satisfeita, dois cenários são possíveis:

1)  $F > \chi_{\max}^2$ : indica que o modelo não é capaz de explicar os erros experimentais a contento, pois os erros de predição são significativamente maiores que os erros experimentais.

2)  $F < \chi_{\min}^2$ : indica que o modelo reproduz os dados experimentais muito melhor do que o esperado. Nesse caso, há indício que o modelo está superparametrizado, pois um modelo não pode levar a previsões melhores do que os dados usados para gera-lo.

A distribuição tem enorme importância prática, pois permite impor limites precisos sobre a região de confiança em que deve estar a variância verdadeira a partir de valores amostrados. Para tal, pode-se definir  $\chi^2$  como na **Equação 18**.



$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_i - \bar{Z}}{\sigma} \right)^2 = \frac{N-1}{\sigma^2} \frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{(N-1)} = \frac{(N-1)S^2}{\sigma^2} \quad (18)$$

em que:

$Z_i$  é o valor da variável Z no experimento i;

$\bar{Z}$  é o valor médio da variável Z;

$N$  é o número de experimentos;

$S^2$  é a variância amostral obtida;

$\sigma^2$  é a variância do modelo.

Portanto, a avaliação da região de confiança pode ser realizada pela **Equação 19**.

$$\frac{(N-1)S^2}{\chi_{max}^2} < \varphi^2 < \frac{(N-1)S^2}{\chi_{min}^2} \quad (19)$$

em que:

$N$  é o número de experimentos;

$S^2$  é a variância amostral obtida;

$\varphi^2$  é a variância do modelo.

$\chi_{max}^2$  e  $\chi_{min}^2$  são valores obtidos a partir da tabela de distribuição de probabilidades qui-quadrado levando-se em consideração o nível de confiança e os graus de liberdade (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Caso a desigualdade não seja atendida, vale a interpretação feita para as funções objetivo.

### 2.8.3. Coeficiente de correlação ( $\rho^c$ )

Define-se um coeficiente de correlação ( $\rho^c$ ) entre os valores experimentais e estimados conforme a **Equação 20**.

$$\rho^c = \frac{\sum_{i=1}^{NE} (Z_i^{est} - \overline{Z_i^{est}})(Z_i^{exp} - \overline{Z_i^{exp}})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^{NE} (Z_i^{est} - \overline{Z_i^{est}})^2][\sum_{i=1}^{NE} (Z_i^{exp} - \overline{Z_i^{exp}})^2]}} \quad (20)$$

em que:

$Z_i^{est}$  é o valor estimado da variável  $Z$  no experimento  $i$ ;

$Z_i^{exp}$  é o valor experimental pelo modelo da variável  $Z$  no experimento  $i$ ;

$NE$  é o número de experimentos realizados;

$\overline{Z_i^{est}}$  é o valor estimado médio da variável  $Z$  no experimento  $i$ ;

$\overline{Z_i^{exp}}$  é o valor experimental médio da variável  $Z$  no experimento  $i$ .

Esse coeficiente indica quão proximamente os dados calculados acompanham os dados experimentais. Usualmente, se o coeficiente de correlação é superior a 0,9, o modelo é considerado satisfatório.

Contudo, o coeficiente não pode ser tomado com uma medida absoluta da qualidade do ajuste do modelo (SHWAAB e PINTO, 2007). A identificação do problema pode ser feita com auxílio da função objetivo no teste da função  $\chi^2$ .

#### 2.8.4. Matriz de covariância ( $CV_\alpha$ )

Para a avaliação da qualidade dos parâmetros obtidos, é necessário construir a matriz de covariância ( $CV$ ), definida pela **Equação 21**.

$$CV = \varphi^2 M^{-1} \quad (21)$$

em que:

$\varphi^2$  é a variância do modelo;

$M$  é definido como:

$$M = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{NE} f_1(x_1^{est})f_1(x_1^{est}) & \cdots & \sum_{i=1}^{NE} f_1(x_1^{est})f_{Np}(x_1^{est}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^{NE} f_{Np}(x_1^{est})f_1(x_1^{est}) & \cdots & \sum_{i=1}^{NE} f_{Np}(x_1^{est})f_{Np}(x_1^{est}) \end{bmatrix}$$

em que:

$N_p$  é o número de parâmetros do modelo.

Com a matriz de covariância dos parâmetros é possível calcular o intervalo de confiança dos parâmetros e a correlação paramétrica.

#### 2.8.5. Intervalo de confiança e grau de significância dos parâmetros

O intervalo de confiança dos parâmetros é obtido conforme a **Equação 22**.

$$\kappa_i - u\varphi_{\alpha i} < \kappa_i < \kappa_i + u\varphi_{\alpha i} \quad (22)$$

em que:

$u$  depende do nível de confiança requerido;

$\kappa_i$  é o valor estimado para o parâmetro  $i$ ;

$\varphi_{\alpha i}$  é o desvio-padrão associado à estimativa do parâmetro  $i$  para o nível de confiança  $\alpha$ .

O grau de significância é obtido a partir da **Equação 22**, avaliando-se se o intervalo de confiança do parâmetro inclui o zero. Se isso ocorrer, o parâmetro é não significativo. Caso contrário, diz-se que o parâmetro é significativo.

#### 2.8.6. Correlação paramétrica ( $\rho_p$ )

Define-se o coeficiente de correlação paramétrica ( $\rho_p$ ) pela **Equação 23**.

$$\rho_p = \frac{\varphi_{ij}}{\varphi_i\varphi_j} \quad (23)$$

em que:

$\varphi_{ij}$  é a covariância entre os parâmetros  $i$  e  $j$ ;

$\varphi_i$  é a variância do parâmetro  $i$ ;

$\varphi_j$  é a variância do parâmetro  $j$ .

Quanto mais próximos de zero estiverem os  $\rho^p$ , mais eficientes terão sido os procedimentos de estimação dos parâmetros e mais precisa será a

identificação dos diferentes efeitos no modelo. Quando a correlação é, em módulo, superior a 0,9, é conveniente que se avalie a real necessidade de se introduzir um dos parâmetros em questão no modelo, dado que pequenas mudanças no valor de um dos parâmetros podem ser compensadas com mudanças no segundo. Desta forma, a correlação paramétrica indica que flutuações de alguns dos parâmetros poder ser absorvidas por variações de outros parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007).

#### 2.8.7. Intervalo de confiança do modelo

Para avaliar a qualidade da previsão do modelo, é necessário calcular o intervalo de confiança de predição do modelo, conforme demonstra a **Equação 24**.

$$Z_i^{exp} - u\phi_{yi} < Z_i^{est} < Z_i^{exp} + u\phi_{yi} \quad (24)$$

em que:

$Z_i^{ex}$  é medido experimentalmente;

$Z_i^{est}$  é estimado pelo modelo;

$u$  depende do nível de confiança;

$\phi_{yi}$  é a incerteza experimental do experimento  $i$  associado a variável  $Z$ .

Um modelo de qualidade irá se manter dentro destes limites na maior parte dos pontos.

Também deve-se avaliar graficamente os valores previstos pelo modelo e os observados experimentalmente. Inevitavelmente, é através da observação destes gráficos, com escolha adequada das dimensões dos eixos de variáveis, que será formado um veredito sobre a qualidade da estimação realizada e serão verificadas eventuais tendências.

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1. Amostras de biodiesel

As amostras e seus dados de composição molar e densidade utilizadas nesse trabalho são provenientes do trabalho de Cavalcante (2010), conforme a **Tabela 4**.

**Tabela 4-** Amostras de biodiesel utilizadas neste trabalho.

Biodiesel
Biodiesel de Algodão Metílico (Algodão)
Biodiesel de Coco Metílico (Coco)
Biodiesel de Dendê Metílico (Dendê)
Biodiesel de Gordura de Frango Metílico (Frango)
Biodiesel de Mamona Metílico (Mamona)
Biodiesel de Sebo Bovino Metílico (Bovino)
Biodiesel de Soja Metílico (Soja)

Fonte: Cavalcante (2010).

Os dados de composição molar de cada biodiesel estão detalhados na **Tabela 5**.

**Tabela 5-** Composição mássica de ésteres metílicos para as amostras de biodiesel.

Éster	Mamona	Dendê	Bovino	Algodão	Soja	Frango	Coco
Laurato	0,0000	0,0120	0,0004	0,0013	0,0006	0,0003	0,6974
Mirístato	0,0000	0,0112	0,0158	0,0102	0,1110	0,0067	0,1560
Palmitato	0,0154	0,3901	0,1128	0,1095	0,0006	0,2478	0,0577
Palmitoleato	0,0034	0,0000	0,2619	0,0994	0,0283	0,0852	0,0404
Estearato	0,0092	0,0523	0,1212	0,0692	0,2374	0,0529	0,0159
Oleato	0,0461	0,3817	0,1528	0,5627	0,5556	0,4780	0,0325
Linoleato	0,0546	0,1413	0,3313	0,1295	0,0553	0,1190	0,0024
Linolenato	0,0041	0,0072	0,0024	0,0083	0,0028	0,0045	0,0000
Araquidonato	0,0001	0,0024	0,0009	0,0000	0,0017	0,0007	0,0004
Gadoleato	0,0045	0,0009	0,0005	0,0038	0,0032	0,0038	0,0000
Behenato	0,0000	0,0008	0,0000	0,0045	0,0006	0,0012	0,0000
Erucato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0015	0,0015	0,0000	0,0000
Lignocerato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000
Nernonato	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ricínoléico	0,8625	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Comp. Total</b>	<b>1,0000</b>	<b>1,0000</b>	<b>1,0000</b>	<b>1,0000</b>	<b>1,0000</b>	<b>1,0000</b>	<b>1,0000</b>

Fonte: Cavalcante (2010).

Os valores experimentais das análises de densidade dos biodiesel são apresentados no **ANEXO A**.

### 3.2. Cálculo da massa molar média ( $\overline{MM}$ )

Através da composição molar, foi possível calcular a massa molar média para cada amostra de biodiesel utilizando a média ponderal da massa molar dos ésteres que a compõem, conforme demonstra a **Equação 25**.

$$\overline{MM}_{Biodiesel} = \sum_{i=1}^{15} x_i MM_i \quad (25)$$

em que:

$x_i$  é a fração molar do éster  $i$ ;

$MM_i$  é a massa molar média do éster  $i$ .

Neste trabalho, como forma de simplificação, aproximou-se a fração mássica dos ésteres como fração molar.

Os valores de massa molar para os ésteres estão descritos na **Tabela 6**.

**Tabela 6-** Valores de massa molar para os ésteres metílicos analisados por Cavalcante (2010).

<b>Éster metílico</b>	<b>Massa molar (kg/kmol)</b>
<b>Laurato</b>	214,34
<b>Mirístato</b>	242,4
<b>Palmitato</b>	270,45
<b>Palmitoleato</b>	268,43
<b>Estearato</b>	298,5
<b>Oleato</b>	296,49
<b>Linoleato</b>	294,47
<b>Linolenato</b>	292,46
<b>Araquidonato</b>	318,49
<b>Gadoleato</b>	324,54
<b>Behenato</b>	354,61
<b>Erucato</b>	352,59
<b>Lignocerato</b>	382,66
<b>Nernonato</b>	380,65
<b>Ricínoléico</b>	312,49

Fonte: National Center for Biotechnology Information (NCBI).

A **Tabela 7** demonstra os resultados obtidos de massa molar média para os biodiesel do trabalho de Cavalcante (2010).

**Tabela 7-** Massas molares médias das amostras de biodiesel.

Biodiesel	$\overline{MM}$ (kg/kmol)
Mamona	309,8
Soja	290,3
Algodão	290,2
Bovino	285,0
Coco	228,4
Frango	287,3
Dendê	284,0

Fonte: Cavalcante (2010).

### 3.3. Obtenção dos modelos

#### 3.3.1. Abordagem empírica

Os dados de densidade (nas temperaturas de 288 K, 298 K, 308 K, 318 K, 328 K, 338 K, 348 K e 358 K), temperatura e massa molar média de 5 biodiesel (mamona, soja, coco, bovino e algodão) foram inseridos no *software* OriginPro® 8. Em seguida, realizaram-se regressões não-lineares testando-se todas as funções de superfície disponíveis no *software*, mesmo que algumas funções não possuam um comportamento esperado para a variação dos dados experimentais e pseudo-experimentais, para verificar se haveria o ajuste, conforme a **Tabela 8**.



**Tabela 8-** Funções de superfície disponíveis no software OriginPro® 8.

Função	Equação
<b>Chebyshev 2D</b>	$z = z_0 + A1 * T_1(x) + B1 * T_1(y) + A2 * T_2(x) + C * T_1(y) + B2T_2(y)$
<b>Cosire</b>	$z = z_0 + A1 \cos(x) + B1 \cos(y) + A2 \cos(2x) + C1 \cos(x)\cos(y) + B2\cos(2y)$
<b>DoseResp 2D</b>	$z = z_0 + \frac{B}{\left[1 + \left(\frac{x}{C}\right)^{-D}\right] \left[1 + \left(\frac{y}{E}\right)^{-F}\right]}$
<b>Exponential 2D</b>	$z = z_0 + B \exp\left\{-\frac{x}{C} - \frac{y}{D}\right\}$
<b>Extreme 2D</b>	$z = z_0 + By + Cy^2 + D \exp\left\{1 - \exp\left\{\frac{E-x}{F}\right\} - \frac{x-E}{F}\right\}$
<b>Extreme Cum</b>	$z = z_0 + B \exp\left\{-\exp\left\{\frac{C-x}{D}\right\}\right\} + E \exp\left\{-\exp\left\{\frac{F-y}{G}\right\}\right\} + H \exp\left\{-\exp\left\{\frac{C-x}{D}\right\} - \exp\left\{\frac{F-y}{G}\right\}\right\}$
<b>Fourier 2D</b>	$z = z_0 + a \cos\left(\frac{x}{w1}\right) + b \operatorname{sen}\left(\frac{x}{w1}\right) + c \cos\left(\frac{y}{w2}\right) + d \operatorname{sen}\left(\frac{y}{w2}\right)$
<b>Gauss 2D</b>	$z = z_0 + A \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_c}{w1}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{y-y_c}{w2}\right)^2\right\}$
<b>Gauss Cum</b>	$z = z_0 + 0,25B \left[1 + \operatorname{erf}\left\{\frac{x-C}{\sqrt{2D}}\right\}\right] \left[1 + \operatorname{erf}\left\{\frac{y-E}{\sqrt{2F}}\right\}\right]$
<b>Logistic Cum</b>	$z = z_0 + \frac{B}{\left[1 + \exp\left\{\frac{C-x}{D}\right\}\right] \left[1 + \exp\left\{\frac{E-y}{F}\right\}\right]}$
<b>Log Normal 2D</b>	$z = z_0 + B \exp\left\{-\frac{\left(\ln\left(\frac{x}{C}\right)\right)^2}{2D^2}\right\} + E \exp\left\{-\frac{\left(\ln\left(\frac{y}{F}\right)\right)^2}{2G^2}\right\} + \exp\left\{-\frac{\left(\ln\left(\frac{x}{C}\right)\right)^2}{2D^2} - \frac{\left(\ln\left(\frac{y}{F}\right)\right)^2}{2G^2}\right\}$
<b>Lorentz 2D</b>	$z = z_0 + \frac{A}{\left[1 + \left(\frac{x-x_c}{w1}\right)^2\right] \left[1 + \left(\frac{y-y_c}{w2}\right)^2\right]}$
<b>Parabola 2D</b>	$z = z_0 + ax + by + cx^2 + dy^2$
<b>Plane</b>	$z = z_0 + ax + by$
<b>Poly 2D</b>	$z = z_0 + ax + by + cx^2 + dy^2 + fxy$
<b>Polynomial 2D</b>	$z = z_0 + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4 + Fx^5 + Gy + Hy^2 + Iy^3 + Jy^4 + Ky^5$
<b>Power 2D</b>	$z = z_0 + Bx^C + Dy^E + Fx^C y^E$
<b>Rational 2D</b>	$z = \frac{z_0 + A01x + B01y + B02y^2 + B03y^3}{1 + A1x + A2x^2 + A3x^3 + B1y + B2y^2}$
<b>Rational Taylor</b>	$z = \frac{z_0 + A01x + B01y + B02y^2 + C02xy}{1 + A1x + B1y + A2x^2 + B2y^2 + C2xy}$

Fonte: OriginPro® 8.

### 3.3.2. Abordagem empírico-teórica

#### 3.3.2.1. Estimação das propriedades críticas

Utilizando as composições de ésteres de cada biodiesel, calcularam-se os parâmetros críticos, fator acêntrico ( $w$ ) e a  $T_b$  pelo método de contribuição de Constantinou e Gani (1994). Esses valores estão presentes na **Tabela 9**.

**Tabela 9-** Valores de parâmetros críticos, fator acêntrico ( $w$ ) e  $T_b$ .

Parâmetro	Mamona	Dendê	Bovino	Algodão	Soja	Frango	Coco
$T_c$ (K)	765,798	765,042	766,354	768,804	768,694	767,461	721,037
$P_c$ (kPa)	1328,686	1321,568	1326,093	1305,628	1302,471	1313,715	1557,824
$T_b$ (K)	605,457	605,104	606,007	608,977	608,937	607,434	560,004
$V_c$ (m <sup>3</sup> /kmol)	1,058	1,063	1,061	1,082	1,085	1,073	0,843
$\omega$	0,821	0,820	0,820	0,816	0,816	0,818	0,840

#### 3.3.2.2. Cálculo do volume molar por Peng-Robinson

De posse das propriedades críticas, utilizou-se a equação PR para calcular o volume molar das amostras de biodiesel, conforme demonstrado na **Tabela 10**. A pressão utilizada foi 101,325 kPa e as raízes da equação cúbica foram calculadas utilizando o método de Newton-Raphson (YPMA, 1995), em que a raiz de menor valor é o volume molar da fase líquida.

**Tabela 10-** Volumes molares (m<sup>3</sup>/kmol) dos biodiesel calculados a partir de PR pelo método de Newton-Raphson.

T (K)	Mamona	Dendê	Bovino	Algodão	Soja	Frango	Coco
<b>288-358</b>	0,00037	0,00037	0,00037	0,00038	0,00038	0,00038	0,00030

Os volumes molares foram constantes na faixa de temperatura estudada. Isso já era esperado, pois o volume molar para líquidos a pressão constante varia muito pouco com a variação da temperatura.

### 3.3.2.3. Obtenção dos dados de translação volumétrica.

Valores de translação volumétrica ( $c$ ) para cada um dos  $V$  calculados por PR foram obtidos utilizando a **Equação 26** (YOUNG *et al.* 2017).

$$c_{ij} = V_{ij}^{est} - V_{ij}^{exp} \quad (26)$$

em que:

$c_{ij}$  é a translação volumétrica calculada para o biodiesel  $i$  na temperatura  $j$ ;

$V_{ij}^{est}$  é volume molar do biodiesel  $i$  na temperatura  $j$  estimado a partir de PR;

$V_{ij}^{exp}$  é o volume molar do biodiesel  $i$  na temperatura  $j$  calculado de acordo com a **Equação 27**.

$$V_{ij}^{exp} = \frac{d_{ij}^{exp}}{MM_i} \quad (27)$$

em que:

$d_{ij}^{exp}$  é a densidade do biodiesel  $i$  medido experimentalmente na temperatura  $j$ ;

$MM_i$  é a massa molar média do biodiesel  $i$ .

Os valores médios de  $c$  para cada biodiesel são demonstrados na **Tabela 11**.

**Tabela 11-** Valores médios de  $c$  ( $m^3/kmol$ ) para cada biodiesel.

T (K)	Mamona	Dendê	Bovino	Algodão	Soja	Frango	Coco
288	-0,33455	-0,32404	-0,32565	-0,32555	-0,32930	-0,32607	-0,25874
298	-0,33720	-0,32678	-0,32841	-0,32825	-0,33206	-0,32880	-0,26104
308	-0,33991	-0,32956	-0,33121	-0,33100	-0,33486	-0,33158	-0,26337
318	-0,33720	-0,32678	-0,32841	-0,32825	-0,33206	-0,32880	-0,26104
328	-0,33991	-0,32956	-0,33121	-0,33100	-0,33486	-0,33158	-0,26337
338	-0,34267	-0,33237	-0,33404	-0,33378	-0,33770	-0,33440	-0,26574
348	-0,33991	-0,32956	-0,33121	-0,33100	-0,33486	-0,33158	-0,26337
358	-0,34267	-0,33237	-0,33404	-0,33378	-0,33770	-0,33440	-0,26574

### 3.4 Métodos de avaliação da qualidade dos parâmetros obtidos

#### 3.4.1. Intervalo de confiança e grau de significância dos parâmetros

Avaliou-se o grau de significância obtido a partir da **Equação 22**.

O nível de confiança utilizado foi de 90%, sendo  $u = 1,645$ .

#### 3.4.2. Correlação paramétrica ( $\rho_p$ )

Calculou-se  $\rho_p$  utilizando a **Equação 23**.

Os valores de covariância e variância dos parâmetros de cada modelo foram obtidos da matriz de covariância gerado pelo software OriginPro® 8.

### 3.5. Métodos de avaliação da qualidade dos ajustes

#### 3.5.1. Teste qui-quadrado ( $\chi^2$ )

Avaliou-se a variância de cada modelo conforme descrito no item 2.5.2. utilizando a **Equação 19**.

Os valores de  $\chi^2$  foram retirados da tabela de distribuição de probabilidades qui-quadrado utilizando o nível de confiança de 90% e 120 graus de liberdade.

#### 3.5.2. Coeficiente de correlação ( $\rho^c$ )

Calculou-se o  $\rho^c$  para cada modelo utilizando a **Equação 20**.

### 3.6. Métodos de avaliação da qualidade da previsão do modelo

Para a avaliação da qualidade da previsão, utilizaram-se dados de dois biodiesel do trabalho de Cavalcante (2010) que não foram utilizados na construção dos modelos matemáticos: gordura de frango e óleo de dendê. No cálculo do intervalo de confiança, não foi possível utilizar a incerteza

experimental, devido ao fato de as análises dos biodiesel terem sido feitas em triplicatas da mesma amostra, gerando uma incerteza muito baixa. Isso ocasionou um desvio muito baixo entre as análises de densidade o que geraria um intervalo de confiança extremamente curto. Desta forma, optou-se por utilizar a Resolução ANP N°45/2014 e verificou-se que a densidade deve ser de 0,875 g/cm<sup>3</sup> a 20 °C, com variação máxima é de 0,025 g/cm<sup>3</sup>, o que simboliza 2,85% do valor de massa específica do biodiesel. Desta forma, calculou-se para cada ponto a incerteza percentual para cada experimento conforme demonstra a **Equação 28**.

$$d^{exp} - (0,0285d^{exp}) < d^{est} < d^{exp} + (0,0285d^{exp}) \quad (28)$$

em que:

$d^{exp}$  é o valor da densidade medido experimentalmente;

$d^{est}$  é o valor da densidade estimado.

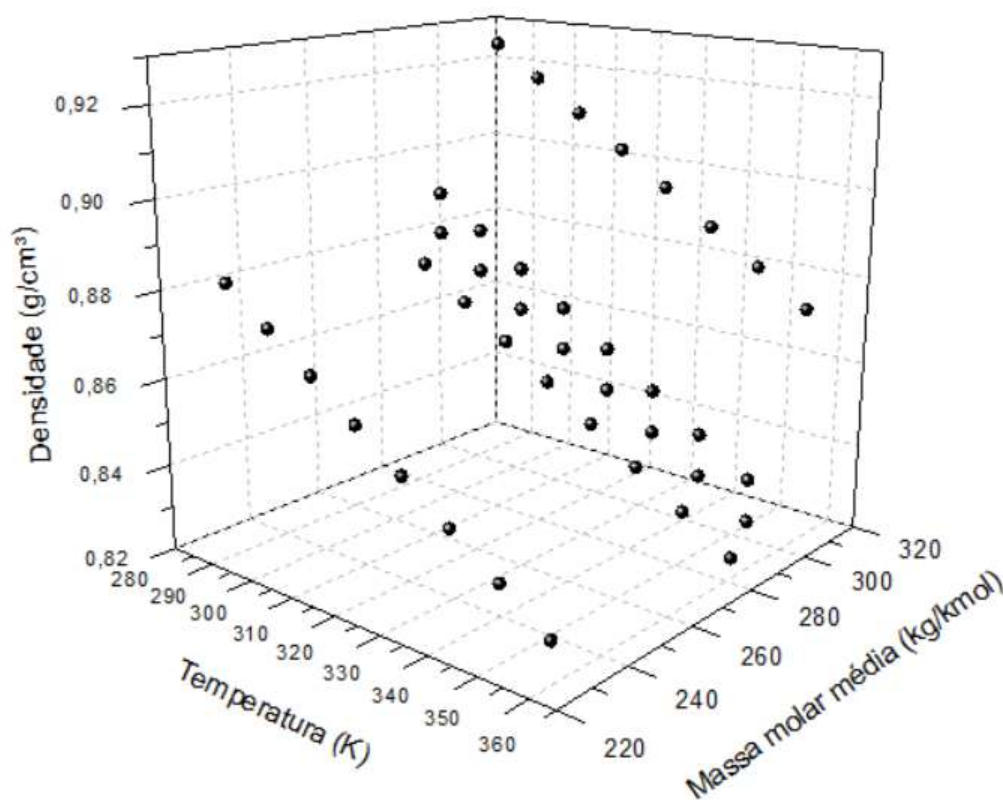
Então, gerou-se gráficos com os valores previstos pelo modelo e os intervalos de confiança e avaliou-se visualmente.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Abordagem Empírica

A **Figura 3** demonstra o gráfico com os dados de densidade, temperatura e massa molar média dos biodiesel que foram inseridos no *software* OriginPro®8.

**Figura 3-** Dados de densidade, temperatura e massa molar médias inseridos no *software* OriginPro® 8.



Fonte: Cavalcante (2010).

Conforme observado por Cavalcante (2010), a densidade de cada biodiesel varia de forma linear com a variação da temperatura.

Dos modelos testados no software apresentados na Tabela 7, para apenas três o programa conseguiu o ajuste: *Parabola 2D*; *Plane*; e *Poly 2D*.

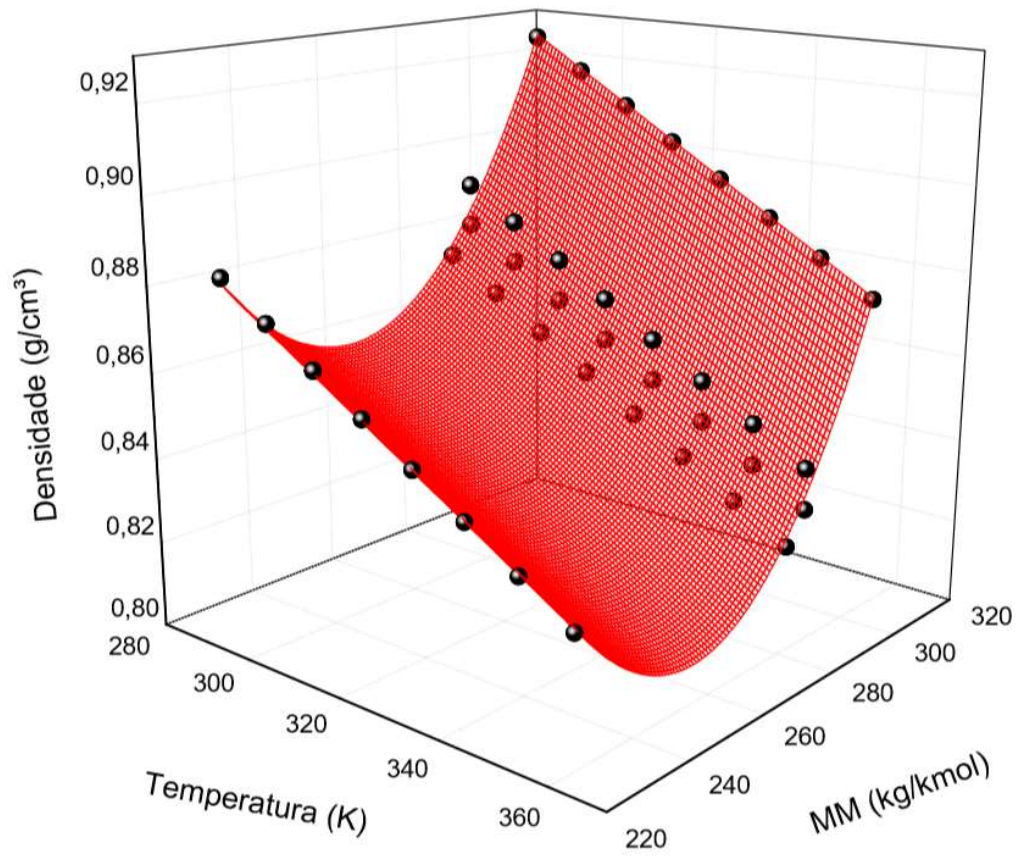
É importante observar que o *software* consegue o ajuste apenas mediante a aprovação dos modelos em testes estatísticos, incluindo o teste de qui-

quadrado. Dessa forma, a não apresentação de resultados para os demais modelos pode ser entendida como a reprovação dos mesmos nestes testes de qualidade.

#### 4.1.1. *Parabola 2D*

O gráfico gerado para o modelo está demonstrado na **Figura 4**.

**Figura 4-** Gráfico do modelo *Parabola 2D* obtido a partir da abordagem empírica.



O formato da equação do modelo é descrito pela **Equação 29**.

$$Z = z_0 + oX + qY + rX^2 + sY^2 \quad (29)$$

em que:

Z é a densidade (g/cm<sup>3</sup>);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 12** demonstra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 22**.

**Tabela 12-** Valores e desvio-padrão dos parâmetros do modelo *Parabola 2D* obtidos pela abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetros	Valor	$\phi$	Limite Inferior	Limite Superior
<b>z<sub>0</sub></b>	2,73611	0,08353	2,598703	2,873517
<b>o</b>	-7,25E-04	4,61E-04	-0,001482	0,000033
<b>q</b>	-0,01292	2,93E-04	-0,013402	-0,012438
<b>r</b>	-2,34E-08	7,12E-07	-0,000001	0,000001
<b>s</b>	2,50E-05	5,52E-07	0,000024	0,000026

Os parâmetros *o* e *r* são não significativos, pois a faixa definida entre os limites inferior e superior contém o valor zero (SCHWAAB e PINTO, 2007). Isso indica que estes parâmetros poderiam ser removidos, a princípio.

A **Tabela 13** demonstra os valores das correlações paramétricas para o modelo *Parabola 2D*.



**Tabela 13-** Valores das correlações paramétricas para o modelo *Parabola 2D* obtidos a partir da abordagem empírica.

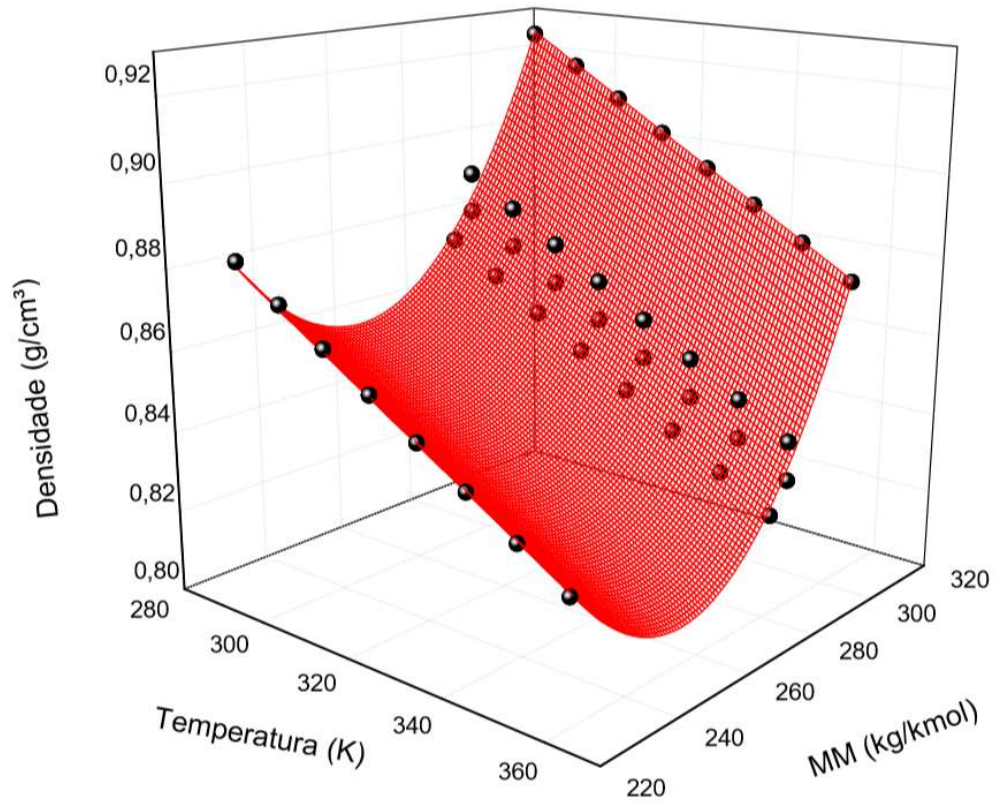
	<b>z<sub>0</sub></b>	<b>o</b>	<b>q</b>	<b>r</b>	<b>s</b>
<b>z<sub>0</sub></b>	1	-0,88745	-0,45954	0,88617	0,45831
<b>o</b>	-0,88745	1	-1,54E-05	-0,99952	1,34E-05
<b>q</b>	-0,45954	-1,54E-05	1	1,80E-05	-0,99918
<b>r</b>	0,88617	-0,99952	1,80E-05	1	-1,59E-05
<b>s</b>	0,45831	1,34E-05	-0,99918	-1,59E-05	1

É possível perceber alta correlação entre os parâmetros *o* e *r*, e *q* e *s*, pois suas respectivas correlações paramétricas tem valores superiores a 0,9 (em módulo) (SCHWAAB e PINTO, 2007). Altas correlações paramétricas não podem ser evitadas sempre, pois podem ser intrínsecas ao modelo matemático (SCHWAAB e PINTO, 2007). Além disso, a remoção de um parâmetro de primeira ordem é mais impactante do que a remoção de um parâmetro de segunda ordem. Esse fato, acrescido aos resultados do grau de significância, apontam na direção da remoção do parâmetro *r* deste modelo.

#### 4.1.1.1. Parabola 2D ajustada

Programou-se então uma nova função no *software* OriginPro® 8 nomeada de “Parabola 2D ajustada” em que o parâmetro *r* foi removido. O gráfico do modelo de “Parabola 2D ajustada” é demonstrado na **Figura 5**.

**Figura 5-** Gráfico do modelo Parábola 2D ajustada obtido a partir da abordagem empírica.



O formato da equação deste modelo é descrito pela **Equação 30**.

$$Z = z_0 + oX + qY + sY^2 \quad (30)$$

em que:

Z é a densidade (g/cm³);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 14** mostra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 22**.

**Tabela 14-** Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo Parábola 2D ajustada obtidos a partir da abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetro	Valor	$\varphi$	Lim. Inferior	Lim. Superior
$z_0$	2,73854	0,03854	2,675142	2,801938
$o$	-7,40E-04	1,42E-05	-0,000763	-0,000716
$q$	-0,01292	2,92E-04	-0,013400	-0,012440
$s$	2,50E-05	5,49E-07	0,000024	0,000026

É possível observar que após a remoção do parâmetro  $r$ , todos os parâmetros restantes se mostraram significativos, pois os intervalos definidos pelos limites inferiores e superiores não incluem o valor zero (SCHWAAB e PINTO, 2007). Isto inclui o parâmetro  $o$ , que no modelo *Parábola 2D* havia se mostrado não significativo.

A **Tabela 15** demonstra os valores das correlações paramétricas para o modelo Parábola 2D ajustada.

**Tabela 15-** Valores das correlações paramétricas para o modelo Parábola 2D ajustada obtidos a partir da abordagem empírica.

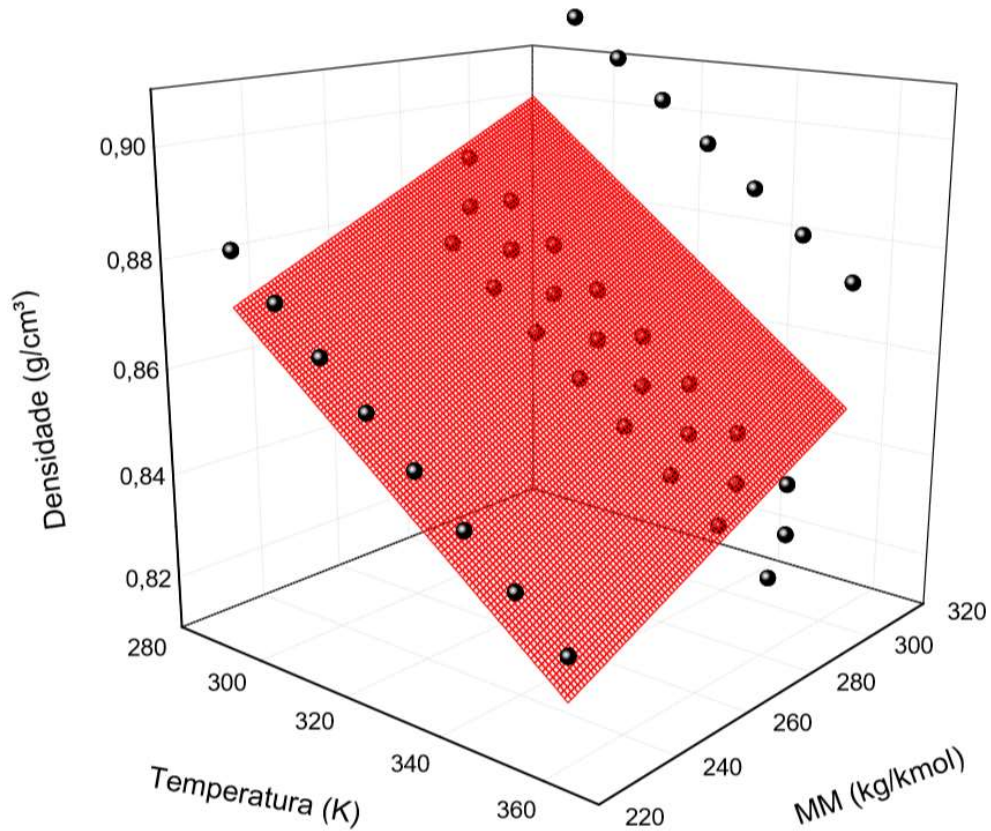
	$z_0$	$o$	$q$	$s$
$z_0$	1	-0,11908	-0,99179	0,98912
$o$	-0,11908	1	8,38E-05	-8,04E-05
$q$	-0,99179	8,38E-05	1	-0,99918
$s$	0,98912	-8,04E-05	-0,99918	1

Ainda é possível perceber alta correlação entre os parâmetros  $q$  e  $z_0$ ,  $q$  e  $s$ , e  $s$  e  $z_0$ , pois seus respectivos valores de correlação paramétrica são superiores a 0,9, em módulo (SCHWAAB e PINTO, 2007). No entanto, conforme mencionado anteriormente, altas correlações paramétricas não podem ser evitadas sempre devido a serem resultados do comportamento intrínseco ao modelo matemático. Como esses parâmetros foram considerados significativos, decidiu-se pela sua manutenção.

#### 4.1.2. Plane

O gráfico gerado para o modelo está demonstrado na **Figura 6**.

**Figura 6-** Gráfico do modelo *Plane* obtido a partir da abordagem empírica.



O formato da equação do modelo é descrito pela **Equação 31**.

$$Z = z_0 + oX + qY \quad (31)$$

em que:

Z é a densidade (g/cm³);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 16** demonstra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 22**.

**Tabela 16-** Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo *Plane* obtidos a partir da abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetros	Valor	$\phi$	Limite Inferior	Limite Superior
<b>z<sub>0</sub></b>	1,00148	0,02455	0,961095	1,041865
<b>o</b>	-7,40E-04	6,14E-05	-0,000841	-0,000639
<b>q</b>	3,63E-04	5,12E-05	0,000279	0,000447

É possível observar que, nesse modelo, todos os parâmetros são significativos e não podem ser eliminados da equação sem que haja perda de qualidade do modelo.

A **Tabela 17** demonstra os valores das correlações paramétricas para o modelo *Plane*.

**Tabela 17-** Valores das correlações paramétricas para o modelo *Plane 2D* obtidos a partir da abordagem empírica.

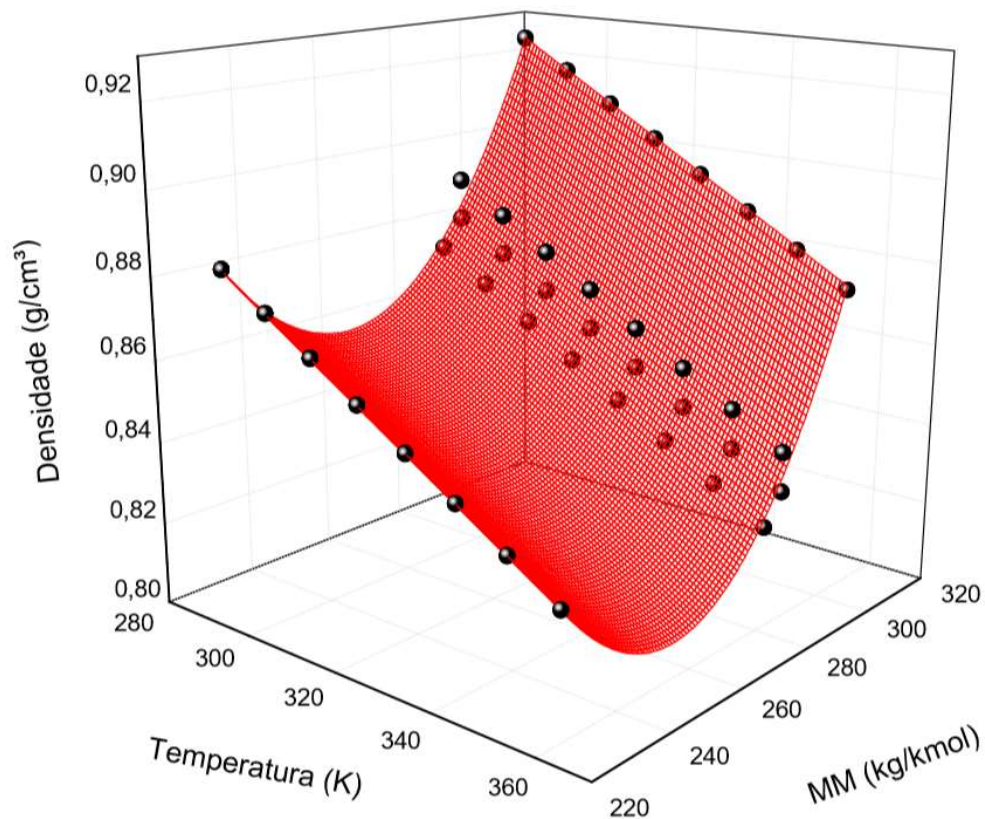
	<b>z<sub>0</sub></b>	<b>o</b>	<b>q</b>
<b>z<sub>0</sub></b>	1	-0,80879	-0,58536
<b>o</b>	-0,80879	1	8,51E-05
<b>q</b>	-0,58536	8,51E-05	1

Os parâmetros do modelo *Plane* possuem baixa correlação paramétrica entre si, pois os valores das correlações paramétricas são inferiores a 0,9 (SCHWAAB e PINTO, 2007).

#### 4.1.3. *Poly 2D*

O gráfico gerado para o modelo está demonstrado na **Figura 7**.

**Figura 7-** Gráfico do modelo *Poly 2D* obtido a partir da abordagem empírica.



O formato da equação do modelo é descrito pela **Equação 32**.

$$Z = z_0 + oX + qY + rX^2 + sY^2 + uXY \quad (32)$$

em que:

Z é a densidade (g/cm<sup>3</sup>);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 18** demonstra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 19**.

**Tabela 18-** Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo *Poly 2D* obtidos a partir da abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetros	Valor	$\phi$	Limite Inferior	Limite Superior
<b>z<sub>0</sub></b>	2,78562	0,09581	2,628013	2,943227
<b>o</b>	-8,78E-04	4,83E-04	-0,001672	-0,000083
<b>q</b>	-0,0131	3,37E-04	-0,013655	-0,012545
<b>r</b>	-2,33E-08	7,12E-07	-0,000001	0,000001
<b>s</b>	2,50E-05	5,52E-07	0,000024	0,000026
<b>u</b>	5,46E-07	5,18E-07	-0,0000003	0,000001

É possível observar os valores dos parâmetros em comum dos modelos *Poly 2D* e *Parabola 2D* são próximos. Isso explica a semelhança nos gráficos demonstrados no item 4.2.

Existem dois parâmetros não significativos nesse modelo, ou seja, que possuem em suas faixas definidas pelos limites inferiores e superiores o valor zero:  $r$  e  $u$ . O parâmetro  $r$  é referente a  $MM^2$  e já foi considerado não significativo no modelo *Parabola 2D*. O parâmetro  $u$  é referente ao produto da  $MM$  e  $T$ . Isso indica que essa interação entre a massa molar média e a temperatura pode ser removida. No caso de sua remoção, a equação tomaria o formato do modelo *Parabola 2D*, conforme demonstrado na **Equação 20**.

A **Tabela 19** demonstra os valores das correlações paramétricas para o modelo *Poly 2D*.

**Tabela 19-** Valores das correlações paramétricas para o modelo *Poly 2D* obtidos a partir da abordagem empírica.

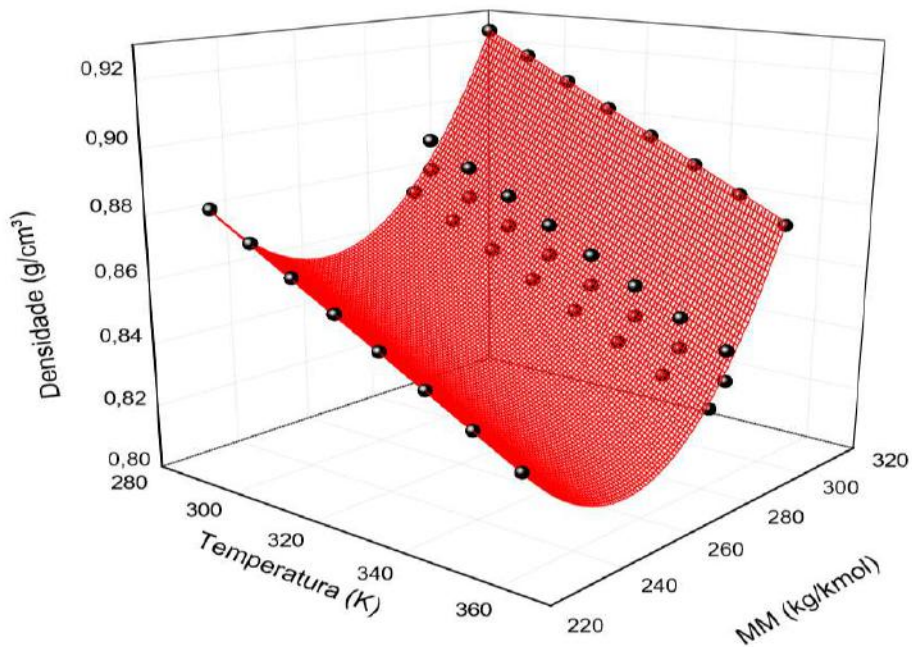
	<b>z<sub>0</sub></b>	<b>o</b>	<b>q</b>	<b>r</b>	<b>s</b>	<b>u</b>
<b>z<sub>0</sub></b>	1	-0,88518	-0,59105	0,77229	0,39941	0,49047
<b>o</b>	-0,88518	1	0,14941	-0,95314	6,02E-06	-0,30116
<b>q</b>	-0,59105	0,14941	1	-1,86E-05	-0,86754	-0,49614
<b>r</b>	0,77229	-0,95314	-1,86E-05	1	-1,59E-05	6,91E-05
<b>s</b>	0,39941	6,02E-06	-0,86754	-1,59E-05	1	2,24E-05
<b>u</b>	0,49047	-0,30116	-0,49614	6,91E-05	2,24E-05	1

Percebe-se alta correlação entre os parâmetros  $\sigma$  e  $r$ . A discussão para os parâmetros do modelo *Parabola 2D* pode ser aplicada também para este modelo, sendo o parâmetro  $r$  o mais indicado para ser removido.

#### 4.1.3.1. Poly 2D ajustada

Programou-se uma nova função no *software* OriginPro® 8 nomeada de “Poly 2D ajustada” em que o parâmetro  $r$  foi removido. O gráfico do modelo de “Poly 2D ajustada” é demonstrado na **Figura 8**.

**Figura 8-** Gráfico do modelo Poly 2D ajustada obtido a partir da abordagem empírica.





O formato da equação deste modelo é descrito pela **Equação 33**.

$$Z = z_0 + oX + qY + sY^2 + uXY \quad (33)$$

em que:

Z é a densidade (g/cm<sup>3</sup>);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 20** mostra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 22**.

**Tabela 20-** Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo Poly 2D ajustada obtidos a partir da abordagem empírica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetro	Valor	$\phi$	Lim. Inferior	Lim. Superior
<b>z<sub>0</sub></b>	2,78804	0,0606	2,688353	2,887727
<b>o</b>	-8,93E-04	1,45E-04	-0,001132	-0,000654
<b>q</b>	-0,0131	3,36E-04	-0,013653	-0,012547
<b>s</b>	2,50E-05	5,49E-07	0,000024	0,000026
<b>u</b>	5,46E-07	5,16E-07	-0,0000003	0,000001

É possível observar que após a remoção do parâmetro  $r$ , o parâmetro  $u$  permanece não significativo, tendo em vista que sua faixa delimitada pelos limites inferior e superior inclui o valor zero (SCHWAAB e PINTO, 2007). Ao remover o parâmetro  $u$  a função será idêntica a função Parábola 2D ajustada, por isso não prosseguiu-se com as análises para este modelo.

#### 4.1.4. Avaliação da Qualidade do ajuste

A **Tabela 21** demonstra o resultado do teste  $\chi^2$  para os modelos *Parábola 2D*, *Parábola 2D ajustada*, *Plane* e *Poly 2D*.

**Tabela 21-** Valores de variância dos modelos obtidos a partir da abordagem empírica e limites superiores e inferiores do teste de qui-quadrado.

Modelo	$\varphi^2$	$\frac{(N-1)S^2}{\chi_{max}^2}$	$\frac{(N-1)S^2}{\chi_{min}^2}$
<i>Parabola 2D</i>	6,07E-04	4,67E-04	7,77E-04
Parabola 2D ajustada	6,07E-04	4,72E-04	7,84E-04
<i>Plane</i>	3,87E-04	4,76E-04	7,91E-04
<i>Poly 2D</i>	6,05E-04	4,63E-04	7,70E-04

O resultado do teste de qui-quadrado mostrou que três modelos obtiveram suas variâncias dentro dos limites: *Parabola 2D*, Parabola 2D ajustada e *Poly 2D*. Isso indica que a ausência do parâmetro  $r$  no modelo Parabola 2D ajustada não afetou negativamente a sua qualidade do ajuste. O modelo *Plane* obteve uma variância menor que o limite inferior, o que indicaria que o modelo poderia estar superparametrizado, pois está predizendo valores com menor variância que os dados experimentais (SCHWAAB e PINTO, 2007).

A **Tabela 22** demonstra os valores de coeficientes de correlação para os modelos testados.

**Tabela 22-** Coeficientes de correlação para os modelos *Parabola 2D*, *Plane 2D* e *Poly 2D* obtidos a partir da abordagem empírica.

Modelo	$\rho^c$
<b><i>Parabola 2D</i></b>	0,99004
<b>Parabola 2D ajustada</b>	0,9900
<b><i>Plane</i></b>	0,79084
<b><i>Poly 2D</i></b>	0,99013

Os modelos de *Parabola 2D* e *Poly 2D* apresentaram maior aderência aos dados experimentais, o que pode ser avaliado pelo valor de  $\rho^c$ , ser maior que 0,9 (SCHWAAB e PINTO, 2007). O  $\rho^c$  para o modelo de Parabola 2D ajustada

também foi maior que 0,9, demonstrando que a remoção do parâmetro  $r$  não influenciou significativamente a aderência do modelo aos valores de densidade experimentais..

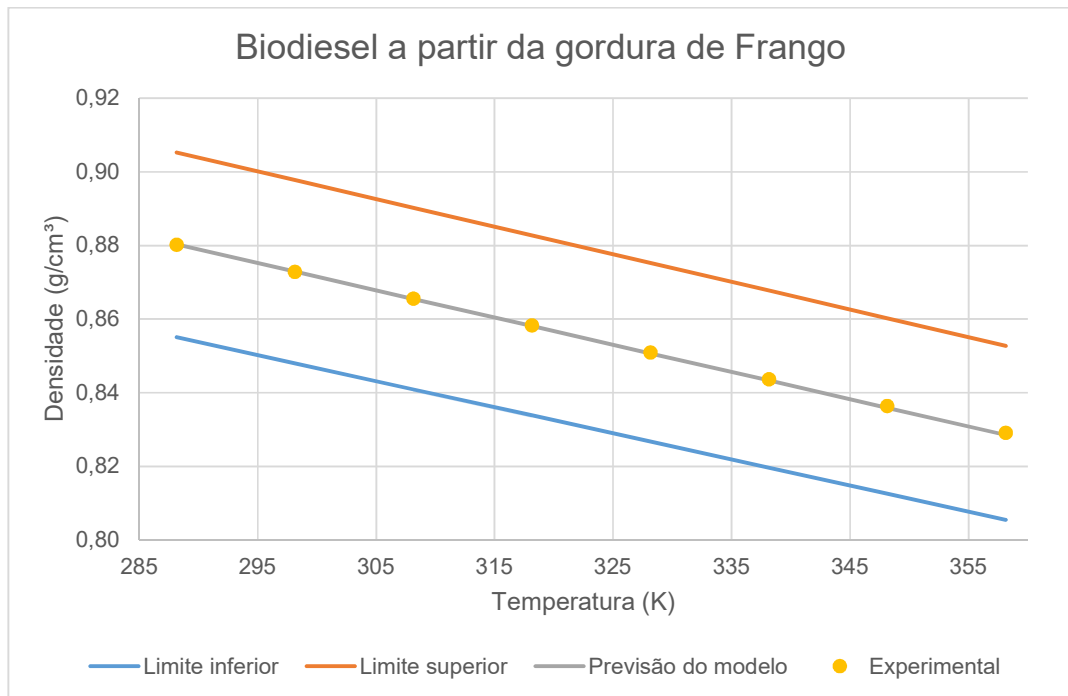
Entretanto, o modelo *Plane* obteve um  $\rho^c$  menor que 0,9, indicando não ter a mesma qualidade dos outros modelos. Isso é um indício de que a aparente distribuição quadrática dos dados, observada graficamente, é real e não apenas ocasionada por desvios experimentais, uma vez que estes não foram justificados estatisticamente.

#### 4.1.5. Definição do melhor modelo e avaliação da qualidade da previsão

Pela análise feita até o presente item, definiu-se como melhor modelo matemático o Parábola 2D ajustada pois foi o modelo que apresentou todos os parâmetros significativos, aprovado no teste qui-quadrado e com alta correlação entre os resultados experimentais e os calculados pelo modelo.

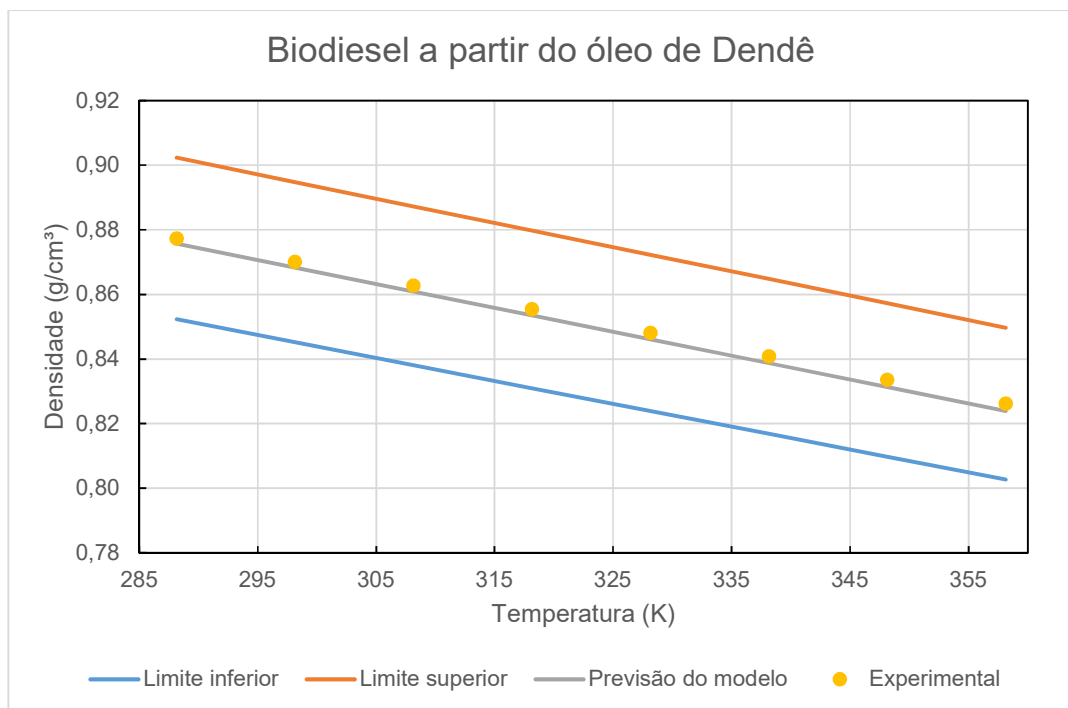
As **Figuras 9 e 10**, respectivamente, demonstram os resultados obtidos pelo modelo de Parábola 2D ajustada (pontos cinza) e seus intervalos de confiança calculados a partir da **Equação 28** (curvas laranja e azul) para os biodiesel de gordura de frango e óleo de dendê.

**Figura 9-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango utilizando o modelo de Parábola 2D ajustada obtidos a partir da abordagem empírica.



Fonte: Cavalcante (2010).

**Figura 10-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir do óleo de dendê utilizando o modelo de Parábola 2D ajustada obtidos a partir da abordagem empírica.



Fonte: Cavalcante (2010).

Os valores de densidade calculados pelo modelo estão dentro dos intervalos de confiança calculados para ambas as amostras avaliadas em função da temperatura, demonstrando que o modelo foi eficaz em prever a densidade para esses biodiesel.

Buscou-se na literatura outros dados experimentais de densidade de biodiesel obtidos pela rota metílica para testar o modelo, além dos publicados por Cavalcante (2010). A **Tabela 23** demonstra os resultados obtidos da comparação entre os valores previstos pelo modelo e os dados experimentais.

**Tabela 23-** Comparação entre os valores de densidade previstos pelo modelo e valores experimentais encontrados na literatura utilizando a abordagem empírica.

<b>Autores</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>MM (kg/kmol)</b>	<b>T (K)</b>	<b>d<sup>exp</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>d<sup>est</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Limite inferior</b>	<b>Limite superior</b>	<b>Erro %</b>
<b>Benjumea et al. (2008)</b>	Dendê	284,6	29 8	0,8644 2	0,8692	0,83978 4	0,88905 6	0,55
<b>Fernandes et al. (2012)</b>	Algodão	290,2	29 3	0,882	0,8812	0,85686 3	0,90713 7	0,10
<b>Da Cunha et al. (2009)</b>	Bovino	285	29 3	0,872	0,8734	0,84714 8	0,89685 2	0,17
<b>Nakpong et al. (2010)</b>	Coco	228,4	28 8	0,8748	0,8808	0,84986 8	0,89973 2	0,69
<b>Mata et al. (2011)</b>	Porco	282,9	28 8	0,87	0,8744	0,84520 5	0,89479 5	0,51
<b>Gulun et al. (2015)</b>	Milho	292,87	28 8	0,8763 7	0,8893	0,85139 3	0,90134 7	1,48

Os desvios entre os valores preditos pelo modelo Parábola 2D ajustada e os valores experimentais ficaram entre 0,10 e 1,48%, o que confirma a qualidade

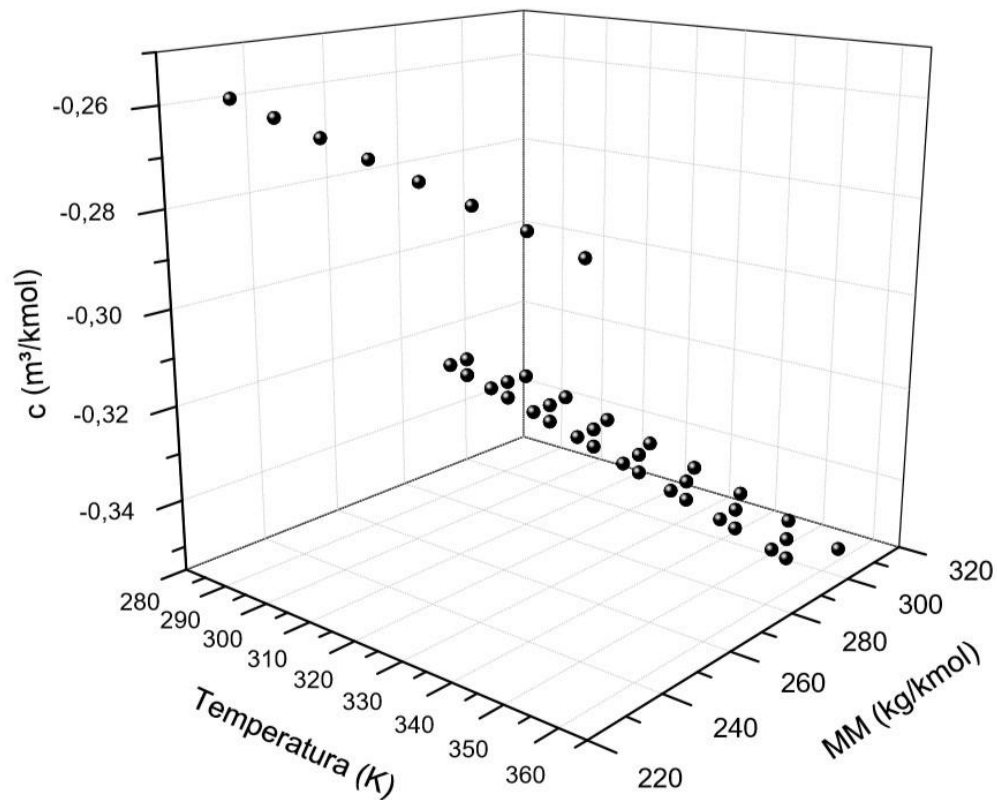
das previsões do modelo desenvolvido. O erro associado ao modelo Parábola 2D ajustada apresenta ordem de grandeza similar aos menores erros reportados nos trabalhos encontrados no levantamento bibliográfico, conforme observado no trabalho de Anand *et al.* (2010) que obteve erros na faixa de 1%. Em adição, é possível notar que dois dos biodiesel encontrados na literatura são de fontes de carbono que não foram utilizadas na construção do modelo (gordura de porco e óleo de milho), o que evidencia ainda mais a capacidade do modelo de prever dados de densidade com confiança em função da temperatura e massa molar média das amostras.

#### 4.2. Abordagem empírico-teórica

Conforme mencionado anteriormente, o uso da translação volumétrica é indicado para suprir deficiência de EoS em prever densidades na fase líquida.

A **Figura 11** demonstra o gráfico com os dados de translação volumétrica ( $c$ ), temperatura e massa molar média das amostras de biodiesel calculados por essa abordagem e que foram inseridos no software OriginPro® 8.

**Figura 11-** Dados de translação volumétrica ( $c$ ), temperatura e massa molar médias obtidos a partir da abordagem empírico-teórica inseridas no *software* OriginPro® 8.

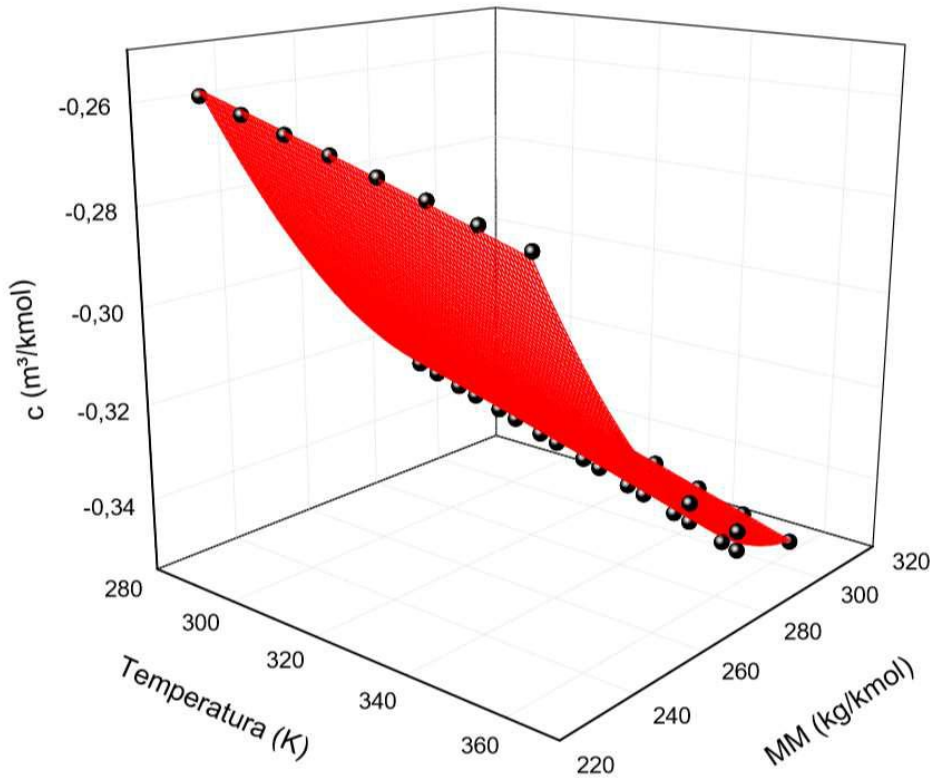


Dos modelos testados, para apenas três o programa conseguiu o ajuste: *Parabola 2D*, *Plane* e *Poly 2D*.

#### 4.2.1. *Parabola 2D*

O gráfico gerado para o modelo está demonstrado na **Figura 12**.

**Figura 12-** Gráfico do modelo *Parabola 2D* obtido a partir da abordagem empírico-teórica.



O formato da equação do modelo é descrito pela **Equação 29**.

$$Z = z_0 + oX + qY + rX^2 + sY^2 \quad (29)$$

em que:

Z é a translação volumétrica (m³/kmol);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 24** demonstra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 22**.



**Tabela 24-** Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo *Parabola 2D* obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetros	Valor	$\varphi$	Limite Inferior	Limite Superior
<b>z<sub>0</sub></b>	2,73611	0,08353	2,598703	2,873517
<b>o</b>	-7,25E-04	4,61E-04	-0,001482	0,000033
<b>q</b>	-0,01292	2,93E-04	-0,013402	-0,012438
<b>r</b>	-2,34E-08	7,12E-07	-0,000001	0,000001
<b>s</b>	2,50E-05	5,52E-07	0,000024	0,000026

Observa-se que existem dois parâmetros não significativos:  $o$  e  $r$ , pois a faixa definida entre os limites inferiores e superiores contém o valor zero (SCHWAAB e PINTO, 2007). indicando que estes parâmetros poderiam ser removidos, a princípio.

A **Tabela 25** mostra os valores das correlações paramétricas para o modelo *Parabola 2D*.

**Tabela 25-** Valores das correlações paramétricas para o modelo *Parabola 2D* obtidos a partir da abordagem empírico-teórica.

	<b>z<sub>0</sub></b>	<b>o</b>	<b>q</b>	<b>r</b>	<b>s</b>
<b>z<sub>0</sub></b>	1	-0,88745	-0,45954	0,88617	0,45831
<b>o</b>	-0,88745	1	-1,54E-05	-0,99952	1,34E-05
<b>q</b>	-0,45954	-1,54E-05	1	1,80E-05	-0,99918
<b>r</b>	0,88617	-0,99952	1,80E-05	1	-1,59E-05
<b>s</b>	0,45831	1,34E-05	-0,99918	-1,59E-05	1

É possível observar alta correlação entre os parâmetros  $o$  e  $r$ , e  $q$  e  $s$ , pois suas respectivas correlações paramétrica possuem valor acima de 0,9, em módulo (SCHWAAB e PINTO, 2007). Como os parâmetros  $o$  e  $r$  já haviam se mostrado não significativos, há um forte indício que sua remoção poderá melhorar a qualidade do modelo na descrição dos pontos experimentais. Conforme mencionado anteriormente, a remoção de um parâmetro de primeira ordem é mais impactante do que a remoção de um parâmetro de segunda

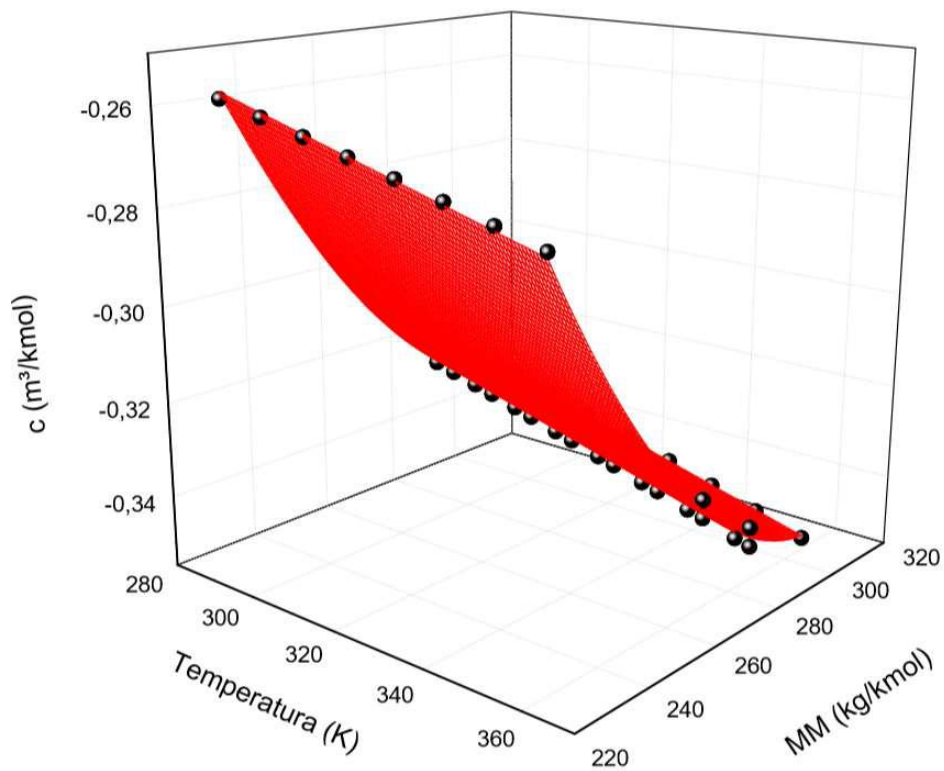
ordem. Esse fato, acrescido aos resultados do grau de significância, apontam na direção da remoção do parâmetro  $r$  deste modelo.

#### 4.2.1.1. Parabola 2D ajustada

Semelhante ao procedimento na abordagem empírica, testou-se uma função Parabola 2D ajustada removendo-se o parâmetros  $r$ .

O gráfico gerado para o modelo está demonstrado na **Figura 13**.

**Figura 13-** Gráfico do modelo Parabola 2D ajustada obtido a partir da abordagem empírico-teórica.



O formato da equação do modelo é descrito pela **Equação 30**.

$$Z = z_0 + oX + qY + sY^2 \quad (30)$$

em que:

Z é a translação volumétrica (m<sup>3</sup>/kmol);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 26** demonstra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 22**.

**Tabela 26-** Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo Parábola 2D ajustada obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetros	Valor	$\phi$	Limite Inferior	Limite Superior
<b>z<sub>0</sub></b>	0,75172	0,01531	0,72653505	0,77690495
<b>o</b>	-2,77E-04	5,64E-06	-0,00028656	-0,000268016
<b>q</b>	-0,00637	1,16E-04	-0,006560642	-0,006179358
<b>s</b>	1,01E-05	2,18E-07	9,71916E-06	1,04372E-05

Observa-se que após a remoção do parâmetro  $r$ , todos os parâmetros restantes se mostraram significativos, pois a faixa delimitada pelos limites inferior e superior não possui o valor zero (SCHWAAB e PINTO, 2007). O mesmo pode ser afirmado para o parâmetro  $o$  que no modelo *Parábola 2D* se mostrou não significativo.

A **Tabela 27** mostra os valores das correlações paramétricas para o modelo Parábola 2D ajustada.

**Tabela 27-** Valores das correlações paramétricas para o modelo Parábola 2D ajustada obtidos a partir da abordagem empírico-teórica.

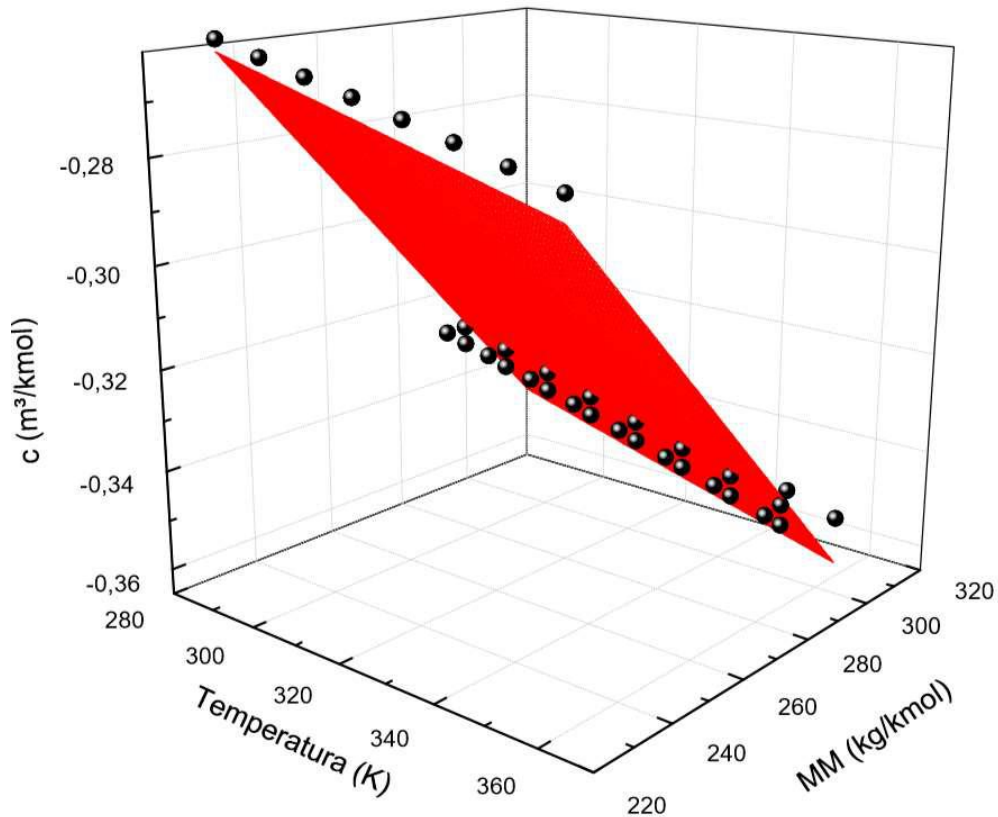
	<b>z<sub>0</sub></b>	<b>o</b>	<b>q</b>	<b>s</b>
<b>z<sub>0</sub></b>	1	-0,11908	-0,99179	0,98912
<b>o</b>	-0,11908	1	8,38E-05	-8,04E-05
<b>q</b>	-0,99179	8,38E-05	1	-0,99918
<b>s</b>	0,98912	-8,04E-05	-0,99918	1

É possível observar alta correlação entre os parâmetros  $q$  e  $z_0$ , e  $q$  e  $s$ , tendo em vista que seus respectivos valores de correlações paramétricas são maiores que 0,9, em módulo (SCHWAAB e PINTO, 2007). Entretanto, assumiu-se tratar de um comportamento intrínseco ao modelo, e nenhum parâmetro foi removido.

#### 4.2.2. *Plane*

O gráfico gerado para o modelo está demonstrado na **Figura 14**.

**Figura 14-** Gráfico do modelo *Plane* obtido a partir da abordagem empírico-teórica.



O formato da equação do modelo é descrito pela **Equação 31**.

$$Z = z_0 + oX + qY \quad (31)$$

em que:

Z é a translação volumétrica (m<sup>3</sup>/kmol);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 28** demonstra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 22**.

**Tabela 28-** Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo *Plane* obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetros	Valor	$\varphi$	Limite Inferior	Limite Superior
<b>z<sub>0</sub></b>	0,0553	0,01006	0,0387513	0,0718487
<b>o</b>	-2,77E-04	2,47E-05	-0,000317904	-0,000236704
<b>q</b>	-1,02E-03	2,06E-05	-0,00105382	-0,00098618

Todos os parâmetros desse modelo são significativos, tendo em vista que as suas respectivas faixas definidas pelos limites inferiores e superiores não incluem o valor zero (SCHWAAB e PINTO, 2007), semelhante ao ocorrido na abordagem empírica.

A **Tabela 29** mostra os valores das correlações paramétricas para o modelo *Plane*.

**Tabela 29-** Valores das correlações paramétricas para o modelo *Plane 2D* obtidos a partir da abordagem empírico-teórica.

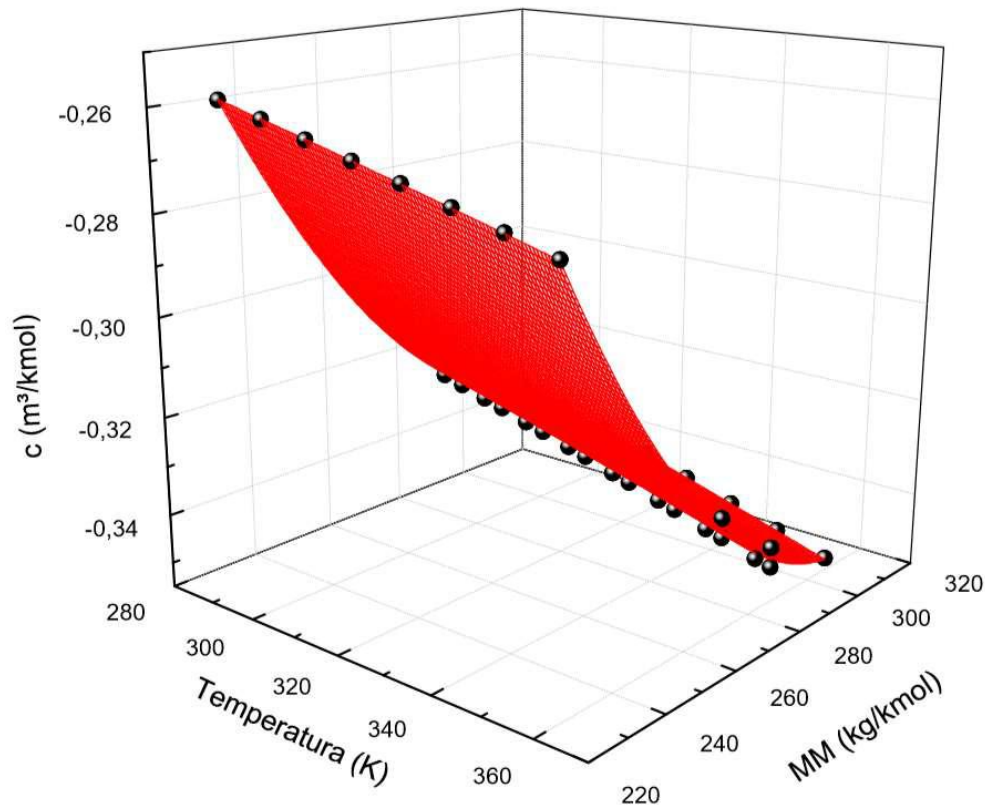
	<b>z<sub>0</sub></b>	<b>o</b>	<b>q</b>
<b>z<sub>0</sub></b>	1	-0,80879	-0,58536
<b>o</b>	-0,80879	1	8,51E-05
<b>q</b>	-0,58536	8,51E-05	1

Como já ocorrido na outra abordagem, os parâmetros do modelo *Plane* possuem baixa correlação entre si.

#### 4.2.3. *Poly 2D*

O gráfico gerado para o modelo está demonstrado na **Figura 15**.

**Figura 15-** Gráfico do modelo *Poly 2D* obtido a partir da abordagem empírico-teórica.



O formato da equação do modelo é descrito pela **Equação 32**.

$$Z = z_0 + oX + qY + rX^2 + sY^2 + uXY \quad (32)$$

em que:

Z é a translação volumétrica (m³/kmol);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 30** demonstra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 22**.

**Tabela 30-** Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo *Poly 2D* obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetros	Valor	$\phi$	Limite Inferior	Limite Superior
<b>z<sub>0</sub></b>	0,67144	0,03838	0,6083049	0,7345751
<b>o</b>	5,16E-05	1,90E-04	-0,000261444	0,000364604
<b>q</b>	-0,00617	1,30E-04	-0,00638434	-0,00595566
<b>r</b>	-2,46E-07	2,73E-07	-6,94835E-07	2,03539E-07
<b>s</b>	1,01E-05	2,11E-07	9,71796E-06	1,04136E-05
<b>u</b>	-5,89E-07	1,99E-07	-9,15345E-07	-2,62131E-07

Existem dois parâmetros não significativos nesse modelo:  $o$  e  $r$ , pois suas respectivas faixas delimitadas pelos limites inferiores e superiores incluem o valor zero (SCHWAAB e PINTO, 2007). O parâmetro  $u$ , para esta abordagem, se mostrou significativo, indicando que a interação entre a massa molar média e a temperatura não pode ser negligenciada.

A **Tabela 31** mostra os valores das correlações paramétricas para o modelo *Poly 2D*.

**Tabela 31-** Valores das correlações paramétricas para o modelo *Poly 2D* obtidos a partir da abordagem empírico-teórica.

	<b>z<sub>0</sub></b>	<b>o</b>	<b>q</b>	<b>r</b>	<b>s</b>	<b>u</b>
<b>z<sub>0</sub></b>	1	-0,88518	-0,59105	0,77229	0,39941	0,49047
<b>o</b>	-0,88518	1	0,14941	-0,95314	6,02E-06	-0,30116
<b>q</b>	-0,59105	0,14941	1	-1,86E-05	-0,86754	-0,49614
<b>r</b>	0,77229	-0,95314	-1,86E-05	1	-1,59E-05	6,91E-05
<b>s</b>	0,39941	6,02E-06	-0,86754	-1,59E-05	1	2,24E-05
<b>u</b>	0,49047	-0,30116	-0,49614	6,91E-05	2,24E-05	1

É possível observar alta correlação entre os parâmetros  $o$  e  $r$ , visto que seus valores de correlação paramétrica são maiores que 0,9, em módulo (SCHWAAB e PINTO, 2007). Conforme discutido anteriormente, remover um parâmetro de primeira ordem causa um impacto maior ao modelo que a remoção de um

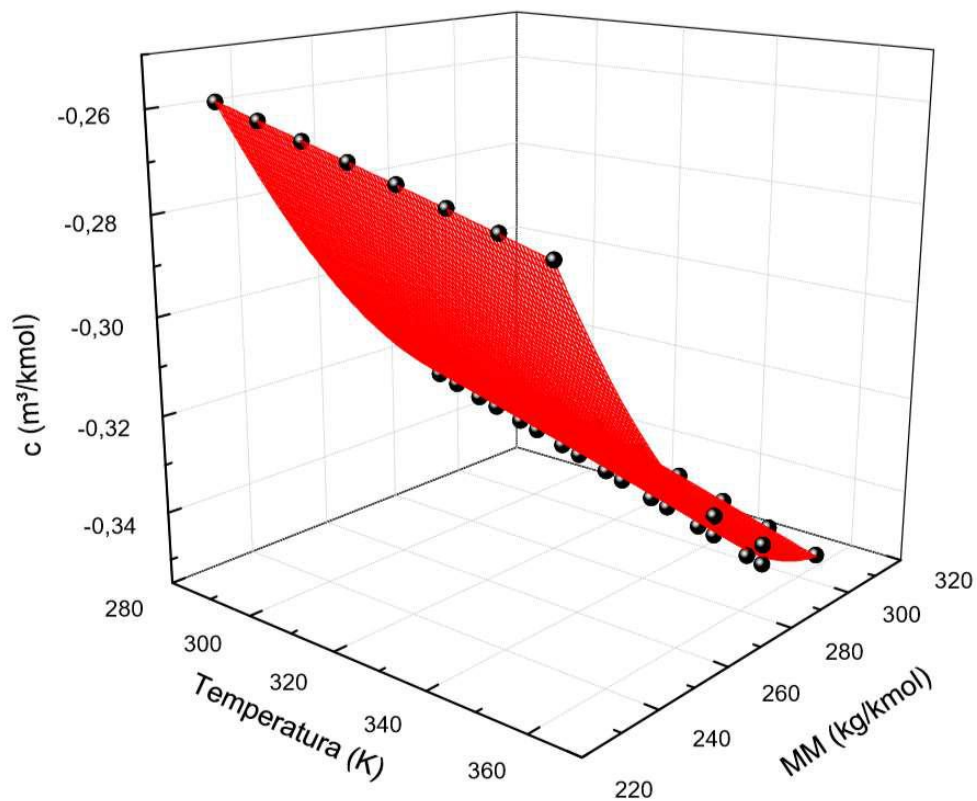


parâmetro de segunda ordem, logo o parâmetro  $r$  é o mais indicado para ser removido.

#### 4.2.3.1. Poly 2D ajustada

Programou-se no software OriginPro® 8 a função *Poly 2D* sem o parâmetro  $r$ , chamando-a de “Poly 2D ajustada” e refez-se a regressão não-linear. O gráfico desse modelo é demonstrado na **Figura 16**.

**Figura 16-** Gráfico do modelo Poly 2D ajustada obtido a partir da abordagem empírico-teórica.



O formato da equação do modelo é descrito pela **Equação 33**.

$$Z = z_0 + oX + qY + sY^2 + uXY \quad (33)$$

em que:

Z é a translação volumétrica (m<sup>3</sup>/kmol);

X é a temperatura (K);

Y é a massa molar média (kg/kmol).

A **Tabela 32** mostra os valores dos parâmetros e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ) calculados a partir da **Equação 22**.

**Tabela 32-** Valores dos parâmetros e desvio-padrão do modelo Poly 2D ajustada obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e seus limites inferiores e superiores no intervalo de confiança de 90% ( $u = 1,645$ ).

Parâmetro	Valor	Desvio-Padrão	Lim. Inferior	Lim. Superior
<b>z<sub>0</sub></b>	0,69855	0,02374	0,6594977	0,7376023
<b>o</b>	-1,12E-04	5,60E-05	-0,000204076	-1,9968E-05
<b>q</b>	-0,00617	1,30E-04	-0,006384163	-0,005955837
<b>s</b>	1,01E-05	2,11E-07	9,71825E-06	1,04134E-05
<b>u</b>	-5,89E-07	1,98E-07	-9,15073E-07	-2,62403E-07

É possível observar que após a remoção do parâmetro  $r$  todos os parâmetros restantes se mostraram significativos, tendo em vista que o valor zero não está incluído em nenhuma das faixas definidas pelos limites inferiores e superiores (SCHWAAB e PINTO, 2007), incluindo o parâmetro  $o$ , que no modelo *Poly 2D* havia se mostrado não significativo.

A **Tabela 33** mostra os valores as correlações paramétricas para o modelo Poly 2D ajustada.

**Tabela 33-** Valores das correlações paramétricas para o modelo Poly 2D ajustada obtidos a partir da abordagem empírico-teórica.

	<b>z<sub>0</sub></b>	<b>o</b>	<b>q</b>	<b>s</b>	<b>u</b>
<b>z<sub>0</sub></b>	1	-0,77568	-0,93038	0,62874	0,77198
<b>o</b>	-0,77568	1	0,49379	-3,01E-05	-0,99523
<b>q</b>	-0,93038	0,49379	1	-0,86754	-0,49614
<b>s</b>	0,62874	-3,01E-05	-0,86754	1	2,24E-05
<b>u</b>	0,77198	-0,99523	-0,49614	2,24E-05	1

É possível perceber alta correlação entre os parâmetros  $q$  e  $z_0$ , e  $o$  e  $u$ , pois suas respectivas correlações paramétricas possuem valor acima de 0,9, em módulo (SCHWAAB e PINTO, 2007). Conforme mencionado anteriormente, altas correlações paramétricas não podem ser evitadas sempre, pois podem ser intrínsecas ao modelo matemático (SCHWAAB e PINTO, 2007), por isso, decidiu-se pela sua manutenção.

#### 4.2.4. Avaliação da Qualidade do ajuste

A **Tabela 34** demonstra o resultado para o teste  $\chi^2$  para os modelos *Parabola 2D*, *Parabola 2D ajustada*, *Plane*, *Poly 2D* e *Poly 2D ajustada*.

**Tabela 34-** Valores de variância dos modelos obtidos a partir da abordagem empírico-teórica e limites superiores e inferiores do teste de qui-quadrado.

Modelo	$\phi^2$	$\frac{(N-1)S^2}{\chi_{max}^2}$	$\frac{(N-1)S^2}{\chi_{min}^2}$
<i>Parabola 2D</i>	8,68E-04	6,57E-04	1,09E-03
Parabola 2D ajustada	8,68E-04	6,63E-04	1,10E-03
<i>Plane</i>	8,27E-04	6,69E-04	1,11E-03
<i>Poly 2D</i>	8,69E-04	6,51E-04	1,08E-03
Poly 2D ajustada	8,69E-04	6,86E-04	1,14E-03

O teste qui-quadrado mostrou que todos os modelos obtiveram suas variâncias dentro dos limites, incluindo os modelos ajustados, demonstrando que a remoção dos parâmetros não significativos não afetou negativamente a sua variância.

A **Tabela 35** demonstra os valores de coeficientes de correlação para os modelos testados.

**Tabela 35-** Coeficientes de correlação para os modelos *Parabola 2D*, *Plane 2D* e *Poly 2D* obtidos a partir da abordagem empírico-teórica.

Modelo	$\rho^c$
<b><i>Parabola 2D</i></b>	0,99889
<b>Parabola 2D ajustada</b>	0,99889
<b><i>Plane</i></b>	0,97821
<b><i>Poly 2D</i></b>	0,99897
<b>Poly 2D ajustada</b>	0,99897

Nesta etapa, todos os modelos se mostraram ajustados frente aos valores experimentais, pois todos os valores de correlações foram acima de 0,9

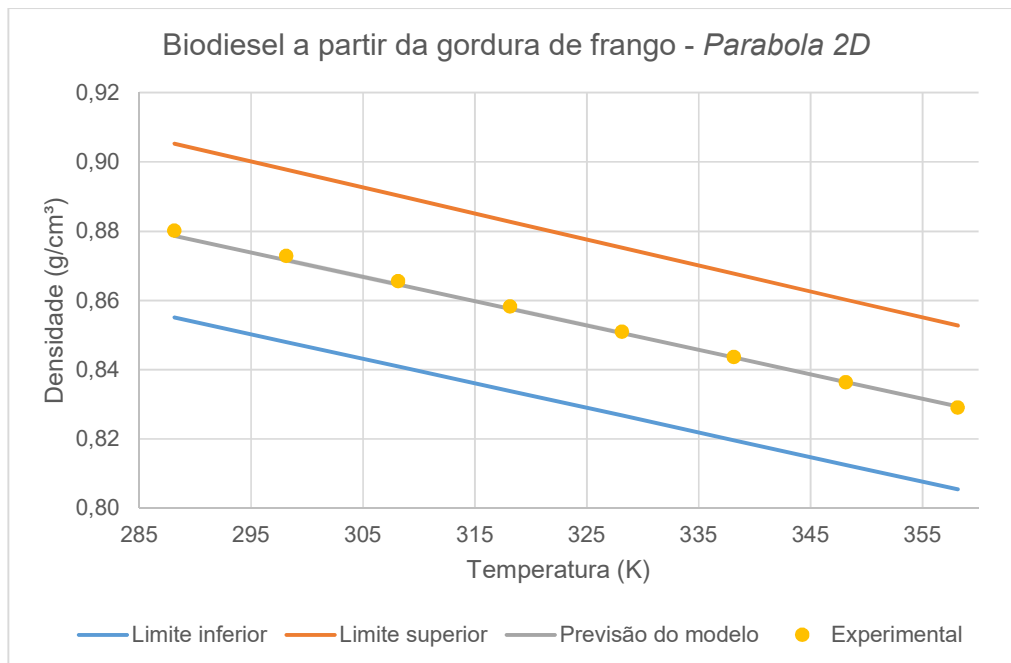
(SCHWAAB e PINTO, 2007). Os modelos ajustados obtiveram valores semelhantes aos de seus modelos de origem, demonstrando que a remoção dos parâmetro  $r$  não influenciou negativamente nesse quesito. O modelo *Plane* obteve o menor  $\rho^c$ , indicando uma menor aderência do modelo aos valores experimentais de densidade quando comparado aos demais.

#### 4.2.5. Definição do melhor modelo e avaliação da qualidade da previsão

As **Figuras 17 a 26** demonstram os resultados de densidade obtidos utilizando a equação de Peng-Robinson com o termo de translação volumétrica (**Equação 34**) utilizando os modelos *Parabola 2D*, *Parabola 2D* ajustada, *Plane*, *Poly 2D*, *Poly 2D* ajustadaa. Os intervalos de confiança foram calculados a partir da **Equação 28** para os biodiesel de gordura de frango e óleo de dendê.

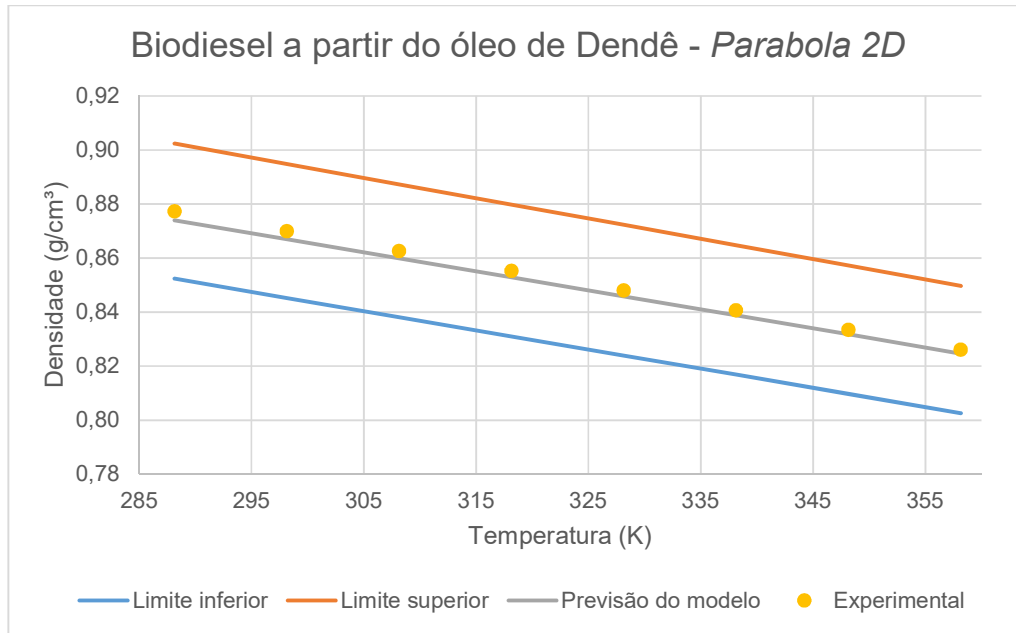
$$P = \frac{RT}{(V^{est} - c) - b} - \frac{a(T)}{((V^{est} - c) + \epsilon b)((V^{est} - c) + \sigma b)} \quad (34)$$

**Figura 17-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo de *Parabola 2D*.



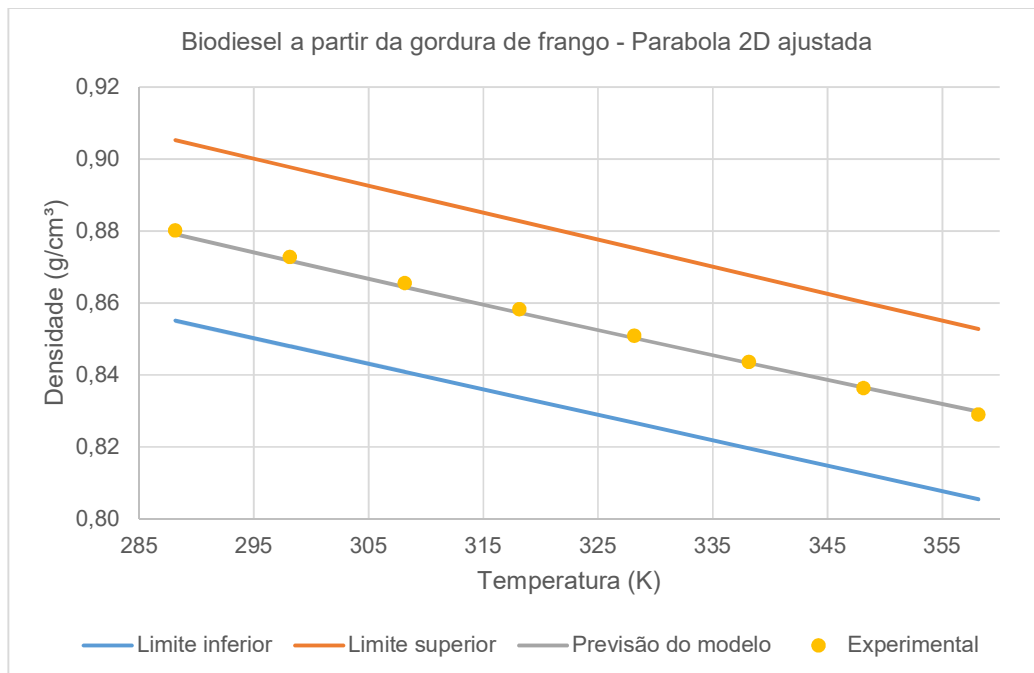
Fonte: Cavalcante (2010).

**Figura 18-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir da do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo de *Parabola 2D*.



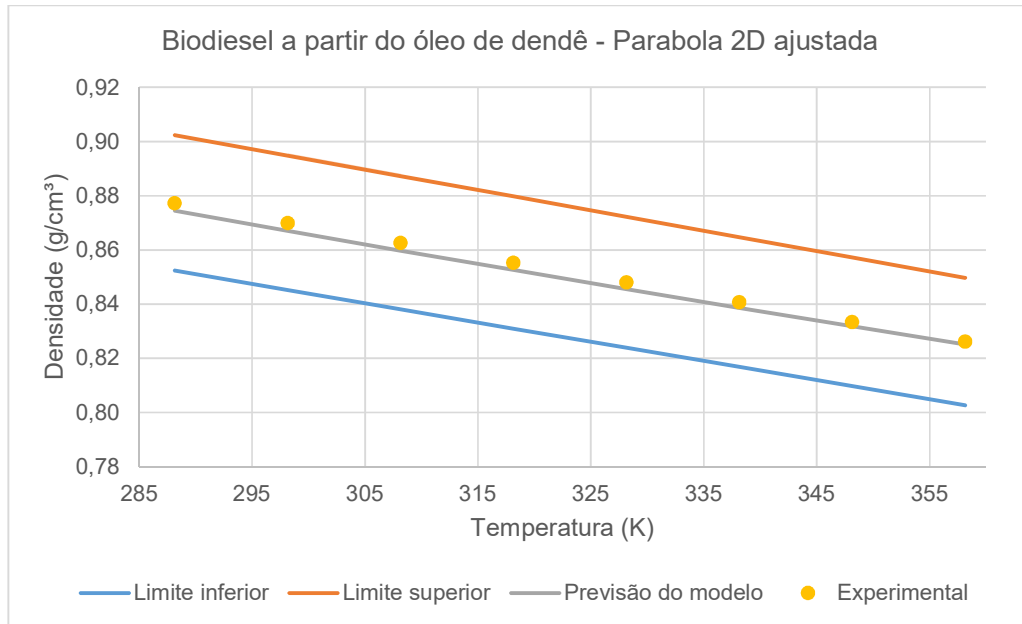
Fonte: Cavalcante (2010).

**Figura 19-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo de *Parabola 2D* ajustada.



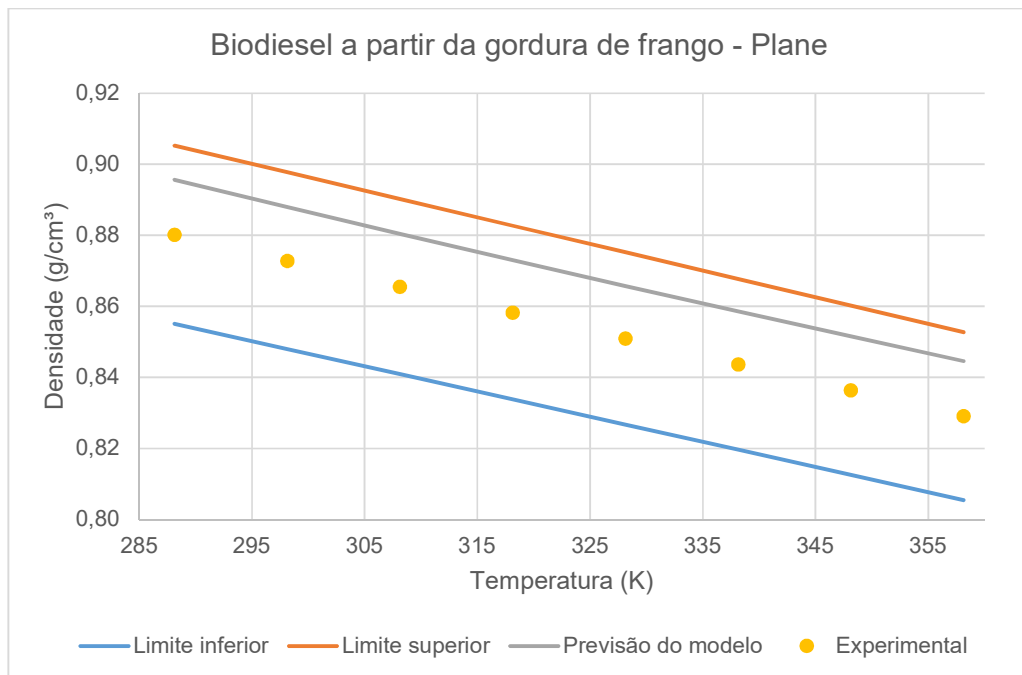
Fonte: Cavalcante (2010).

**Figura 20-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir da do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo de Parábola 2D ajustada.



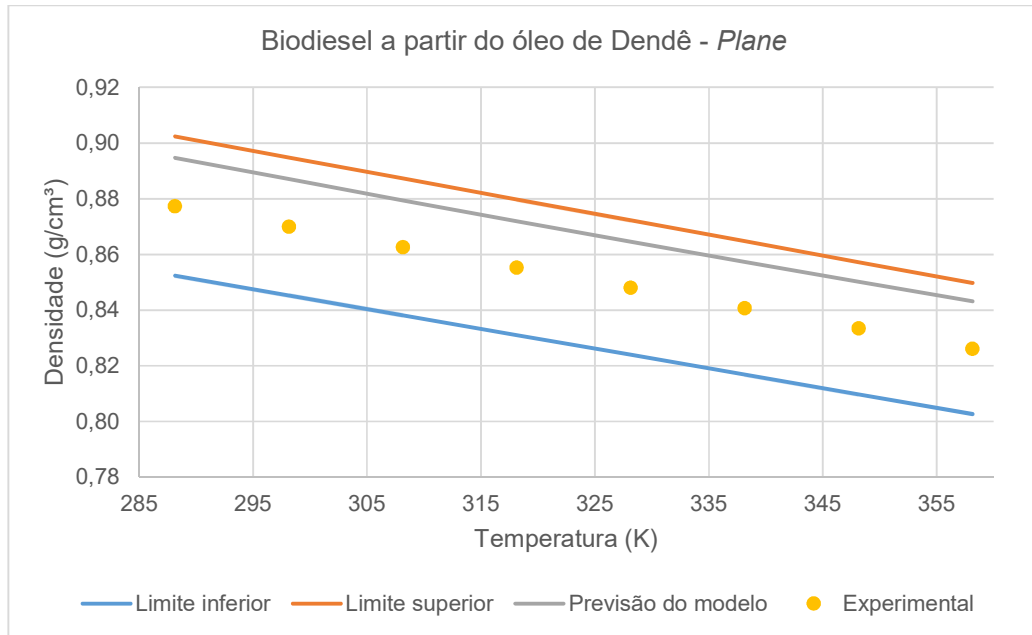
Fonte: Cavalcante (2010).

**Figura 21-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo *Plane*.



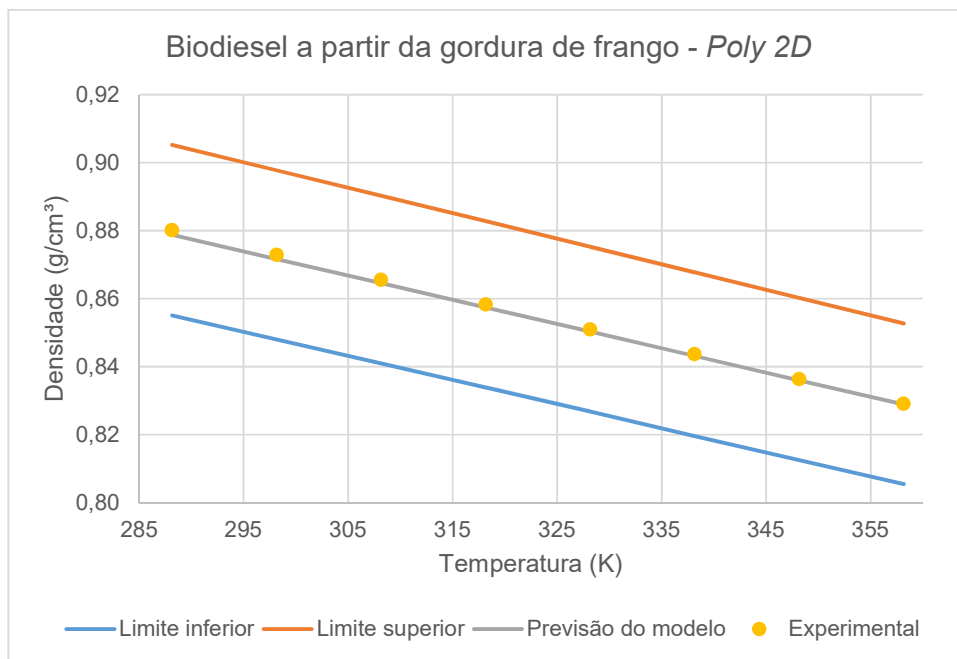
Fonte: Cavalcante (2010).

**Figura 22-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir da do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo *Plane*.



Fonte: Cavalcante (2010).

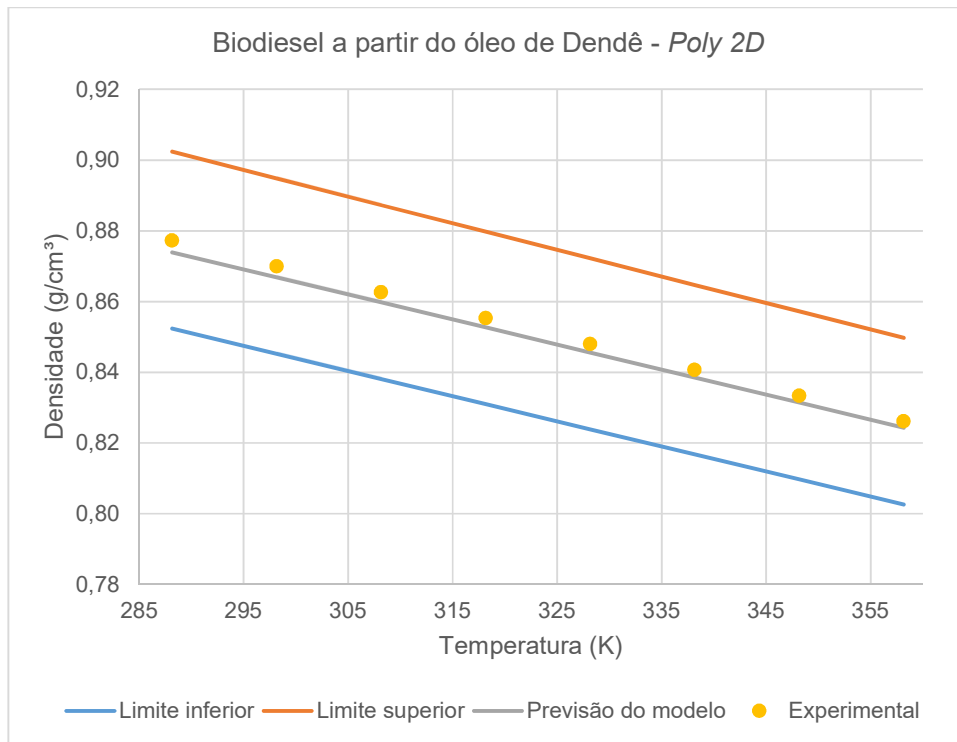
**Figura 23-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo *Poly 2D*.



Fonte: Cavalcante (2010).

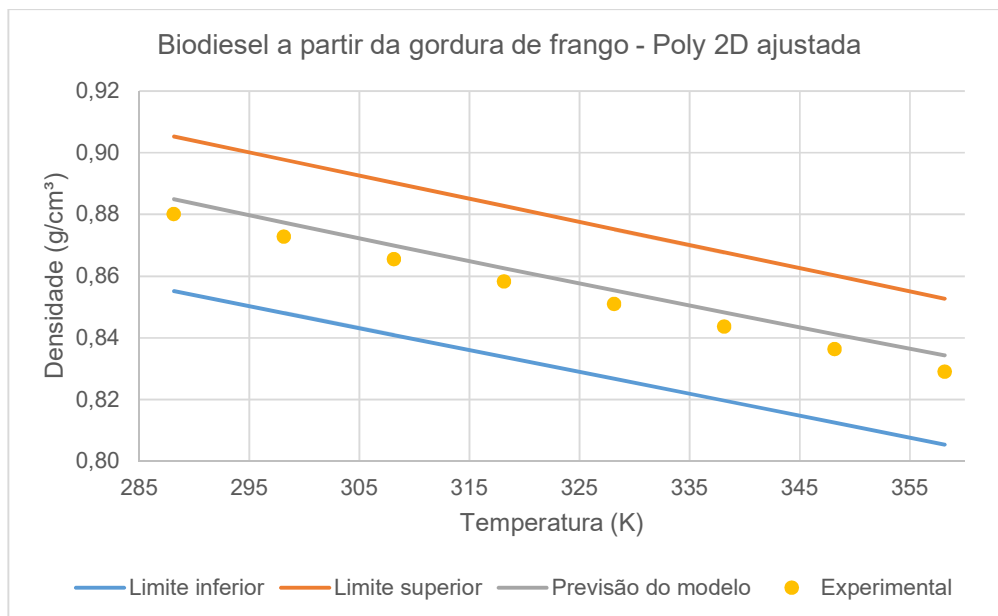


**Figura 24-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo *Poly 2D*.



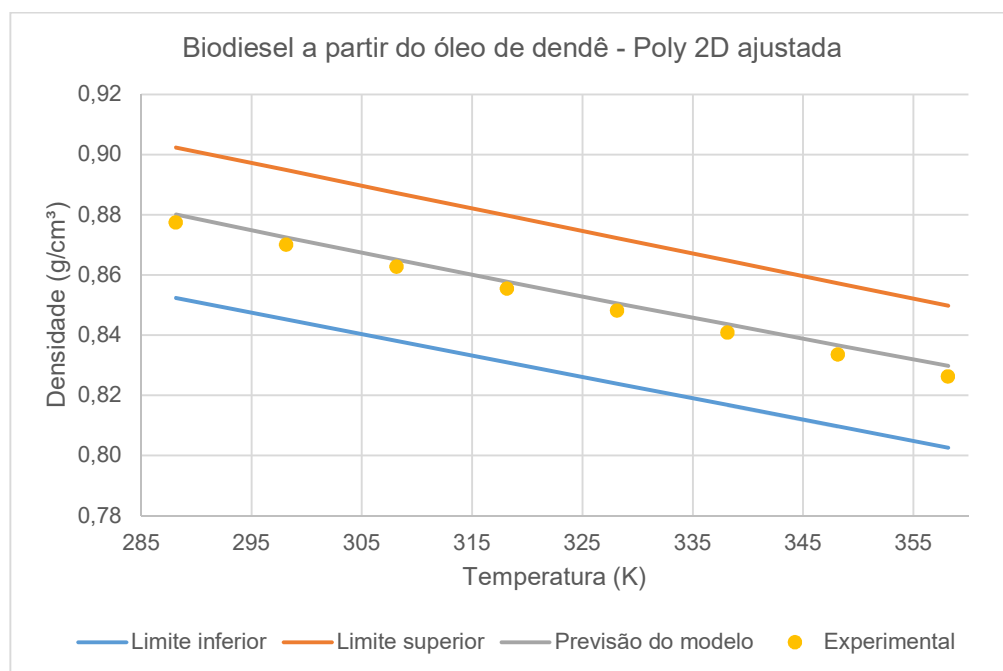
Fonte: Cavalcante (2010).

**Figura 25-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir da gordura de frango pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo *Poly 2D* ajustada.



Fonte: Cavalcante (2010).

**Figura 26-** Resultados obtidos para o biodiesel a partir do óleo de dendê pela abordagem empírico-teórica utilizando o modelo Poly 2D ajustada.



Fonte: Cavalcante (2010).

Todos os modelos tiveram suas previsões dentro dos limites de confiança, simbolizando que, todos os modelos são efetivos da previsão da densidade de biodiesel. Tendo isso em vista, e que a correção entre os valores obtidos a partir do modelo e os valores experimentais não pode ser decisivo na escolha, definiu-se o modelo Poly 2D ajustada como melhor modelo pois todos os seus parâmetros se mostraram significativos.

Para a comparação com dados de outros autores buscou-se na literatura dados experimentais de densidade de biodiesel que possuíssem a composição de ésteres. Isso foi necessário para que se pudesse calcular os parâmetros termodinâmicos.

As **Tabelas 36, 37 e 38** demonstram a comparação entre os valores de densidade previstos pelo modelo Poly 2D ajustada e os valores experimentais de biodiesel produzidos a partir de óleo de canola para temperaturas de 293 K a 333 K a pressões de 100, 10000 e 45000 kPa (Pratas *et al.*, 2011b). Os valores dos limites foram calculados com a **Equação 28**.

**Tabela 36-** Comparação entre os valores de densidade previstos pelo modelo Poly 2D ajustada utilizando a abordagem empírico-teórica e valores experimentais para os biodiesel produzidos a partir do óleo de canola a 100 kPa.

<b>T (K)</b>	<b>d<sup>exp</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>d<sup>est</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Limite inferior</b>	<b>Limite superior</b>	<b>Erro %</b>
<b>293,15</b>	0,8776	0,8872	0,8525	0,9026	1,09
<b>303,15</b>	0,8703	0,8796	0,8454	0,8951	1,07
<b>313,15</b>	0,8629	0,8721	0,8383	0,8874	1,07
<b>323,15</b>	0,8556	0,8648	0,8312	0,8799	1,07
<b>333,15</b>	0,8482	0,8576	0,8240	0,8723	1,10

Fonte: Pratas *et al.* (2011b).

**Tabela 37-** Comparação entre os valores de densidade previstos pelo modelo Poly 2D ajustada utilizando a abordagem empírico-teórica e valores experimentais para os biodiesel produzidos a partir do óleo de canola a 10000 kPa.

<b>T (K)</b>	<b>d<sup>exp</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>d<sup>est</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Limite inferior</b>	<b>Limite superior</b>	<b>Erro %</b>
<b>293,15</b>	0,8833	0,8872	0,8581	0,9084	0,44
<b>303,15</b>	0,8762	0,8796	0,8512	0,9011	0,39
<b>313,15</b>	0,8692	0,8721	0,8444	0,8939	0,34
<b>323,15</b>	0,8621	0,8648	0,8375	0,8866	0,31
<b>333,15</b>	0,855	0,8576	0,8306	0,8793	0,30

Fonte: Pratas *et al.* (2011b).

**Tabela 38-** Comparação entre os valores de densidade previstos pelo modelo Poly 2D ajustada utilizando a abordagem empírico-teórica e valores experimentais para os biodiesel produzidos a partir do óleo de canola a 45000 kPa.

<b>T (K)</b>	<b>d<sup>exp</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>d<sup>est</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Limite inferior</b>	<b>Limite superior</b>	<b>Erro %</b>
<b>293,15</b>	0,9011	0,8872	0,8754	0,9267	1,54
<b>303,15</b>	0,8948	0,8796	0,8692	0,9203	1,70
<b>313,15</b>	0,8885	0,8721	0,8631	0,9138	1,84
<b>323,15</b>	0,8821	0,8648	0,8569	0,9072	1,96
<b>333,15</b>	0,8757	0,8576	0,8507	0,9006	2,07

Fonte: Pratas *et al.* (2011b).

Foi possível observar que os erros foram na ordem de grandeza da abordagem empírica, sendo também relativamente baixos frente aos menores erros dos trabalhos encontrados durante a revisão bibliográfica. Pode-se observar que os menores erros foram obtidos para a pressão de 10000 kPa, enquanto que os maiores erros foram obtidos para a maior pressão (45000 kPa).

## 5. Conclusões

A partir dos dados experimentais de densidade obtidos por Cavalcante (2010), foi possível ajustar dados experimentais e pseudo-experimentais para prever a densidade de biodiesel a partir de sua composição e temperatura utilizando duas abordagens: uma empírica e uma empírico-teórica utilizando valores de translação volumétrica obtidos a partir do cálculo do volume molar pela equação de PR.

Para ambas as abordagens, os modelos gerados a partir do *software* OriginPro® 8 foram testados quanto a qualidade dos parâmetros, gerando-se outros modelos com a exclusão dos parâmetros não significativos, em que pode-se verificar que, na maioria dos casos, essa remoção afetou positivamente o modelo.

Para a abordagem empírica, todos os modelos testados quanto a qualidade do ajuste foram aprovados, exceto o modelo *Plane* que foi reprovado no teste de qui-quadrado além de ter a menor correlação entre os valores experimentais e calculados pelo próprio modelo. Para a abordagem empírico-teórica, todos os modelos obtiveram sucesso nos testes supracitados.

O melhor modelo obtido para abordagem empírica foi o Parábola 2D ajustada. Esse modelo pôde ser validado comparando-se com dados experimentais de densidade do trabalho de Cavalcante (2010) de biodiesel que não foram utilizados na construção do modelo e de dados encontrados na literatura, obtendo um erro máximo de 1,48% para o biodiesel de óleo de milho.

Estatisticamente, todos os modelos obtidos para a abordagem empírico-teórica foram válidos, mas levando-se em consideração a significância dos parâmetros, definiu-se como melhor modelo obtido o Poly 2D ajustada. O modelo também foi validado frente aos dados de biodiesel de Cavalcante (2010) que não foram utilizados na construção do modelo e também frente aos dados experimentais de Pratas *et al.* (2011), em que pode-se verificar que o modelo obteve seus maiores erros % para as maiores pressões (45000 kPa).

O presente trabalho demonstrou que o cálculo de densidade poderia ser facilmente integrado a cálculos termodinâmicos de outra natureza e, como sugestão de trabalhos futuros, pode-se repetir o procedimento para o cálculo de outras propriedades derivativas, como capacidade térmica e viscosidade.

## 6. Referências

Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP N°45 de 25 de agosto de 2014 (DOU de 26/08/2014). Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 12 de dezembro de 2019.

Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis – ANP. PERFIL NACIONAL DE MATÉRIAS-PRIMAS CONSUMIDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL 2019 conforme Resolução ANP n° 729/2018 e Resolução ANP n° 734/2018. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 12 de dezembro de 2019.

ANAND K, RANJAN A, MEHTA PS. **Predicting the density of straight and processed vegetable oils from fatty acid composition.** Energy Fuels 2010, 24:3262–6.

BALABIN RM, LOMAKINA EI, SAFIEVA RZ. **Neural network (ANN) approach to biodiesel analysis: analysis of biodiesel density, kinematic viscosity, methanol and water contents using near infrared (NIR) spectroscopy.** Fuel 2011, 90:2007–15.

BAHADUR, N. P., BOOCOCK, D. G. B., KONAR, S. K. **Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties.** Energy & Fuels 1995, v. 9, p. 248-256, 1995.

BAROUTIAN, S., AROUA, M. K., RAMAN, A. A. A., SULAIMAN, N. M. N. **Density of Palm Oil-Based Methyl Ester.** J. Chem. Eng. Data, v. 53, p. 877–880, 2008a

BAROUTIAN, S., AROUA, M. K., RAMAN, A. A. A., SULAIMAN, N. M. N. **Estimation of Vegetable Oil-Based Ethyl Esters Biodiesel Densities Using Artificial Neural Networks.** Journal of Applied Sciences, v. 8, n.17, p. 3005-3011, 2008b.

BENJUMEA, P., AGUDELO, J., & AGUDELO, A. **Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends.** *Fuel* 2008, 87(10-11), 2069–2075.

CECILIA C. RICACZESKI, DIANE ZANCANARO, ADRIANE ALZANI, EDILSON DA SILVA FERREIRA. **BIODIESEL, UM COMBUSTÍVEL EM EXPANSÃO.** *Synergismus scyentifica UTFPR* 2006, 1-778.

DA CUNHA, M. E., KRAUSE, L. C., MORAES, M. S. A., FACCINI, C. S., JACQUES, R. A., ALMEIDA, S. R., RODRIGUES, M. R. A., CARAMÃO, E. B. **Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale.** *Fuel Processing Technology* 2009, 90(4), 570–575.

DE SANT'ANA, H. B., UNGERER, P., & DE HEMPTINNE, J. C. **Evaluation of an improved volume translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties.** *Fluid Phase Equilibria* 1999, 154(2), 193–204.

DOMINIQUE C, JEAN-LUC D, EDOUARD F. **Diesel fuels from biomass.** *Pure and Applied Chemistry* 2007, 79(11):2071–81.

FANGRUI M, MILFORD AH. **Biodiesel production: a review.** *Bioresource Technology* 1999, 70:1–15.

FERNANDES, D. M., SERQUEIRA, D. S., PORTELA, F. M., ASSUNÇÃO, R. M. N., MUNOZ, R. A. A., & TERRONES, M. G. H. **Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability.** *Fuel* 2012, 97, 658–661.

FREITAS SVD, PRATAS MJ, CERIANI R, LIMA AS, COUTINHO JAP. **Evaluation of predictive models for the viscosity of biodiesel.** *Energy Fuels* 2011, 25:352–8.

GÜLÜM, M., & BILGIN, A. **Density, flash point and heating value variations of corn oil biodiesel–diesel fuel blends**. Fuel Processing Technology 2015, 134, 456–464.

MACHADO, Y. L., ALBUQUERQUE, M. C. G., FIRMIANO, L. R., PARENTE JR, E. J. S., TORRES, A. E. B., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE JR, C. L. **Blends de Biodiesel Usando Diferentes Fontes de Biomassa**. 1º Congresso Brasileiro de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico Científicos, v. 2, p. 268-271, 2006.

MÁRCIO SCHWAAB, JOSÉ CARLOS PINTO. **Análise de Dados Experimentais - Volume I. Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ**. Editora E-papers 2007.

MATA, T. M., CARDOSO, N., ORNELAS, M., NEVES, S., & CAETANO, N. S. **Evaluation of Two Purification Methods of Biodiesel from Beef Tallow, Pork Lard, and Chicken Fat**. Energy & Fuels 2011, 25(10), 4756–4762.

MENG X, JIA M, WANG T. **Neural network prediction of biodiesel kinematic viscosity at 313 K**. Fuel 2014, 121:133–40.

MICHAEL S. **A review of the processes of biodiesel production**. MMG 445 Basic Biotechnology. eJournal 2008, 4:61–5.

NAKPONG, P., & WOOTHIKANOKKHAN, S. **High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in Thailand**. Renewable Energy 2010, 35(8), 1682–1687.

**National Center for Biotechnology Information (NCBI)**. Disponível em <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em 24/07/2019.

PANDEY, A.; LARROCHE, C.; RICKE, S. C.; DUSSAP, C.; GNANSOUNOU, E. **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes**. 1ª ed. Kidlington: Academic Press, 2011.



OLIVEIRA, M. B., FREITAS, S. V. D., LLOVELL, F., VEGA, L. F., & COUTINHO, J. A. P. **Development of simple and transferable molecular models for biodiesel production with the soft-SAFT equation of state.** Chemical Engineering Research and Design 2014, 92(12), 2898–2911.

**OriginPro®8** disponível em <http://www.OriginLab.com>. Acesso em 24/07/2019.

PETROBRAS. Óleo diesel. Disponível em: <http://www.br.com.br/pc/produtos-eservicos/para-seu-veiculo/oleo-diesel/>. Acesso em: 11 de dezembro de 2019.

PELLEGRINI, L. A., MOIOLI, S., GAMBA, S., & CERAGIOLI, P. **Prediction of volumetric properties of fluids for oil and gas applications.** Fluid Phase Equilibria 2012, 317, 52–58.

PILOTO-RODRÍGUEZ R, SÁNCHEZ-BORROTO Y, LAPUERTA M, GOYOS-PÉREZ L, VERHELST S. **Prediction of the cetane number of biodiesel using artificial neural networks and multiple linear regression.** Energy Convers Manage 2013, 65:255–61.

POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids.** 5ª Edição. McGraw-Hill, New York, 2004

PRATAS MJ, FREITAS SVD, OLIVEIRA MB, MONTEIRO SC, LIMA AS, COUTINHO JAP. **Biodiesel density: experimental measurements and prediction models.** Energy Fuels 2011a, 25:333–40.

PRATAS, M. J., OLIVEIRA, M. B., PASTORIZA-GALLEGO, M. J., QUEIMADA, A. J., PIÑEIRO, M. M., & COUTINHO, J. A. P. **High-Pressure Biodiesel Density: Experimental Measurements, Correlation, and Cubic-Plus-Association Equation of State (CPA EoS) Modeling.** Energy & Fuels 2011b, 25(8), 3806–3814.

RAMÍREZ-VERDUZCO LF. **Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: empirical models.** *Renew Sustain Energy Rev* 2013, 19: 652–65.

RAMÍREZ-VERDUZCO LF, RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ J, JARAMILLO-JACOB A. **Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition.** *Fuel* 2012, 91:102–11.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., SHERWOOD, T.K. **The Properties of Gases and Liquids.** 4ª Edição. McGraw-Hill, New York, 1987

ROCABRUNO-VALDÉS, C. I., RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F., & HERNÁNDEZ, J. A. **Artificial neural network models to predict density, dynamic viscosity, and cetane number of biodiesel.** *Fuel* 2015, 147, 9–17.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica de Engenharia Química.** 7ª Edição. LTC, Rio de Janeiro, 2007.

VALDERRAMA, J. O., & ALFARO, M. **Liquid Volumes from Generalized Cubic Equations of State: Take It with Care.** *Oil & Gas Science and Technology* 2000, 55(5), 523–531.

VENY, H., BAROUTIAN, S., AROUA, M. K. HASAN, M., RAMAN, A. A., SULAIMAN, N. M. N. **Density of Jatropha curcas Seed Oil and its Methyl Esters: Measurement and Estimations.** *Int J Thermophys*, v. 30, p. 529–541, 2009.

YOUNG, A. F., PESSOA, F. L. P., & AHÓN, V. R. R. **Comparison of volume translation and co-volume functions applied in the Peng-Robinson EoS for volumetric corrections.** *Fluid Phase Equilibria* 2017, 435, 73–87.

YPMA, T. J. **Historical Development of the Newton–Raphson Method.** *SIAM Review* 1995, 37, 531–551.

## 7. ANEXOS

ANEXO A- Dados experimentais de densidade dos biodiesel da dissertação de mestrado de Cavalcante (2010).

Tabela A.1- Dados experimentais do biodiesel de mamona metílico.

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio-padrão	
T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>15,00</b>	0,92494	15,03	0,92491	15,01	0,92496	<b>15,01</b>	<b>0,92494</b>	0,02	0,00003
<b>20,00</b>	0,92132	20,01	0,92129	20,00	0,92134	<b>20,00</b>	<b>0,92132</b>	0,01	0,00003
<b>25,03</b>	0,91766	24,98	0,91769	25,00	0,9177	<b>25,00</b>	<b>0,91768</b>	0,03	0,00002
<b>30,01</b>	0,91403	29,97	0,91405	30,00	0,91405	<b>29,99</b>	<b>0,91404</b>	0,02	0,00001
<b>35,03</b>	0,91036	35,03	0,91036	35,00	0,9104	<b>35,02</b>	<b>0,91037</b>	0,02	0,00002
<b>40,02</b>	0,90670	40,03	0,90669	40,00	0,90673	<b>40,02</b>	<b>0,90671</b>	0,02	0,00002
<b>45,00</b>	0,90304	45,01	0,90303	45,00	0,90306	<b>45,00</b>	<b>0,90304</b>	0,01	0,00002
<b>50,01</b>	0,89935	50,00	0,89935	50,00	0,89937	<b>50,00</b>	<b>0,89936</b>	0,01	0,00001
<b>55,00</b>	0,89566	55,00	0,89566	55,00	0,89568	<b>55,00</b>	<b>0,89567</b>	0,00	0,00001
<b>60,00</b>	0,89197	60,00	0,89196	60,00	0,89199	<b>60,00</b>	<b>0,89197</b>	0,00	0,00002
<b>64,98</b>	0,88827	65,01	0,88824	65,00	0,88828	<b>65,00</b>	<b>0,88826</b>	0,02	0,00002
<b>69,98</b>	0,88456	70,02	0,88453	70,00	0,88457	<b>70,00</b>	<b>0,88455</b>	0,02	0,00002
<b>75,03</b>	0,88081	75,03	0,8808	75,00	0,88086	<b>75,02</b>	<b>0,88082</b>	0,02	0,00003
<b>80,02</b>	0,87709	80,02	0,87708	80,00	0,87714	<b>80,01</b>	<b>0,87710</b>	0,01	0,00003
<b>85,02</b>	0,87336	85,02	0,87335	85,00	0,87341	<b>85,01</b>	<b>0,87337</b>	0,01	0,00003
<b>90,00</b>	0,86964	89,98	0,86965	90,00	0,86968	<b>89,99</b>	<b>0,86966</b>	0,01	0,00002

Tabela A.2- Dados experimentais do biodiesel de dendê metílico.

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio-padrão	
T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>15,03</b>	0,87733	15,00	0,87738	15,02	0,87733	<b>15,02</b>	<b>0,87735</b>	0,02	0,00003
<b>20,00</b>	0,87368	20,03	0,87367	20,01	0,87366	<b>20,01</b>	<b>0,87367</b>	0,02	0,00001
<b>25,00</b>	0,87001	25,00	0,87001	25,03	0,86998	<b>25,01</b>	<b>0,87000</b>	0,02	0,00002
<b>30,00</b>	0,86635	30,02	0,86634	30,03	0,86633	<b>30,02</b>	<b>0,86634</b>	0,02	0,00001
<b>35,01</b>	0,86269	35,01	0,86269	35,03	0,86267	<b>35,02</b>	<b>0,86268</b>	0,01	0,00001
<b>40,01</b>	0,85904	40,00	0,85904	40,00	0,85903	<b>40,00</b>	<b>0,85904</b>	0,01	0,00001
<b>45,00</b>	0,85539	45,00	0,85538	45,03	0,85536	<b>45,01</b>	<b>0,85538</b>	0,02	0,00002
<b>50,00</b>	0,85174	50,01	0,85173	50,00	0,85173	<b>50,00</b>	<b>0,85173</b>	0,01	0,00001
<b>55,01</b>	0,84809	55,01	0,84808	55,00	0,84809	<b>55,01</b>	<b>0,84809</b>	0,01	0,00001
<b>60,01</b>	0,84444	60,00	0,84443	60,03	0,84442	<b>60,01</b>	<b>0,84443</b>	0,02	0,00001
<b>65,00</b>	0,8408	65,03	0,84076	65,00	0,84079	<b>65,01</b>	<b>0,84078</b>	0,02	0,00002

<b>70,03</b>	0,83713	70,00	0,83713	70,01	0,83713	<b>70,01</b>	<b>0,83713</b>	0,02	0,00000
<b>74,98</b>	0,83352	75,00	0,83348	75,02	0,83348	<b>75,00</b>	<b>0,83349</b>	0,02	0,00002
<b>80,01</b>	0,82984	80,01	0,82982	80,00	0,82984	<b>80,01</b>	<b>0,82983</b>	0,01	0,00001
<b>85,00</b>	0,8262	85,01	0,82616	84,99	0,82619	<b>85,00</b>	<b>0,82618</b>	0,01	0,00002
<b>90,00</b>	0,82254	89,98	0,82252	89,98	0,82254	<b>89,99</b>	<b>0,82253</b>	0,01	0,00001

Tabela A.3- Dados experimentais do biodiesel de sebo bovino metílico.

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio-padrão	
T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>15,00</b>	0,87391	15,00	0,8739	15,00	0,87395	<b>15,00</b>	<b>0,87392</b>	0,00	0,00003
<b>20,00</b>	0,87022	20,00	0,87024	20,00	0,87027	<b>20,00</b>	<b>0,87024</b>	0,00	0,00002
<b>25,01</b>	0,86656	25,00	0,86657	25,03	0,8666	<b>25,01</b>	<b>0,86658</b>	0,02	0,00002
<b>30,03</b>	0,86289	30,04	0,86289	30,00	0,86296	<b>30,02</b>	<b>0,86291</b>	0,02	0,00004
<b>35,01</b>	0,85924	35,00	0,85926	35,03	0,85928	<b>35,01</b>	<b>0,85926</b>	0,02	0,00002
<b>40,01</b>	0,85560	40,00	0,85561	40,00	0,85565	<b>40,00</b>	<b>0,85562</b>	0,01	0,00002
<b>45,00</b>	0,85195	44,99	0,85197	45,00	0,85201	<b>45,00</b>	<b>0,85198</b>	0,01	0,00003
<b>50,00</b>	0,84831	50,00	0,84832	50,03	0,84834	<b>50,01</b>	<b>0,84832</b>	0,02	0,00001
<b>55,04</b>	0,84464	55,00	0,84468	55,02	0,84471	<b>55,02</b>	<b>0,84468</b>	0,02	0,00003
<b>60,00</b>	0,84104	60,01	0,84103	60,00	0,84108	<b>60,00</b>	<b>0,84105</b>	0,01	0,00003
<b>65,01</b>	0,83737	65,00	0,83739	65,01	0,83743	<b>65,01</b>	<b>0,8374</b>	0,01	0,00003
<b>70,00</b>	0,83373	70,00	0,83375	70,02	0,83378	<b>70,01</b>	<b>0,83375</b>	0,01	0,00002
<b>75,00</b>	0,83009	74,99	0,83011	75,00	0,83014	<b>75,00</b>	<b>0,83011</b>	0,01	0,00002
<b>80,00</b>	0,82644	80,00	0,82645	80,00	0,82649	<b>80,00</b>	<b>0,82646</b>	0,00	0,00002
<b>85,00</b>	0,82279	85,00	0,8228	85,00	0,82284	<b>85,00</b>	<b>0,82281</b>	0,00	0,00002
<b>90,00</b>	0,81913	90,00	0,81914	90,00	0,81918	<b>90,00</b>	<b>0,81915</b>	0,00	0,00002

Tabela A.4- Dados experimentais do biodiesel de algodão metílico.

Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Média		Desvio-padrão	
T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>15,00</b>	0,89048	15,00	0,89054	15,01	0,89055	<b>15,00</b>	<b>0,89052</b>	0,01	0,00003
<b>20,00</b>	0,88681	20,02	0,88686	20,01	0,88690	<b>20,01</b>	<b>0,88686</b>	0,01	0,00004
<b>25,00</b>	0,88316	25,03	0,88320	25,03	0,88323	<b>25,02</b>	<b>0,88320</b>	0,02	0,00003
<b>30,00</b>	0,8795	30,00	0,87956	30,00	0,87960	<b>30,00</b>	<b>0,87955</b>	0,00	0,00004
<b>35,04</b>	0,87582	34,98	0,87592	35,00	0,87594	<b>35,01</b>	<b>0,87589</b>	0,03	0,00005
<b>40,00</b>	0,87219	40,00	0,87225	39,99	0,87230	<b>40,00</b>	<b>0,87225</b>	0,01	0,00005
<b>45,02</b>	0,86852	45,00	0,86860	44,98	0,86866	<b>45,00</b>	<b>0,86859</b>	0,02	0,00006
<b>50,01</b>	0,86488	50,04	0,86492	49,97	0,86501	<b>50,01</b>	<b>0,86494</b>	0,04	0,00006
<b>55,00</b>	0,86123	55,01	0,86129	54,98	0,86135	<b>55,00</b>	<b>0,86129</b>	0,02	0,00005
<b>60,00</b>	0,85757	60,00	0,85764	60,03	0,85767	<b>60,01</b>	<b>0,85763</b>	0,02	0,00004
<b>65,00</b>	0,85392	65,00	0,85399	65,01	0,85403	<b>65,00</b>	<b>0,85398</b>	0,01	0,00004

<b>70,03</b>	0,85025	69,98	0,85035	70,00	0,85038	<b>70,00</b>	<b>0,85033</b>	0,03	0,00005
<b>75,00</b>	0,84661	75,01	0,84668	75,01	0,84672	<b>75,01</b>	<b>0,84667</b>	0,01	0,00004
<b>80,02</b>	0,84294	80,02	0,84301	80,00	0,84306	<b>80,01</b>	<b>0,84300</b>	0,01	0,00005
<b>85,02</b>	0,83928	85,00	0,83936	85,03	0,83939	<b>85,02</b>	<b>0,83934</b>	0,02	0,00005
<b>89,97</b>	0,83565	89,99	0,83570	89,98	0,83576	<b>89,98</b>	<b>0,83570</b>	0,01	0,00005

Tabela A.5- Dados experimentais do biodiesel de soja metílico.

<b>Amostra 1</b>		<b>Amostra 2</b>		<b>Amostra 3</b>		<b>Média</b>		<b>Desvio-padrão</b>	
<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>15,00</b>	0,88055	14,97	0,88064	15,00	0,88057	<b>14,99</b>	<b>0,88059</b>	0,02	0,00004
<b>20,02</b>	0,87688	20,00	0,87695	20,00	0,87691	<b>20,01</b>	<b>0,87691</b>	0,01	0,00003
<b>24,99</b>	0,87326	25,01	0,87330	25,00	0,87324	<b>25,00</b>	<b>0,87327</b>	0,01	0,00003
<b>30,03</b>	0,86958	30,03	0,86964	30,02	0,86959	<b>30,03</b>	<b>0,86960</b>	0,01	0,00003
<b>35,00</b>	0,86595	35,00	0,86601	35,00	0,86596	<b>35,00</b>	<b>0,86597</b>	0,00	0,00003
<b>40,03</b>	0,86229	40,00	0,86237	40,00	0,86232	<b>40,01</b>	<b>0,86233</b>	0,02	0,00003
<b>45,00</b>	0,85867	45,00	0,85873	45,04	0,85866	<b>45,01</b>	<b>0,85869</b>	0,02	0,00004
<b>50,00</b>	0,85503	50,00	0,85510	50,02	0,85503	<b>50,01</b>	<b>0,85505</b>	0,01	0,00004
<b>55,00</b>	0,85140	55,02	0,85144	55,02	0,85139	<b>55,01</b>	<b>0,85141</b>	0,01	0,00003
<b>60,00</b>	0,84776	60,01	0,84782	60,00	0,84777	<b>60,00</b>	<b>0,84778</b>	0,01	0,00003
<b>65,00</b>	0,84413	65,01	0,84418	65,01	0,84414	<b>65,01</b>	<b>0,84415</b>	0,01	0,00002
<b>70,01</b>	0,84049	70,00	0,84055	70,00	0,84051	<b>70,00</b>	<b>0,84052</b>	0,01	0,00003
<b>75,00</b>	0,83686	75,00	0,83692	75,00	0,83687	<b>75,00</b>	<b>0,83688</b>	0,00	0,00003
<b>80,00</b>	0,83322	80,00	0,83328	80,03	0,83322	<b>80,01</b>	<b>0,83324</b>	0,02	0,00003
<b>85,04</b>	0,82955	85,00	0,82965	85,00	0,82960	<b>85,01</b>	<b>0,82960</b>	0,02	0,00004
<b>89,99</b>	0,82594	89,98	0,82602	89,98	0,82599	<b>89,98</b>	<b>0,82598</b>	0,01	0,00003

Tabela A.6- Dados experimentais do biodiesel de gordura de frango metílico.

<b>Amostra 1</b>		<b>Amostra 2</b>		<b>Amostra 3</b>		<b>Média</b>		<b>Desvio-padrão</b>	
<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>15,00</b>	0,88017	15,03	0,88017	15,01	0,88020	<b>15,01</b>	<b>0,88018</b>	0,02	0,00002
<b>20,00</b>	0,87651	20,02	0,87651	20,02	0,87656	<b>20,01</b>	<b>0,87653</b>	0,01	0,00003
<b>25,01</b>	0,87284	25,01	0,87286	25,03	0,87290	<b>25,02</b>	<b>0,87287</b>	0,01	0,00003
<b>30,01</b>	0,86919	30,01	0,86920	30,02	0,86925	<b>30,01</b>	<b>0,86800</b>	0,01	0,00003
<b>35,01</b>	0,86554	35,00	0,86556	35,03	0,86559	<b>35,01</b>	<b>0,86434</b>	0,02	0,00002
<b>40,03</b>	0,86187	39,98	0,86193	40,03	0,86194	<b>40,01</b>	<b>0,86070</b>	0,03	0,00003
<b>45,00</b>	0,85824	44,99	0,85828	45,03	0,85830	<b>45,01</b>	<b>0,85705</b>	0,02	0,00002
<b>50,03</b>	0,85457	50,00	0,85462	49,99	0,85468	<b>50,01</b>	<b>0,85341</b>	0,02	0,00005
<b>55,03</b>	0,85092	55,00	0,85098	54,97	0,85104	<b>55,00</b>	<b>0,84977</b>	0,03	0,00005
<b>60,02</b>	0,84729	59,99	0,84734	60,02	0,84737	<b>60,01</b>	<b>0,84612</b>	0,02	0,00003
<b>65,01</b>	0,84365	65,00	0,84369	65,00	0,84373	<b>65,00</b>	<b>0,84247</b>	0,01	0,00003

<b>70,03</b>	0,83999	69,99	0,84005	70,00	0,84007	<b>70,01</b>	<b>0,83882</b>	0,02	0,00003
<b>75,03</b>	0,83634	75,00	0,83639	75,02	0,83642	<b>75,02</b>	<b>0,83517</b>	0,02	0,00003
<b>80,00</b>	0,83271	80,00	0,83274	80,01	0,83278	<b>80,00</b>	<b>0,83153</b>	0,01	0,00003
<b>85,00</b>	0,82906	85,00	0,82908	85,00	0,82914	<b>85,00</b>	<b>0,82909</b>	0,00	0,00004
<b>89,98</b>	0,82542	89,97	0,82545	90,00	0,82547	<b>89,98</b>	<b>0,82545</b>	0,02	0,00002

Tabela A.7- Dados experimentais do biodiesel de coco metílico.

<b>Amostra 1</b>		<b>Amostra 2</b>		<b>Amostra 3</b>		<b>Média</b>		<b>Desvio-padrão</b>	
<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>T (°C)</b>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>15,01</b>	0,88159	14,99	0,88173	15,00	0,88164	<b>15,00</b>	<b>0,88165</b>	0,01	0,00007
<b>20,00</b>	0,87773	20,04	0,87782	20,02	0,87775	<b>20,02</b>	<b>0,87777</b>	0,02	0,00005
<b>25,03</b>	0,87383	25,03	0,87397	25,01	0,87390	<b>25,02</b>	<b>0,87390</b>	0,01	0,00007
<b>30,00</b>	0,86999	30,01	0,87011	30,02	0,87002	<b>30,01</b>	<b>0,87004</b>	0,01	0,00006
<b>35,03</b>	0,8661	35,00	0,86626	35,00	0,86617	<b>35,01</b>	<b>0,86618</b>	0,02	0,00008
<b>40,00</b>	0,86226	39,98	0,86242	40,03	0,86229	<b>40,00</b>	<b>0,86232</b>	0,03	0,00009
<b>45,00</b>	0,8584	45,00	0,85854	45,02	0,85844	<b>45,01</b>	<b>0,85846</b>	0,01	0,00007
<b>50,00</b>	0,85454	50,00	0,85468	50,03	0,85456	<b>50,01</b>	<b>0,85459</b>	0,02	0,00008
<b>55,04</b>	0,85065	55,00	0,85082	55,02	0,85071	<b>55,02</b>	<b>0,85073</b>	0,02	0,00009
<b>60,02</b>	0,84679	59,97	0,84698	60,01	0,84685	<b>60,00</b>	<b>0,84687</b>	0,03	0,0001
<b>65,00</b>	0,84294	65,03	0,84310	65,00	0,84299	<b>65,01</b>	<b>0,84301</b>	0,02	0,00008
<b>70,04</b>	0,83905	70,03	0,83924	70,00	0,83912	<b>70,02</b>	<b>0,83914</b>	0,02	0,0001
<b>75,01</b>	0,8352	75,02	0,83538	75,00	0,83525	<b>75,01</b>	<b>0,83528</b>	0,01	0,00009
<b>80,03</b>	0,83131	80,03	0,83151	80,02	0,83136	<b>80,03</b>	<b>0,83139</b>	0,01	0,0001
<b>85,02</b>	0,82742	85,03	0,82762	85,01	0,82748	<b>85,02</b>	<b>0,82751</b>	0,01	0,0001
<b>89,99</b>	0,82355	90,00	0,82375	89,98	0,82361	<b>89,99</b>	<b>0,82364</b>	0,01	0,0001