

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GABRIEL MERISIO KLAUCK

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DE SISTEMAS DE EQUILÍBRIO
ENTRE DIÓXIDO DE CARBONO, METANOL/ETANOL E GLICEROL EM
CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS A PARTIR DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

GABRIEL MERISIO KLAUCK

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DE SISTEMAS DE EQUILÍBRIO
ENTRE DIÓXIDO DE CARBONO, METANOL/ETANOL E GLICEROL EM
CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS A PARTIR DE REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS**

**Modeling and thermodynamic simulation of equilibrium systems between
carbon dioxide, methanol / ethanol and glycerol in supercritical conditions
from artificial neural networks**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientador: Claiton Zanini Brusamarello.

FRANCISCO BELTRÃO

2021

GABRIEL MERISIO KLAUCK

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DE SISTEMAS DE EQUILÍBRIO
ENTRE DIÓXIDO DE CARBONO, METANOL/ETANOL E GLICEROL EM
CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS A PARTIR DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 17 de maio de 2021

Claiton Zanini Brusamarello
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

André Zuber
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Maiquiel Schmidt de Oliveira
Mestrado em Engenharia Oceânica
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

FRANCISCO BELTRÃO

2021

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar a sessão pedindo desculpas antecipadas caso eu esqueça alguém, é impossível conseguir agradecer a todos que me ajudaram nessa etapa tão complexa e conturbada de minha vida com poucas palavras.

Primeiramente, quero agradecer ao Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello, inicialmente por todo o ensinamento técnico científico a mim passado e confiado, e posteriormente pela amizade, compreensão e auxílio nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais Dirceu e Márcia e avó Lurdes, por todos os momentos de incentivo durante todo o período de faculdade. Sem seu apoio, esse trabalho não teria sequer tido início.

À minha namorada e melhor amiga Lívina, por todo o amor e companheirismo durante a realização desse trabalho e em todos esses anos.

Aos meus amigos, tanto da faculdade quanto da vida, por todas as trocas de informações, momentos de discussões e infinitas chamadas que duraram muitas madrugadas, sem vocês nada disso seria possível.

E por fim, mas longe ser menos importante, obrigado a Associação Atlética X de Maio e a todos os seus participantes, sem vocês a faculdade não faria sentido nenhum, vocês foram uma grande família para mim durante esse tempo todo, e saibam que sempre estarei com vocês.

“Acho que esse é o melhor conselho de todos: pense constantemente sobre como você pode fazer as coisas melhor e questione a si mesmo” (MUSK, Elon, 2020)

RESUMO

A busca por opções de substituição aos combustíveis fósseis vem crescendo ano após ano. Nesse contexto, o biodiesel ganha espaço no cenário mundial, sendo uma alternativa de combustível renovável. Na reação de transesterificação responsável pela produção do composto, também é formado glicerol, principal subproduto da reação e um importante fator para a viabilização econômica e maximização de lucro do processo. Um dos fatores que influencia a reação de transesterificação é a presença de duas fases no sistema, que ocorrem devido a diferença de polaridade entre os componentes, o que dificulta a transferência de massa. Com isso, para que a reação ocorra de maneira viável, é necessário que se utilizem catalisadores (podendo ser estes heterogêneos, homogêneos ou enzimáticos) ou estado supercrítico, que modifica as propriedades físico-químicas do meio e faz com que ocorra somente uma fase líquida. Apesar de se conhecer os métodos para produzir biodiesel há muito tempo, a modelagem do comportamento do sistema ainda tem elevada complexidade, com uma grande dificuldade de predição utilizando os métodos termodinâmicos clássicos, a exemplo das reações de estado. Visto isso, novos métodos surgem como possível opção para descrever o sistema, como as Redes Neurais Artificiais (RNAs). Essas redes são sistemas computacionais com estruturas baseadas no cérebro humano, com capacidade de aprendizagem a partir de dados experimentais. Portanto, nesse trabalho se objetiva prescrever os sistemas Glicerol + Metanol + CO₂ e Glicerol + Etanol + CO₂, por meio de Redes Neurais Artificiais. Para isso, foram desenvolvidos testes relacionados a separação de dados em treinamento, validação e teste, diferentes algoritmos de treinamento, parâmetros de treinamento, funções de ativação e número de neurônios nas camadas ocultas, a fim de encontrar a melhor configuração de rede para descrever os sistemas. A partir disso, foram elaboradas 516 arquiteturas de rede para o sistema. Para o sistema Glicerol + CO₂ + Metanol, a rede de melhor desempenho alcançou MSE de validação de 0,1238 e R² de validação 0,9910. Essa rede utilizou arquitetura *Cascade-Forward*, com três camadas ocultas de 5, 3 e 3 neurônios, utilizando a função de ativação *softmax* na primeira camada oculta e *purelin* nas demais. Para o sistema Glicerol + CO₂ + Etanol, a rede de melhor desempenho alcançou MSE de validação de 0,0896 e R² de validação 0,9982. A rede utilizou arquitetura de Elman, com duas camadas ocultas e 10 e 9 neurônios, com função de ativação *softmax* na primeira camada oculta e *purelin* na segunda. Com as configurações das redes ótimas alcançadas, estas foram comparadas a trabalhos presentes na literatura de sistemas semelhantes aos estudados, a fim de entender qual a qualidade dos resultados obtidos. Com a comparação, é possível perceber que o método com RNAs é de fato muito efetivo para a predição do sistema, apresentando valores de erro muito menores em relação aos sistemas presentes na literatura.

Palavras-chave: Redes Neurais Artificiais. Glicerol. Equilíbrio Termodinâmico. Predição.

ABSTRACT

The search for fossil fuel substitution options has been growing year after year. In this context, biodiesel gains space on the world stage, being an alternative to renewable fuel. In the transesterification reaction responsible for the production of the compound, glycerol is also formed, the main by-product of the reaction and an important factor for the economic viability and profit maximization of the process. One of the factors that influence the transesterification reaction is the presence of two phases in the system, which occur due to the difference in polarity between the components, which makes mass transfer difficult. Thus, for the reaction to occur in a viable way, it is necessary to use catalysts (which may be heterogeneous, homogeneous or enzymatic) or a supercritical state, which changes the physical-chemical properties of the medium and causes only a liquid phase to occur. Although the methods for producing biodiesel have been known for a long time, the modeling of the system's behavior is still highly complex, with great difficulty in prediction using classical thermodynamic methods, such as state reactions. In view of this, new methods appear as a possible option to describe the system, such as Artificial Neural Networks (ANNs). These networks are computational systems with structures based on the human brain, capable of learning from experimental data. Therefore, this work aims to prescribe the systems Glycerol + Methanol + CO₂ and Glycerol + Ethanol + CO₂, through Artificial Neural Networks. For this, tests were developed related to data separation in training, validation and testing, different training algorithms, training parameters, activation functions and number of neurons in the hidden layers, in order to find the best network configuration to describe the systems. From this, 516 network architectures for the system were elaborated. For the Glycerol + CO₂ + Methanol system, the best performing network reached a validation MSE of 0.1238 and R² a validation of 0.9910. This network used Cascade-Forward architecture, with three hidden layers of 5, 3 and 3 neurons, using the softmax activation function in the first hidden layer and purelin in the others. For the Glycerol + CO₂ + Ethanol system, the best performing network achieved a validation MSE of 0.0896 and a validation R² of 0.9982. The network used Elman's architecture, with two hidden layers and 10 and 9 neurons, with a softmax activation function in the first hidden layer and purelin in the second. With the configurations of the optimal networks achieved, these were compared to works present in the literature of systems similar to those studied, in order to understand the quality of the results obtained. With the comparison, it is possible to notice that the method with RNAs is in fact very effective for the prediction of the system, presenting much lower error values in relation to the systems present in the literature.

Keywords: Artificial Neural Networks. Glycerol. Thermodynamic balance. Prediction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 — Reação de transesterificação genérica	16
Figura 2 — Formas de Transesterificação	18
Figura 3 — Diagrama de fases de pressão x temperatura de maneira genérica	20
Figura 4 — Esquema genérico de uma Rede Neural Artificial	24
Figura 5 — Esquema genérico de uma RNA com arquitetura FF	26
Figura 6 — Esquema genérico de uma RNA com arquitetura CF	27
Figura 7 — Esquema genérico de uma RNA com arquitetura Elm	28
Figura 8 — Ilustração da utilização do método de gradiente descendente	30
Figura 9 — Esquema genérico de uma Rede Neural Artificial	39
Figura 10 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO ₂ + Etanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela rede 20	57
Figura 11 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO ₂ + Etanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela rede 20	58
Figura 12 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO ₂ + Etanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela rede 20	58
Figura 13 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO ₂ + Etanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela rede 20	59
Figura 14 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO ₂ + Etanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela rede 20	59
Figura 15 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO ₂ + Etanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela rede 20	60
Figura 16 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO ₂ + Metanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela rede 88	62

- Figura 17 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela rede 88 63
- Figura 18 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela rede 88 63
- Figura 19 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela rede 88 64
- Figura 20 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela rede 88 64
- Figura 21 — Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela rede 88 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Principais parâmetros de treinamento das RNAs	32
Tabela 2 — Funções de ativação testadas no trabalho	33
Tabela 3 — Comparativos entre Equações de Estado e RNAs	36
Tabela 4 — Arquiteturas das Redes Iniciais	38
Tabela 5 — Teste de separação dos dados alimentados	39
Tabela 6 — Número de citações dos trabalhos de Araújo e Pinto	42
Tabela 7 — Análise do dimensionamento de dados para os sistemas com etanol	44
Tabela 8 — Análise do dimensionamento de dados para os sistemas com metanol	45
Tabela 9 — Análise das funções de treinamento para os sistemas com etanol (a)	47
Tabela 10 — Análise das funções de treinamento para os sistemas com etanol (b)	47
Tabela 11 — Análise das funções de treinamento para os sistemas com metanol (a)	48
Tabela 12 — Análise das funções de treinamento para os sistemas com metanol (b)	48
Tabela 13 — Parâmetros de Treinamento Utilizados	50
Tabela 14 — Teste das Funções de Ativação para o sistema com etanol	51
Tabela 15 — Teste das Funções de Ativação para o sistema com metanol	51
Tabela 16 — Melhores funções de ativação encontradas para o etanol	54
Tabela 17 — Melhores funções de ativação encontradas para o metanol	54
Tabela 18 — Melhores redes para o sistema contendo etanol por arquitetura	56
Tabela 19 — Melhores redes para o sistema contendo metanol por arquitetura	61
Tabela 20 — Dados do trabalho de Asoodeh et al. (2019)	66
Tabela 21 — Dados do trabalho de Albuquerque et al. (2020)	66
Tabela 22 — Dados do trabalho de Carvalho dos Santos et al. (2019)	67
Tabela 23 — Melhores valores obtidos em cada trabalho referente ao seu método	67

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1.	PRODUÇÃO DE GLICEROL	16
2.1.1.	Formas de Transesterificação	17
2.1.1.1.	Transesterificação catalítica homogênea	18
2.1.1.2.	Transesterificação catalítica heterogênea	19
2.1.1.3.	Transesterificação enzimática	19
2.1.1.4.	Transesterificação supercrítica	20
2.2.	MODELAGEM TERMODINÂMICA	21
2.3.	REDES NEURAIS ARTIFICIAIS	23
2.3.1.	Redes <i>Feed-Forward</i>	25
2.3.2.	Redes <i>Cascade-Forward</i>	26
2.3.3.	Redes de Elman	27
2.3.4.	Organização dos dados alimentados	28
2.3.5.	Algoritmos de Treinamento	29
2.3.6.	Parâmetros de Treinamento	31
2.3.7.	Funções de Ativação	33
2.4.	COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS	35
3.	METODOLOGIA	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1.	DIMENSIONAMENTO DE DADOS	44
4.2.	ALGORITMOS DE TREINAMENTO	46
4.3.	PARÂMETROS DE TREINAMENTO	49
4.4.	FUNÇÕES DE ATIVAÇÃO	50
4.5.	REDES ÓTIMAS	55
4.5.1.	Sistema Glicerol + CO ₂ + Etanol	55
4.5.2.	Sistema Glicerol + CO ₂ + Metanol	60
4.5.3.	Comparação de Resultados	66
5.	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICE A	75
	APÊNDICE B	76
	APÊNDICE C	79
	ANEXO I	83

1. INTRODUÇÃO

A energia é o que mantém as civilizações, tanto por desenvolvimento quanto por mobilidade. No entanto, a constante utilização de combustíveis fósseis, principalmente na área de transporte, é identificada como a principal responsável pelo aumento da poluição do ar. Além do problema ambiental, a quantidade limitada desse tipo de combustível aliada à sua demanda global, fez com que o seu preço aumentasse (GOH et al., 2019). Somando uma demanda ambiental a uma financeira, é necessário buscar por soluções.

Diversos estudos científicos têm demonstrado que as matérias-primas renováveis são uma alternativa promissora em relação aos combustíveis fósseis para a produção de compostos químicos e combustíveis (FERRERO; FABA; EIMER, 2021). No campo específico dos combustíveis, o biodiesel se mostra como um promissor substituto aos materiais provenientes do petróleo e seu refino (BELKHANCI et al., 2021).

O governo brasileiro viu a produção desse biocombustível como uma forma de fomentar desenvolvimento regional, gerar empregos e diminuir a necessidade de importação de diesel, introduzindo o combustível renovável à sua matriz energética em 2005 pela lei 11.097. Tal Lei permitia a utilização de diesel B2 (material com 2% de biodiesel em sua composição) (MENDES; COSTA, 2010). Já no ano de 2008, o B2 foi implantado como obrigatório, alavancando assim o consumo de biodiesel. Desde então, o teor do óleo vegetal na mistura foi sendo aumentado com o passar do tempo, alcançando em 2018 o nível B10 (10% de biodiesel), gerando um consumo de 5,3 bilhões de litros no ano e estimando-se que em 2030 se alcance o B30 (30% de biodiesel) (CARRARO, 2018).

Na produção de biodiesel, o método mais comum é o da reação de transesterificação de óleos vegetais, na qual podem ser empregados diversos métodos, como a transesterificação homogênea/heterogênea alcalina e a transesterificação supercrítica catalítica/não catalítica (ARAÚJO et al., 2012).

Um importante produto gerado na transesterificação homogênea é o glicerol. Essa substância é utilizada em um grande leque de indústrias, como a de alimentos e

cosméticos, por exemplo. Porém, a transesterificação (principalmente do tipo alcalina) gera o composto impuro, contendo em média 20 a 31% de impurezas em massa (TODAKA et al., 2019). Cerca de 10% de todo glicerol bruto é produzido a partir das reações de transesterificação (cerca de dois milhões de toneladas em 2012). Sendo assim, a etapa de purificação é um importante fator para a viabilidade econômica do processo para a utilização deste composto (MA; HANNA, 1999).

Um método tradicional na descrição do equilíbrio de fases é a utilização de modelos termodinâmicos e equações de estado, que utilizam parâmetros para aproximar a interação entre os diversos componentes da mistura. Estes métodos se aplicam bem a sistemas com hidrocarbonetos, mas se tornam mais complexas e de difícil utilização quando existem componentes polares no meio (como o metanol/etanol) (NGUYEN et al., 2007).

O aumento da complexidade pode ser explicado por alguns fatores. Inicialmente, a maior parte dos parâmetros são baseados na interação entre duas substâncias. Quando uma terceira substância é inserida no meio, é necessário calcular todas as interações possíveis “dois a dois”, aumentando exponencialmente a quantidade de termos na equação de estado em relação à quantidade de componentes adicionados.

Outro fator interessante a ser discutido é que os parâmetros são baseados em condições gerais de interação. Quando o sistema começa a ir para regiões distantes dos valores mais “comuns”, a exemplo de condições supercríticas e forças de interações maiores (componentes polares), os parâmetros necessitam ser recalculados, baseando-se em ajustes para as novas condições.

No entanto, os métodos ainda são utilizados pois o aumento de complexidade não significa necessariamente incapacidade de utilização, mas sim aumento de esforço. Em outras palavras, as equações de estado são mais custosas do ponto de vista “mecânico”, exigindo maior quantidade de deduções matemáticas e cálculos, mas podem ser utilizadas, desde que se tenha o conhecimento inicial do seu funcionamento, partindo para sistemas mais complexos.

Porém, existe um limiar na quantidade de complexidade dos sistemas, sendo que a partir de determinadas condições é possível utilizar os métodos tradicionais para

chegar a um resultado, mas este é muito pouco preciso, sendo importante encontrar novos meios de predição do equilíbrio, a exemplo de outros modelos matemáticos.

Modelos matemáticos são representações de sistemas reais, que conseguem explicitar numericamente as condições que ocorrem na realidade e como as alterações influenciam nos valores finais (SODRÉ, 2007). Para que estes sejam criados, é necessário um estudo do caso em particular, com posterior modelagem, gerando funções que conseguem descrever o fato em questão. Quanto maior a precisão que se deseja obter, mais complexos se tornam os termos presentes no ajuste (KORETSKY, 2016).

Para a engenharia química, uma importante área em que os modelos matemáticos são aplicados é a termodinâmica, gerando os conhecidos modelos termodinâmicos. Estes objetivam prever com precisão as propriedades termodinâmicas das substâncias e misturas, a fim de entender o comportamento real dos processos (HÜBNER, 2015).

Dentre os modelos matemáticos disponíveis, as Redes Neurais Artificiais (RNAs) são sistemas com a capacidade de calcular funções matemáticas, compostas por unidades de processamento denominados neurônios artificiais, que estão dispostos em diversas camadas e se comunicam por muitas conexões (BRAGA, 2012).

Visto a dificuldade de predição de alguns sistemas de equilíbrio termodinâmico e a possibilidade de utilização das RNAs como solução, esse trabalho tem como objetivo modelar o equilíbrio termodinâmico entre glicerol, CO₂ e metanol/etanol através do método de Redes Neurais Artificiais, comparando sua efetividade em relação aos valores experimentais e as metodologias tradicionais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. PRODUÇÃO DE GLICEROL

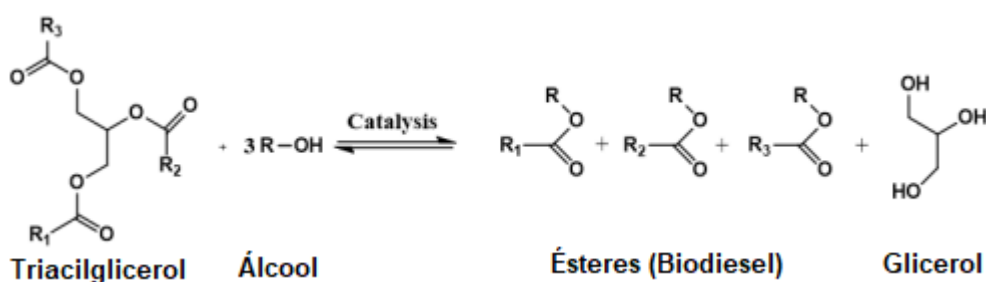
Atualmente, existe a necessidade de utilização de óleos vegetais por serem renováveis, frente ao grande consumo de energia na forma de combustíveis não renováveis. Esses óleos apresentam algumas desvantagens aos demais combustíveis, principalmente ligadas a sua alta viscosidade e baixa volatilidade, devido ao tamanho de sua cadeia. Com essas características, os óleos acabam gerando depósitos nos motores em função da ocorrência de queima incompleta e pouca vaporização (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

Uma boa maneira de contornar o problema da utilização dos óleos é a transformação desses em biodiesel, que pode ser usado de maneira mais eficiente nos motores a combustão. Esta transformação ocorre majoritariamente pela transesterificação, reação capaz de reduzir a viscosidade dos óleos em até oito vezes e é capaz de diminuir os depósitos de carbono (FILLIÈRES; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 1995; PINTO, 2011).

A transesterificação para a síntese de biodiesel consiste em um sistema no qual triacilgliceróis são transesterificados por moléculas de álcool de massa pequena (normalmente metanol ou etanol). Durante a reação, são formados ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (MAKAREVICIENE; SENDZIKIENE; GAIDE, 2021). Como a reação é reversível, normalmente esta ocorre com excesso de álcool, a fim de deslocar a reação para o lado dos produtos (MA; HANNA, 1999).

A reação de transesterificação pode ser descrita de maneira geral pela Figura 1.

Figura 1 - Reação de transesterificação genérica



Fonte: Adaptado de BELKHANCHI et al. (2021).

A reação de transesterificação é influenciada por um grande número de parâmetros, como a temperatura, o tipo de catalisador, as quantidades de reagentes, as proporções entre os diferentes reagentes e a porcentagem em massa do catalisador, além do tipo de triacilglicerol e álcool utilizado (BELKHANCI et al., 2021).

Além dos reagentes da reação, são utilizados catalisadores para aumentar a quantidade de produtos e tornar a reação favorável. A reação pode ser catalisada por bases, ácidos ou enzimas (MA; HANNA, 1999).

Existem basicamente quatro formas de realizar a transesterificação, sendo elas a catálise homogênea, catálise heterogênea, biocatálise e transesterificação supercrítica. Ainda há a subdivisão das catálises homogênea e heterogênea como ácida, básica e ácido-básica. A biocatálise pode ser realizada com enzimas móveis ou fixas. Já a transesterificação supercrítica pode utilizar a via catalítica e não catalítica (AVHAD; MARCHETTI, 2015; PETROLI, 2019).

O glicerol é o subproduto de maior quantidade da reação de transesterificação (MA, HANNA, 1999). A produção global desse componente tem crescido ano após ano devido ao aumento da produção de biodiesel, que foi estimada em 4,2 milhões de toneladas no ano de 2020 (ZHENG et al., 2021).

Entender como o glicerol atua no processo é muito importante. Sua retirada de forma adequada é um dos fatores que influenciam diretamente na viabilidade econômica da produção e, conseqüentemente, no aumento de lucro (ARAÚJO et al., 2012).

Esse é outro ponto no qual o CO₂ pode auxiliar, visto que tem natureza pouco polar, similar à do biodiesel, enquanto o glicerol apresenta natureza polar. Com isso, o CO₂ além de co-solvente para implantação de um estado supercrítico, pode atuar como substância para separação de fases entre os produtos (ARAÚJO et al., 2012), a fim de evitar operações unitárias mais avançadas que demandam maior custo.

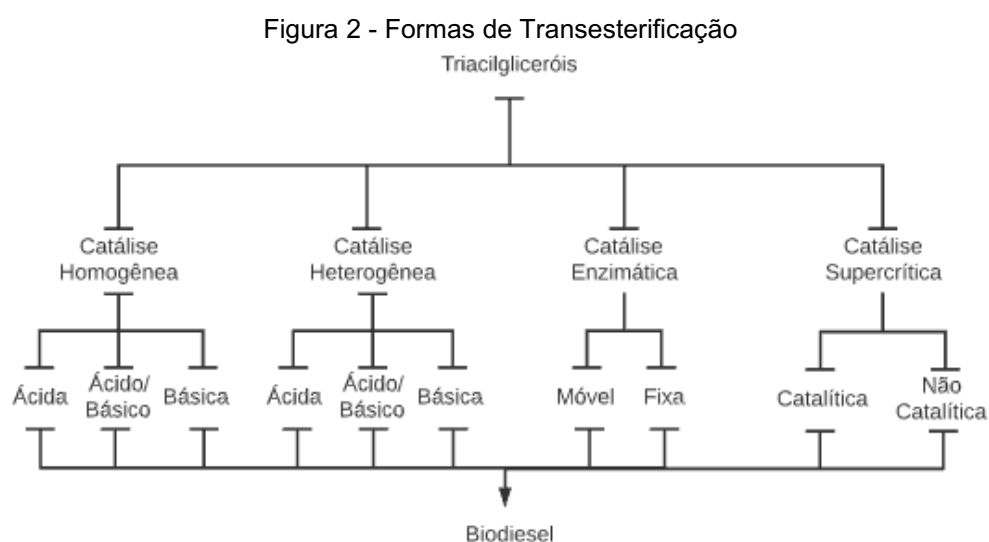
2.1.1. Formas de Transesterificação

As reações de transesterificação sem a utilização de catalisadores têm sua conversão reduzida, principalmente devido à imiscibilidade entre os reagentes iniciais,

que apresentam diferença de polaridade (os triacilgliceróis tem cadeia longa e pouca polaridade, enquanto os álcoois são de cadeia curta e apresenta polaridade considerável) (RODRIGUEZ; BECKMAN, 2020).

Dessa maneira, são necessários mecanismos para aumentar a taxa de conversão da reação, como a utilização de catalisadores e implementação do estado supercrítico (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

O esquema geral das formas de transesterificação é expresso na Figura 2.



Fonte: Autoria própria (2021).

2.1.1.1. Transesterificação catalítica homogênea

A catálise homogênea ocorre quando os catalisadores utilizados na solução se encontram no mesmo estado físico que os reagentes, no caso, em estado líquido, fazendo com que ocorra maior interação entre os componentes da mistura (MAKAREVICIENE; SENDZIKIENE; GAIDE, 2021).

A catálise homogênea alcalina se encontra com uma saída para produção de biodiesel com um tempo de reação curto, sendo usada majoritariamente com bases como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), que apresentam alta atividade, baixo custo e fácil disponibilidade. No entanto, esses catalisadores têm sua eficácia reduzida na presença de ácidos graxos livres, presentes em alguns tipos de óleos. Nessas condições, a catálise homogênea ácida se torna uma opção viável (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

A principal desvantagem deste método é a dificuldade de separação do catalisador do produto final, que envolve um grande número de lavagens e etapas de purificação para que se alcance a qualidade desejada. Dessa maneira, há um gasto adicional de materiais, como a água, que aumenta consideravelmente o custo do processo (SEMWAL et al., 2011).

2.1.1.2. Transesterificação catalítica heterogênea

A transesterificação catalítica heterogênea ocorre quando o catalisador se apresenta em estado sólido diferente do meio reacional. Para o caso do biodiesel, os catalisadores são sólidos. A principal vantagem que o método tem é a facilidade com que os catalisadores podem ser separados do produto final. (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

No entanto, o método se mostra pouco efetivo a escala industrial, visto que a catálise heterogênea ácida tem baixas taxas de conversão, formando pouco produto, enquanto a catálise heterogênea básica tem sua atividade diminuída na presença de água (SEMWAL et al., 2011).

2.1.1.3. Transesterificação enzimática

A reação de transesterificação para o biodiesel por via enzimática tem como ponto de interesse seu baixo custo de processo (WATANABE et al., 2002). As enzimas responsáveis por realizar a reação são nomeadas lipases. A maior quantidade e variação de tipos de lipases são encontradas nos microrganismos, mas também é possível encontrá-las em animais e vegetais (MAKAREVICIENE; SENDZIKIENE; GAIDE, 2021).

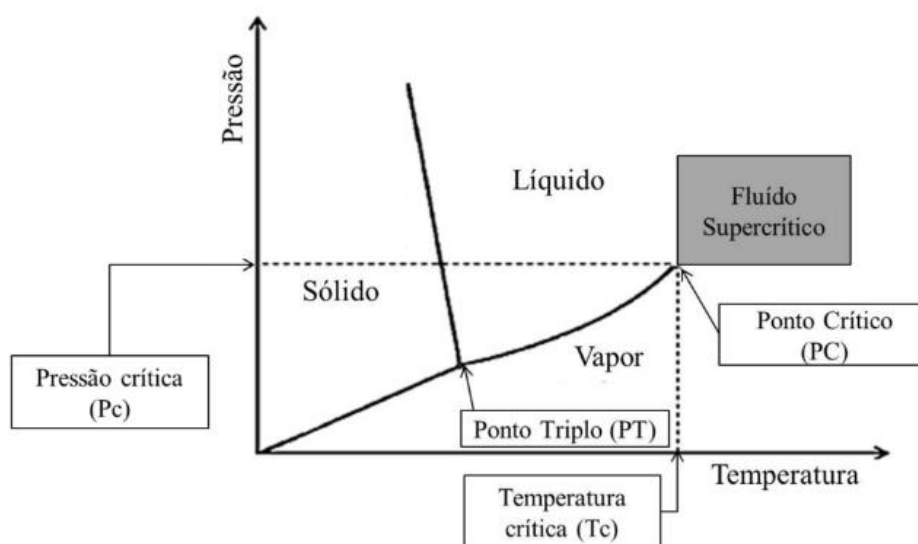
A utilização de microrganismos no processo vem crescendo nos últimos anos, influenciado principalmente por propriedades favoráveis dos organismos, como rápido crescimento e grande acúmulo de biomassa, sendo dessa maneira capazes de produzir uma grande quantidade de biodiesel, desde que nas condições corretas (MAKAREVICIENE; SENDZIKIENE; GAIDE, 2021).

2.1.1.4. Transesterificação supercrítica

Fluidos supercríticos são fluidos que apresentam condições de temperatura e pressão acima de seus pontos críticos, apresentando características entre estado líquido e gasoso. A temperatura crítica (T_C) é definida como a temperatura máxima na qual um vapor pode ser convertido em líquido por aumento de pressão, enquanto a pressão crítica (P_C) é o valor de pressão máxima no qual um líquido pode ser convertido em vapor por aumento de temperatura (SILVEIRA, 2012).

A Figura 3 representa as condições para que um fluido seja supercrítico.

Figura 3 - Diagrama de fases de pressão x temperatura de maneira genérica



Fonte: SILVEIRA (2012).

A transesterificação para a produção de biodiesel em condições supercríticas permite que o sistema não use catalisadores, utilizando altas temperaturas e pressões (acima do ponto crítico do álcool) (CARVALHO DOS SANTOS; PEDERSEN VOLL; CORAZZA, 2019). Com essas condições, não ocorre a formação de duas fases no sistema, o que aumenta as taxas de reação devido à maior interação dos componentes, que estão em apenas um estado físico (ARAÚJO et al., 2012).

O fato de não precisar de catalisadores também facilita o processo posterior à produção, não sendo necessário separar estes dos produtos da reação. Outras vantagens são a diminuição do tempo de reação e a possibilidade de utilização de

materiais com menor refino, enquanto os catalisadores são bastante sensíveis à água e a ácidos graxos livres na mistura (LIU et al., 2007).

Como ponto negativo, compostos supercríticos normalmente geram uma grande demanda de energia, o que se converte em custo (ARAÚJO et al., 2012). Um fluido que se destaca dentro da região supercrítica é o CO₂, por apresentar temperatura crítica de 31°C e pressão crítica de 72,9 bar (condições amenas, gerando redução da demanda de energia). Além disso, ele é atóxico, não inflamável, tem fácil obtenção, custo baixo, fácil separação do soluto e é facilmente reciclado após o uso e despressurização (EGGERS; SIEVERS; STEIN, 1985; REVERCHON; OSSÉO, 1994).

2.2. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Existem diversos métodos para descrever o equilíbrio de fases. O método mais tradicional utilizado é formado pelas equações de estado termodinâmicas, como van der Waals (1), Redlich-Kwong (4) e Peng-Robinson (7) (ARAÚJO et al., 2012).

Essas equações são denominadas equações de estado cúbicas, pois apresentam o volume elevado à terceira potência em sua forma inicial. A primeira equação de estado na forma cúbica foi proposta por van der Waals (1873) (KORETSKY, 2016) e apresenta seus parâmetros ('2' e '3') mais simplificados dentre as equações demonstradas:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1)$$

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad (2)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3)$$

em que, P é a pressão absoluta do sistema, R a constante universal dos gases ideais, T a temperatura absoluta do sistema, V_m o volume molar, T_c a temperatura crítica da

substância e P_c a pressão crítica da substância. Os parâmetros a e b são específicos de cada componente da mistura.

Com o passar do tempo, a equação de van der Waals foi sendo aprimorada com novas considerações e adições de novas constantes, tendo um foco especial para o ponto crítico, região onde os parâmetros mais influenciam no resultado. Com isso, quanto maior a precisão necessária, maior o número de parâmetros a ser encontrado, aumentando também a complexidade do cálculo (KORETSKY, 2016).

Duas equações propostas posteriormente, que são muito utilizadas, são as de Redlich-Kwong (1949), que tem como parâmetros (5) e (6) e Peng-Robinson (1976), que tem como parâmetros (8), (9), (10) e (11):

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)} \quad (4)$$

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c} \quad (5)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad (6)$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (7)$$

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (8)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c} \quad (9)$$

$$\alpha = (1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (10)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (11)$$

em que, α é uma função de ajuste da mistura, ω o fator acêntrico para as espécies e T_r uma correção da temperatura.

Os parâmetros apresentados até então são aplicados para substâncias puras. No entanto, quando os sistemas são constituídos por mais de um componente, os valores dos parâmetros a e b precisam ser corrigidos por equações de mistura (KORETSKY, 2016).

As regras de parâmetros de mistura descritos por van der Waals podem ser especificadas pelas equações 12 e 13.

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (12)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (13)$$

sendo n o número de componentes da mistura e os valores de a_{ij} e b_{ij} calculados pelas expressões 14 e 15.

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (14)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i b_j) (1 - l_{ij}) \quad (15)$$

em que k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária relacionados às duas substâncias.

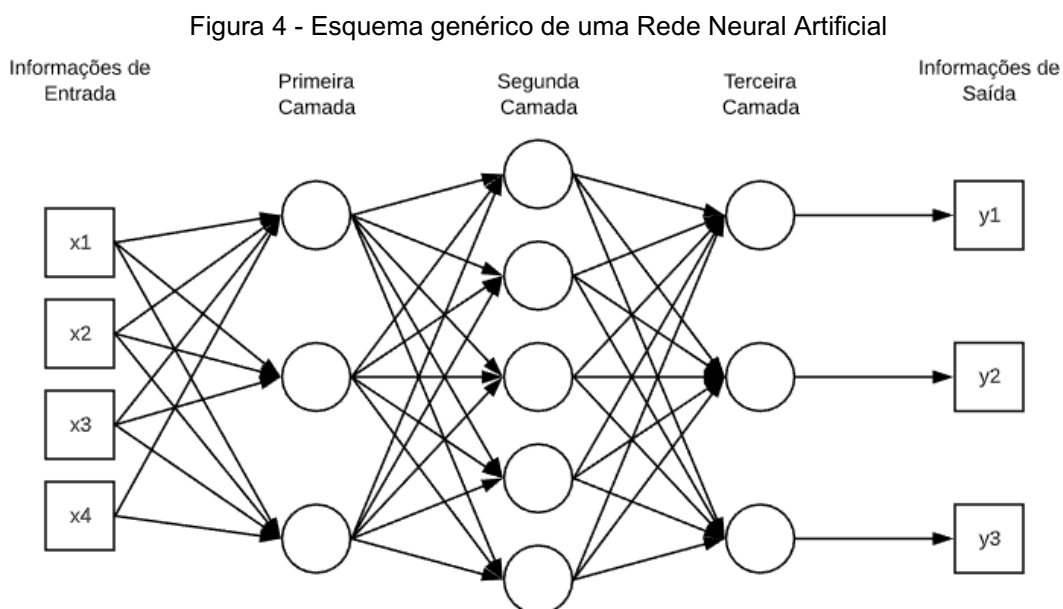
2.3. REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS

Métodos de aprendizagem de máquina (*Machine Learning*) são utilizados atualmente como um método para resolver problemas de engenharia complexos, com um esforço computacional reduzido. Na última década, milhares de artigos foram desenvolvidos sobre a aplicação de redes neurais nas mais diferentes áreas do conhecimento. Particularmente, as RNAs são uma técnica que tem tido sucesso

também na predição de propriedades termofísicas das substâncias (ANSARI et al., 2018).

RNAs são sistemas de processamento dinâmicos conectados por um grande número de unidades de processamento simples, denominadas neurônios (LI; HE, 2021). Seu funcionamento consiste em basicamente organizar uma estrutura de neurônios em diferentes camadas, de forma que as informações lhe sejam apresentadas e a estrutura como um todo consiga “aprender” como cada ponto experimental influencia no resultado final do processo, podendo assim definir pesos sinápticos para cada informação, prevendo resultados futuros somente com informações de entrada (BRAGA, 2012).

A Figura 4 representa o esquema genérico de uma Rede Neural Artificial contendo quatro parâmetros de entrada e três camadas, sendo a primeira composta por três neurônios, a segunda por cinco e a terceira por três. No esquema, é importante perceber que cada neurônio se conecta com todos os neurônios da camada seguinte, formando múltiplas conexões.



Fonte: Autoria própria (2021).

A forma como os neurônios se interligam e, conseqüentemente, como a informação flui pela rede é denominada “arquitetura”. O modelo mais básico e utilizado

de arquitetura de rede é denominado MLP, do inglês *Multi-layer perceptron*, podendo ser traduzido como “redes neurais multicamadas” (ANSARI et al., 2018).

Nas MLPs, a informação é adicionada nas camadas de entrada, sendo encaminhada para as camadas ocultas da rede, onde são processadas. Eventualmente, os neurônios da última camada oculta enviam informações para a camada de saída, para que esta seja armazenada. Nesse modelo, todos os neurônios das camadas ocultas e de saída são conectados com todos os neurônios da respectiva camada anterior, tendo sua conexão mediada por pesos sinápticos, que são atualizados a cada interação, a fim de alcançar o resultado final desejado (ANSARI et al., 2018).

2.3.1. Redes *Feed-Forward*

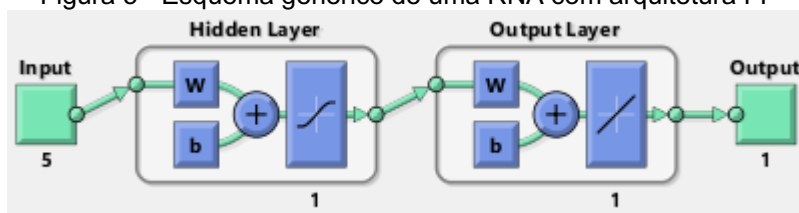
Um tipo comum de arquitetura para a rede é denominada *Feed-Forward* (FF), que consiste em uma série de neurônios conectados em diversas camadas onde a informação é passada para o próximo neurônio e camada, ajustando os pesos de cada informação com o passar do tempo, até chegar às camadas finais onde as informações de saída são obtidas. O processo responsável por formar os valores de saída da rede *Feed-Forward* pode ser descrito pela equação 16 (ANSARI et al., 2018):

$$Y_j^{k+1} = f\left(\sum_{i=1}^N X_i^k w_{ij}^k + b_i^k\right) \quad (16)$$

sendo Y_j^{k+1} os vetores de saída, X_i^k os vetores de entrada, w_{ij}^k os vetores de pesos sinápticos e b_i^k os vetores de tendência (*bias*). Além disso, i e k são o número de neurônios nas camadas ocultas e de saída, respectivamente, e N o número de entradas presentes nos neurônios e f a função de ativação.

O esquema genérico de uma rede *Feed-Forward* é representado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema genérico de uma RNA com arquitetura FF



Fonte: Autoria própria (2021).

Como pode ser visualizado pela figura, a arquitetura FF é bastante simples, com a informação seguindo basicamente da direção de entrada para de saída passando para a camada subsequente, sem nenhuma passagem de informação “pulando” uma camada.

2.3.2. Redes *Cascade-Forward*

A arquitetura do tipo *Cascade-Forward* (CF) é bastante semelhante a arquitetura FF, somada ao fato de que cada camada de neurônios recebe a informação de todos os neurônios de todas as camadas anteriores, multiplicada pelos respectivos pesos sinápticos. A obtenção de dados desse tipo de arquitetura pode ser especificada pelas equações 17 e 18 (ABD-ELMABOUD et al., 2021):

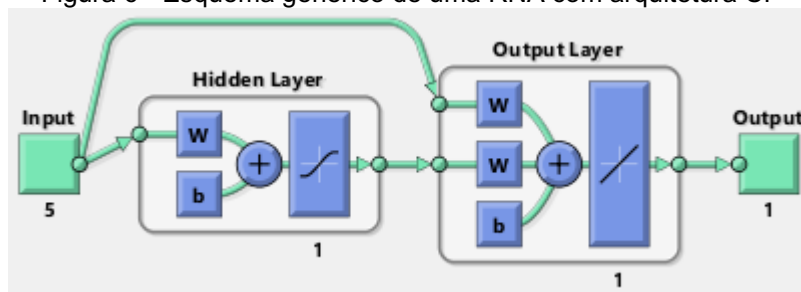
$$H_j = f\left(\sum_{i=1}^N X_i w_i + b\right) \quad (17)$$

$$Y_k = f\left(\sum_{j=1}^N H_j w_j + \sum_{i=1}^N X_i w_i + c\right) \quad (18)$$

sendo X_i os vetores de entrada, H_j a saída das camadas ocultas e Y_k a saída das camadas de saída. w_i representa os pesos sinápticos da entrada, b os vetores de tendência da camada de entrada, w_j os pesos sinápticos da camada oculta e c os vetores de tendência da camada oculta.

O esquema genérico de uma RNA com arquitetura *Cascade-Forward* pode ser visualizado pela Figura 6:

Figura 6 - Esquema genérico de uma RNA com arquitetura CF



Fonte: Autoria própria (2021).

Pela Figura 6, é possível entender como a informação de cada neurônio passa para as camadas seguintes, da mesma forma que cada camada recebe a informação de todos os neurônios das camadas anteriores.

2.3.3. Redes de Elman

A principal diferença presente na arquitetura de Elman é a característica de retroalimentação entre a saída e entrada de uma camada. Dessa maneira, cada camada recebe uma informação atualizada da própria saída somada às informações normais da arquitetura do tipo FF. A obtenção dos dados de saída da rede de Elman é descrita pelas equações. Esse retorno de informação é identificado como um atraso de um passo em questão de tempo, que pode ser descrito pela equação 19 (DE GIORGI; CONGEDO; MALVONI, 2014; RUIZ et al., 2018).

$$O_{C_i^k} = X_{C_i^k} \quad (19)$$

onde $O_{C_i^k}$ representa a camada de retorno da informação, enquanto $X_{C_i^k}$ representa as entradas, ambos para um neurônio i e iteração k .

Por sua vez, as alterações ocorridas nos neurônios das camadas ocultas podem ser representadas pelas equações 20, 21 e 22:

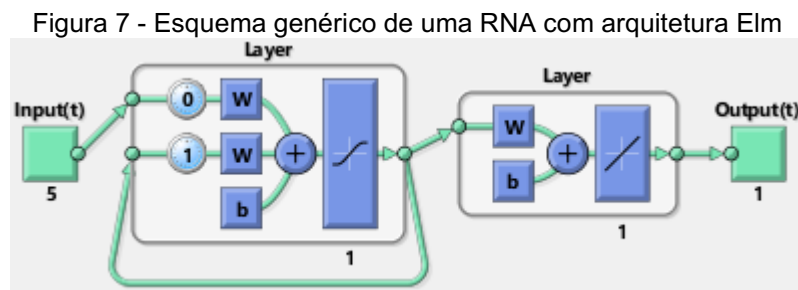
$$X_{o_j^k} = \sum_{i=1}^m w_{1,ij} X_i^k + \sum_{i=1}^l w_{3,ij} X_{c_i^k} \quad (20)$$

$$Y_{o_j^k} = f(X_{o_j^k}) \quad (21)$$

$$Y_j^k = \sum_{i=1}^l w_{2,ij} Y_{o_i^k} \quad (22)$$

sendo X_i^k os vetores de entrada da rede, Y_j^k os vetores de saída da rede, $X_{o_j^k}$ e $Y_{o_j^k}$ os vetores de entrada e saída para um neurônio j da camada oculta, bem como $w_{1,ij}$ e $w_{3,ij}$ os pesos sinápticos da camada oculta. Já o parâmetro f simboliza a função de ativação utilizada na rede.

A Figura 7 representa o esquema geral de uma rede de Elman.



Fonte: Autoria própria (2021).

Pela Figura 7, pode-se entender como a arquitetura de Elman retroalimenta cada neurônio, possibilitando assim uma dupla atualização de pesos com a mesma informação, o que aumenta o processamento por iteração, mas também aumenta o esforço mecânico da máquina.

2.3.4. Organização dos dados alimentados

Para a alimentação da RNA, os dados são separados e destinados para treinamento da rede, teste dos dados e validação do modelo. É necessário que a

separação dos dados seja feita da maneira correta, a fim de que a divisão de dados seja satisfeita.

Um importante parâmetro a ser avaliado na divisão de dados é a não ocorrência do que se denomina “sobre treino” ou *overtraining*. Este ocorre quando o número de amostras destinadas para treinamento se aproxima do número de neurônios nas camadas ocultas e aos parâmetros, fazendo com que os neurônios não processem de maneira adequada a informação, e aumente conseqüentemente o erro associado (ADVANI; SAXE; SOMPOLINSKY, 2020).

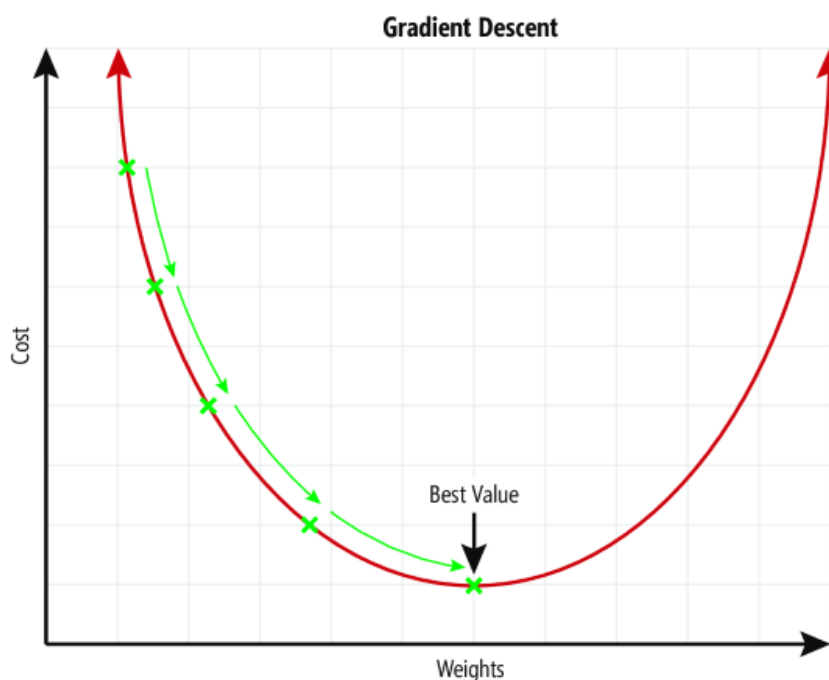
2.3.5. Algoritmos de Treinamento

Também existem diversos algoritmos para treinamento da rede, a maior parte de deles utilizando o sistema de retropropagação de erro ou *back-propagation*, que consiste em um sistema onde os erros são pesados e ponderados com o passar do tempo e retornam para camadas anteriores para mudar os pesos sinápticos, objetivando a diminuição de erro com o passar do tempo gerando uma calibração (aprendizado) da rede para a situação proposta (BRAGA, 2012).

Os algoritmos de treinamento se baseiam nos métodos numéricos de otimização de resultados. Sendo assim, alguns algoritmos de aprendizado utilizam os métodos de gradiente descendente. Esse método consiste em encontrar mínimos locais das funções (no caso da RNA valores mínimos de erro), e mover os valores da função baseado no seu gradiente, que é uma função matemática baseada em derivadas que aponta para qual lado o mínimo se encontra (LI et al., 2021).

A ilustração de utilização do método do gradiente descendente pode ser visualizada na Figura 8.

Figura 8 - Ilustração da utilização do método de gradiente descendente



Fonte: VIGNE (2019)

O maior problema do algoritmo de gradiente descendente é a ineficiência da utilização de recursos mecânicos. Isso significa que o modelo exige um grande esforço computacional, consumindo grandes quantidades de recursos e levando as máquinas ao seu limite de operação (LI et al., 2021).

Outro modelo de otimização de resultados é o método de Newton ou método dos mínimos quadrados. Esse algoritmo encontra o melhor valor de erro baseado na redução de soma do erro quadrático, usando diferentes valores. Isso faz com que o método encontre uma solução mais rápida, mas muitas vezes menos precisa (MUSLIM et al., 2017).

Baseado nos dois algoritmos já discutidos, surge o principal algoritmo de treinamento utilizado nas RNAs, o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Este é bastante robusto e normalmente consegue lidar bem com problemas de otimização não linear (NGUYEN-TRUONG; LE, 2015). A principal vantagem do algoritmo é que ele junta a estabilidade do método de gradiente descendente em achar uma solução precisa com a velocidade de convergência do método de Newton, formando um aprendizado rápido e efetivo na maior parte dos casos (ABD-ELMABOUD et al., 2021).

2.3.6. Parâmetros de Treinamento

Em complemento aos algoritmos de treinamento, são necessários parâmetros de treinamento, que são valores que ditam o aprendizado. Esses valores são referentes a diversas características, como qual o erro permitido e qual o número de iterações máximas sem que ocorra melhorias dos valores, entre outros.

Além dos parâmetros gerais de aprendizado, também alguns parâmetros são específicos de alguns algoritmos de treinamento. Por exemplo, quando se tem algoritmos de aprendizado que utilizam parâmetros de “momentum”, onde alguns dos parâmetros são relacionados ao momentum máximo e/ou mínimo.

Os principais parâmetros de treinamento estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais parâmetros de treinamento das RNAs

Parâmetro	Nome de Código	Função
Épocas de Treino	epochs	Estabelecer o número máximo de iterações durante o treinamento
Objetivo	goal	Estabelecer o erro mínimo pretendido
Tempo de treino	time	Estabelecer o tempo máximo de treino
Gradiente mínimo de performance	min_grad	Estabelecer o valor mínimo que o gradiente pode alcançar em uma iteração
Número máximo de falhas	max_fail	Estabelecer o número máximo de iterações em sequência que ocorrem sem melhoria no resultado
Valor de sigma	sigma	Estabelecer as mudanças de peso pela aproximação de derivada secundária
Taxa de aprendizado	lr	Taxa de aprendizado das funções de treinamento
Momentum inicial	mu	Estabelecer o valor inicial do parâmetro de "momentum"
Fator de decaimento de momentum	mu_dec	Estabelecer o fator responsável por variações negativas no parâmetro "momentum"
Fator de aumento de momentum	mu_inc	Estabelecer o fator responsável por variações positivas no parâmetro "momentum"
Momentum máximo	mu_max	Estabelecer o valor máximo ao qual o parâmetro "momentum" pode alcançar
Incremento da variação de pesos	delt_inc	Estabelecer o fator responsável pelo aumento de pesos na variação
Diminuição da variação de pesos	delt_dec	Estabelecer o fator responsável pelo aumento de pesos na variação
Variação inicial de peso	delta0	Estabelecer o valor inicial do fator de variação de peso
Variação máxima de peso	deltamax	Estabelecer o valor máximo do fator de variação de peso

Fonte: Autoria própria (2021).

2.3.7. Funções de Ativação

Dentro de cada neurônio, existem funções matemáticas que realizam o processamento dos dados. Essas funções são as responsáveis por transformar as informações de entrada “x” somadas aos pesos sinápticos “w” em informações de saída “y” após passar por diferentes neurônios e camadas. A estas funções é atribuído o nome função de ativação (BRAGA, 2012).

Um importante fator das funções de ativação é a normalização utilizada, visto que cada função apresenta valores de mínimo e máximo que ficam no intervalo de 0 a 1 ou -1 a 1. Com isso, os dados precisam ser normalizados de acordo com a função escolhida para o teste.

As funções testadas nesse trabalho estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Funções de ativação testadas no trabalho

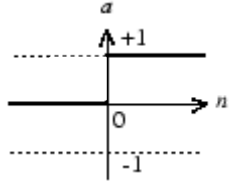
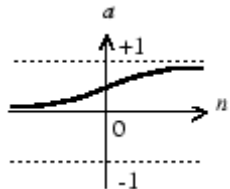
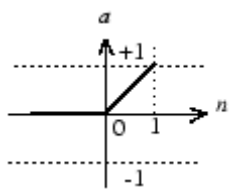
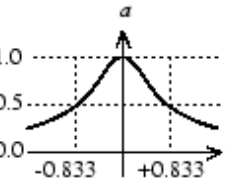
Função	Equação	Normalização	Símbolo
hardlim	$hardlim(n) = 0 \text{ se } n < 0$ $hardlim(n) = 1 \text{ se } n \geq 0$	0 a +1	
logsig	$logsig(n) = \frac{1}{1 + e^{-n}}$	0 a +1	
poslin	$poslin(n) = n, \text{ se } n \geq 0$ $poslin(n) = 0, \text{ se } n < 0$	0 a +1	
radbas	$radbas(n) = e^{-n^2}$	0 a +1	

Tabela 2 (Continuação) - Funções de ativação testadas no trabalho

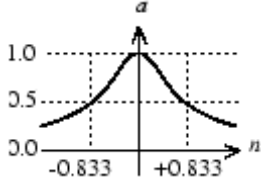
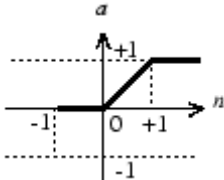
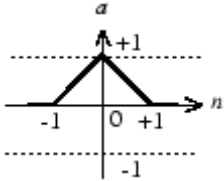
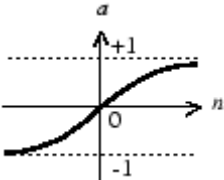
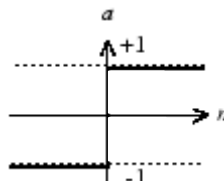
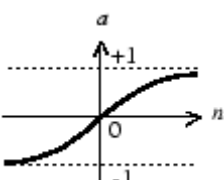
Função	Equação	Normalização	Símbolo
radbasn	$radbasn(n) = \frac{e^{-n^2}}{\sum e^{-n^2}}$	$0 \ a + 1$	
satlin	$satlin(n) = 0, se \ n \leq 0$ $satlin(n) = n, se \ 0 \leq n \leq 1$ $satlin(n) = 1, se \ n \geq 1$	$0 \ a + 1$	
tribas	$tribas(n) = 1 - n $ $se \ -1 \leq n \leq 1$ $tribas(n) = 0,$ $se \ n \leq -1 \ ou \ n \geq 1$	$0 \ a + 1$	
elliotsig	$elliotsig(n) = \frac{n}{1 + n }$	$-1 \ a + 1$	
hardlims	$hardlims(n) = -1, se \ n < 0$ $hardlims(n) = 1, se \ n \geq 0$	$-1 \ a + 1$	
tansig	$tansig(n) = \frac{2}{(1 + e^{-2n})} - 1$	$-1 \ a + 1$	

Tabela 2 (Continuação) - Funções de ativação testadas no trabalho

Função	Equação	Normalização	Símbolo
satlins	$\begin{aligned} \text{satlin}(n) &= -1 \text{ if } n \leq -1 \\ \text{satlin}(n) &= n \\ &\text{if } -1 \leq n \leq 1 \\ \text{satlin}(n) &= 1 \text{ if } 1 \leq n \end{aligned}$	-1 a +1	
softmax	$\text{softmax}(n) = \frac{e^n}{\sum e^n}$	-1 a +1	
purelin	$\text{purelin}(n) = n$	-1 a +1	

Fonte: Autoria própria (2021).

2.4. COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS

Demonstrados os dois métodos para a obtenção do sistema de equilíbrio, pode ser realizado um comparativo entre ambos, a fim de entender quais são as vantagens e desvantagens em sua utilização. O comparativo entre os dois métodos é visualizado na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparativos entre Equações de Estado e RNAs

Argumento	Equações de Estado	Redes Neurais Artificiais
Dificuldade	Necessária utilização de grande quantidade de equações, que se tornam cada vez mais complexas com o aumento de eficiência do ajuste	Necessário conhecimento de código computacional e dos diversos conceitos na programação, cálculo numérico e inteligência artificial
Aprendizado	Se encontram na base curricular de cursos como Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, de maneira que seja necessário ao profissional ter domínio do conteúdo para sua formação	Não se encontram na base curricular da maior parte dos cursos de Engenharia Química, fazendo-se necessário um aprendizado extracurricular, mas que também agrega ao currículo
Esforço mecânico	Grande esforço mecânico, influenciado principalmente pelas interações diretas entre dois componentes, que são multiplicadas a cada novo componente da mistura	Pequeno esforço mecânico, desde que bem definidos os parâmetros de aprendizagem / algoritmo de treinamento
Quantidade de dados	Necessitam apenas dos valores dos parâmetros de mistura e constantes das equações para determinar os ajustes	Necessitam de grande quantidade de dados para conseguir formar um ajuste de qualidade
Efetividade	Apresentam dificuldade em realizar ajustes complexos em função da maior quantidade de aproximações utilizada, que acabam gerando erros	Conseguem ser bastante efetivos a qualquer sistema de ajuste, desde sejam alimentados com quantidades de dados suficiente

Fonte: Autoria própria (2021).

3. METODOLOGIA

Inicialmente, os dados de alimentação da RNA partiram dos trabalhos de Araújo et al. (2012) para o sistema Glicerol, CO₂ e Etanol e de Pinto et al. (2011) para o sistema Glicerol, CO₂ e Metanol.

Estes trabalhos tem por objetivo encontrar diversas informações experimentais do sistema, como as relações entre composição, temperatura e pressão, por exemplo. Além disso, havia informação sobre a fase do ponto experimental obtido, podendo ser no ponto de bolha (do equilíbrio líquido-vapor), no equilíbrio líquido-líquido, entre outros.

Além disso, há dados de mesma composição com diferentes pressões de transição devido à diferentes características do equilíbrio de fase. Esses pontos “duplos” aconteciam entre valores com equilíbrio líquido-líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido, nas temperaturas de 303,15 K e 313,15 K.

Para isso, os pontos da rede que apresentaram equilíbrio do tipo líquido-líquido-vapor foram excluídos da rede, pois era na mistura líquido-líquido em que ocorria o envelope de pressão, ao que se objetiva descrever através das RNAs.

Com os dados tratados (retirada dos pontos duplos) foram utilizadas as RNAs presentes no trabalho de Petroli (2019), que descrevem através de Redes Neurais Artificiais o sistema ternário Biodiesel, CO₂ e um álcool (metílico ou etílico). Destas, foram utilizadas as configurações de rede com melhor desempenho para testar o sistema contendo glicerol, CO₂ e um dos álcoois, visto que os dois conjuntos apresentam algumas características em comum.

Com auxílio do software Matlab, foram construídas as redes ótimas em diferentes arquiteturas, sendo elas as do tipo *Feed-Forward*, Rede de Elman e *Cascade-Forward*, que estão representadas na Tabela 4.

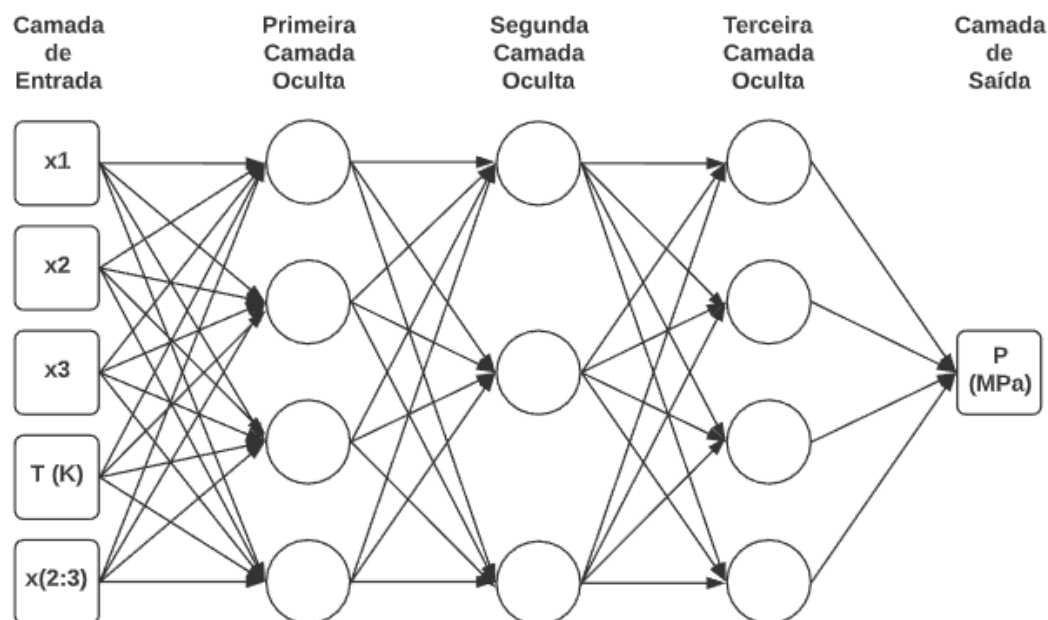
Tabela 4 - Arquiteturas das Redes Iniciais

Arquitetura de Rede	Álcool do sistema	Neurônios nas camadas internas
<i>Feed-Forward</i>	Metanol	10-8
<i>Feed-Forward</i>	Metanol	5-5-1
<i>Feed-Forward</i>	Etanol	20-4
<i>Feed-Forward</i>	Etanol	5-5-7
<i>Cascade-Forward</i>	Metanol	10-15
<i>Cascade-Forward</i>	Metanol	5-3-3
<i>Cascade-Forward</i>	Etanol	10-9
<i>Cascade-Forward</i>	Etanol	5-5-7
Elman	Metanol	5-5
Elman	Metanol	5-5-2
Elman	Etanol	10-7
Elman	Etanol	2-5-1

Fonte: Autoria própria (2021).

Essas redes foram testadas com quatro e cinco camadas totais, totalizando assim de duas a três camadas ocultas variando o número de neurônios, enquanto as camadas de entrada e de saída mantiveram suas quantidades, sendo cinco propriedades de entrada (fração molar de CO₂ (1), fração molar de glicerol (2), fração molar do álcool (3), temperatura e proporção de glicerol para o álcool) e uma propriedade de saída (pressão). O esquema das redes pode ser melhor representado na Figura 9.

Figura 9 - Esquema genérico de uma Rede Neural Artificial



Fonte: Autoria própria (2021).

As três arquiteturas de rede foram testadas utilizando diferentes porcentagem de dados para treinamento, visto que o sistema com glicerol apresenta uma curva muito diferente da média em um determinado intervalo, sendo que caso dados desse intervalo sejam perdidos no treinamento, irá ocorrer uma falha no aprendizado.

Por isso, foram feitos estudos separando diferentes quantidades de dados para treinamento, validação e teste, que são representados de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 – Teste de separação dos dados alimentados

Número do teste de dados	Quantidade de dados utilizada no treino (%)	Quantidade de dados utilizada na validação (%)	Quantidade de dados utilizada no teste (%)
Teste 1	70	15	15
Teste 2	75	15	10
Teste 3	80	15	5
Teste 4	85	10	5

Fonte: Autoria própria (2021).

A priorização da maior quantidade de dados para os valores de treino e validação é explicada pelo fato de que são neles que os parâmetros estatísticos qualitativos são aplicados. Portanto, é importante que uma maior quantidade de dados seja separada para estas etapas.

Após isso, foram testados os algoritmos de treinamento de Levenberg-Marquardt (`trainlm`), Gradiente Descendente (`traingd`), gradiente descendente com momento (`traingdm`), gradiente descendente com aprendizado adaptativo (`traingda`), gradiente conjugado escalado (`trainscg`) e RPROP (`trainrp`).

Cada um desses algoritmos utiliza parâmetros específicos para o treinamento, que são basicamente valores que determinam como irá acontecer o aprendizado de maneira geral. Como exemplo, podem ser citados o número de épocas de treino, o valor objetivo do aprendizado e o número máximo de falhas de treino.

Após testar as arquiteturas, quantidades de dados, algoritmos de treinamento e parâmetros dos algoritmos em cada arquitetura de rede, começaram a ser testadas diferentes funções de ativação disponíveis no matlab, sendo essas funções: limite positivo (`hardlim`), logaritmo sigmoidal (`logsig`), linear positiva (`poslin`), base radial (`radbas`), base radial normalizada (`radbasn`), saturação linear positiva (`satlin`), base triangular (`tribas`), sigmoidal Elliot (`elliotsig`), limite simétrico (`hardlims`), tangente sigmoidal (`tansig`), linear (`purelin`), saturação linear simétrica (`satlins`) e máximo amortecido (`softmax`).

As funções de transferência foram aplicadas à primeira camada oculta das redes ótimas do trabalho de Petroli (2019), sendo que as demais camadas ocultas tiveram como função de ativação a função linear, como também foi utilizado no trabalho deste autor.

Uma vez testadas as melhores funções de transferência em cada arquitetura de rede diferente, os melhores resultados foram selecionados para realizar novos testes com as arquiteturas de rede somadas as funções que apresentaram bom desempenho, dessa vez variando o número de neurônios presentes nas camadas ocultas.

A qualidade de cada um dos testes realizados foi avaliada por meio de quatro parâmetros estatísticos, que foram realizados tanto no treinamento como na validação dos valores encontrados pela rede. Esses parâmetros são: erro médio quadrático

(MSE)(1), coeficiente de correlação de Pearson (R)(2), desvio absoluto médio (AD)(3) e raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE)(4).

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{RNA} - y_{exp})^2 \quad (1)$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{RNA} - x_{exp})(y_{RNA} - y_{exp})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_{RNA} - x_{exp})^2 \sum_{i=1}^N (y_{RNA} - y_{exp})^2}} \quad (2)$$

$$AD = \frac{\sum |y_{RNA} - y_{exp}|}{N} \quad (3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{RNA} - y_{exp})^2} \quad (4)$$

sendo N o número de resultados, x_{rna} o valor alimentado na RNA, x_{exp} os valores experimentais de alimentação, y_{rna} o valor encontrado pela RNA e y_{exp} o valor experimental de saída.

A ideia metodológica inicial era comparar o desempenho das RNAs para os sistemas em relação à sua modelagem termodinâmica. Porém, os trabalhos de Araújo et al. (2012) e Pinto (2011) foram feitos para levantar dados sobre o equilíbrio termodinâmicos dos sistemas Glicerol, CO₂ e Etanol e Glicerol, CO₂ e Metanol, respectivamente.

Sendo assim, foram feitas buscas em trabalhos posteriores que citavam estes estudos, visto que a modelagem termodinâmica dos sistemas estudados por eles era uma sugestão para trabalhos futuros em ambas as obras.

As plataformas utilizadas para pesquisa foram o google scholar, que traz um apanhado mais amplo de publicações postadas e a Scopus, base de busca de trabalhos pertencente a Elsevier.

As citações encontradas são representadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Número de citações dos trabalhos de Araújo e Pinto

Autor	Obra	Citações Google Scholar	Citações na Scopus (Elsevier)
Pinto et al.	Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO ₂ + biodiesel+ methanol) at high pressures	48	-
Pinto	Medidas experimentais de equilíbrio de fases do sistema Biodiesel (Glicerol) + Metanol em CO ₂ supercrítico	2	-
Araújo et al.	Phase behavior measurement for the system CO ₂ + glycerol + ethanol at high pressures	27	21

Fonte: Autoria própria (2021).

Portanto, foram no total 50 citações para a obra de Pinto (2011) e 48 citações para a obra de Araújo et al. (2012).

Verificando as citações, nenhum autor realizou a modelagem termodinâmica para o sistema proposto (o que possivelmente ocorreu devido à complexidade do sistema e sua dificuldade de predição por meio de métodos tradicionais), utilizando apenas os trabalhos como base para a realização de modelagem de outros equilíbrios de fase presentes no processo de produção do biodiesel.

Com a falta de dados comparativos para o mesmo sistema, foram escolhidos da literatura trabalhos com modelagens termodinâmicas por equações de estado com grau de complexidade semelhante ao do sistema contendo glicerol, etanol/metanol e CO₂, a fim de comparar os resultados obtidos por meio de equações de estado em relação aos obtidos pelas RNAs.

Em cada trabalho, quando a modelagem de um mesmo conjunto de dados ocorria através de duas equações diferentes, foi selecionada a melhor resposta ao sistema.

Foram selecionados três trabalhos que atendiam aos critérios de complexidade para comparação, que serão descritos a seguir.

O primeiro trabalho utilizado para comparação é o trabalho de Asoodeh et al. (2019), que é intitulado como “*Liquid–liquid equilibria of systems containing linseed oil biodiesel + methanol + glycerol: Experimental data and thermodynamic modeling*”, de

onde são utilizados os dados de comparação de um sistema contendo biodiesel, metanol e glicerol.

O segundo é o trabalho de Albuquerque et al. (2020), intitulado como “*Phase equilibrium modeling in biodiesel production by reactive distillation*”, que realiza a modelagem de diversos equilíbrios de fase de sistemas presentes na produção de biodiesel.

Outro trabalho do qual foram utilizados dados é o trabalho de Carvalho dos Santos et al. (2019), intitulado “*Thermodynamic analysis of biodiesel production systems at supercritical conditions*”, que também realiza a modelagem termodinâmica de sistemas supercríticos da produção do biodiesel.

Sendo assim, os resultados obtidos através da RNA foram comparados com estes três trabalhos, de modo a entender a qualidade do desempenho das redes ótimas construídas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. SEPARAÇÃO DOS DADOS ALIMENTADOS

Para começar a estruturar a rede neural, o primeiro teste foi feito no dimensionamento de dados. Com ele, o objetivo era descobrir qual era a melhor divisão dos dados para treinamento, validação e teste. Essa etapa tem grande importância, pois nela é possível entender como a divisão dos dados experimentais consegue influenciar o resultado.

O melhor resultado obtido representa a divisão de dados que permite à rede treinar de maneira suficiente para compreender o sistema, mas ainda permite que existam dados suficientes para realizar a validação do treinamento e os testes.

Nesta etapa, foram realizados 36 testes, sendo 18 deles para o metanol e 18 para o etanol. Os resultados referentes ao dimensionamento de dados estão explícitos nas Tabelas 7 e 8. Os valores de MSE e R^2 são relativos à etapa de validação do processo.

Tabela 7 - Análise do dimensionamento de dados para os sistemas com etanol

Rede	Arquitetura	Quantidade de dados empregada para treinamento					
		70%		75%		80%	
		MSE	R^2	MSE	R^2	MSE	R^2
1	FF 20-4	0,6991	0,9813	0,8513	0,9668	0,6453	0,9839
2	FF 5-5-7	10,2166	0,8501	6,3345	0,8484	5,2767	0,8335
3	CF 10-9	15,7251	0,6662	17,5751	0,4285	19,6875	0,5030
4	CF 5-5-7	10,2166	0,9948	6,3345	0,6234	5,2767	0,7199
5	Elm 10-7	0,3074	0,9939	12,0398	0,7075	32,5088	0,7325
6	Elm 2-5-1	15,0238	0,5682	12,3147	0,5610	22,4762	0,4454

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 8 - Análise do dimensionamento de dados para os sistemas com metanol

Rede	Arquitetura	Quantidade de dados empregada para treinamento					
		70%		75%		80%	
		MSE	R ²	MSE	R ²	MSE	R ²
1	FF 10-8	0,4723	0,9779	0,8834	0,9540	0,5968	0,9314
2	FF 5-5-7	0,8957	0,9619	0,9913	0,9210	1,7703	0,8660
3	CF 10-15	0,8256	0,9379	0,8478	0,9640	9,3019	0,6248
4	CF 5-5-3	1,4208	0,9352	1,2306	0,8998	0,8955	0,9714
5	Elm 5-5	1,2126	0,9536	4,9224	0,8327	4,5500	0,8633
6	Elm 5-5-2	2,4595	0,9343	0,9285	0,9743	0,3652	0,9847

Fonte: Autoria própria (2021).

Como pode ser visualizado pelas tabelas, é comprovado que a variação na quantidade de dados altera o resultado final do processo. Para analisar os resultados, somente foram consideradas os testes onde uma determinada porcentagem de dados obtinha tanto MSE e R² como sendo os melhores para aquela arquitetura.

Em outras palavras, os testes de número 1, 2, 4 e 6 para etanol e 3 para o metanol foram considerados inconclusivos, pois a divisão de dados que apresentou melhor MSE não teve o melhor R², o que quer dizer que a divisão é a melhor para um parâmetro, mas não para ambos.

Desta forma, a divisão escolhida foi de 70% para treino, 15% para validação e 15% para teste, pois essa foi a divisão com melhor resultado de MSE e R² em 5 dos 12 testes (redes 3 e 5 para o etanol e 1, 2 e 5 para o metanol), sendo esta configuração utilizada em todos os testes posteriores.

Em estudo de Tarelko e Rudski (2020) referente ao desenvolvimento de RNAs ligadas ao consumo de combustível, foram testados quatro métodos de divisão de dados, aliados a uma função de divisão para randomizar a quantidade de dados para

treino, validação e teste. Como resultado, as taxas obtidas foram de 70% dos dados para teste, 20% dos dados para validação e 10% dos dados para teste.

Já no trabalho de Ansari et al. (2018), referente a predição da viscosidade de nanofluidos por RNAs, a configuração de dimensionamento de dados foi de 70% para treino, 15% para validação e 15% para teste.

Portanto, o melhor resultado para o dimensionamento de dados encontrado se aproxima do da literatura, que apresenta valores semelhantes de divisão para uma grande quantidade de casos.

4.2. ALGORITMOS DE TREINAMENTO

Com os dados dimensionados, o próximo teste teve como objetivo entender qual o melhor algoritmo para treinamento. Cada algoritmo de treinamento utiliza um método específico para reduzir o erro entre os resultados preditos e os experimentais a cada passo da interação.

Cada método de redução de erro e, conseqüentemente, cada algoritmo de treinamento funciona melhor de acordo com o sistema utilizado e como os dados variam de acordo com a variação de componentes das amostras.

Dessa maneira, foram realizados os testes nos algoritmos de treinamento de Gradiente Escalado Conjugado (`trainscg`), Gradiente Descendente com Momentum (`traingdm`), Gradiente Descendente (`traingd`), Algoritmo de Retropropagação Resiliente ou “RPROP” (`trainrp`), Levenberg-Marquardt (`trainlm`) e Gradiente Descendente com taxa de aprendizado adaptativo (`traingda`).

Nesta etapa, foram realizados 72 testes, sendo 36 relativos aos sistemas com etanol e 36 relativos aos de metanol. Os resultados referentes aos algoritmos de treinamento estão demonstrados nas Tabelas 9, 10, 11 e 12, para os sistemas contendo etanol e metanol, respectivamente.

Tabela 9 - Análise das funções de treinamento para os sistemas com etanol (a)

Rede	Arquitetura	Função de treino utilizada					
		trainscg		traingdm		traingd	
		MSE	R ²	MSE	R ²	MSE	R ²
7	FF 20-4	17,9097	0,4905	956,9905	0,0000	33,0353	0,2120
8	FF 5-5-7	38,0666	0,1563	260,5305	0,3410	62,0844	0,0052
9	CF 10-9	24,3737	0,5770	41,6607	0,2161	136,8113	0,0013
10	CF 5-5-7	11,8528	0,3661	-	-	-	-
11	Elm 10-7	18,6117	0,5441	288,7423	0,3393	26,2792	0,4175
12	Elm 2-5-1	22,0487	0,3217	19,7999	0,4323	12,7270	0,4637

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 10 - Análise das funções de treinamento para os sistemas com etanol (b)

Rede	Arquitetura	Função de Treino Utilizada					
		trainrp		trainlm		traingda	
		MSE	R ²	MSE	R ²	MSE	R ²
7	FF 20-4	2,9964	0,9181	0,0720	0,9976	38,1261	0,2514
8	FF 5-5-7	48,4947	0,0127	19,1702	0,6713	28,4208	0,3633
9	CF 10-9	21,2059	0,7352	8,8232	0,8211	30,6091	0,4611
10	CF 5-5-7	20,0547	0,3873	9,6063	0,6239	87,2235	0,1478
11	Elm 10-7	7,5154	0,8248	10,5456	0,7646	33,4040	0,1860
12	Elm 2-5-1	10,2562	0,6254	5,2558	0,7570	30,4230	0,0106

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 11 - Análise das funções de treinamento para os sistemas com metanol (a)

Rede	Arquitetura	Função de Treino Utilizada					
		trainscg		traingdm		traingd	
		MSE	R ²	MSE	R ²	MSE	R ²
7	FF 10-8	1,6972	0,9345	43,1576	0,0242	7,0200	0,6775
8	FF 5-5-7	13,5106	0,3102	15,7642	0,1828	18,4505	0,0727
9	CF 10-15	2,5070	0,8182	223,2064	0,1168	5,9839	0,4799
10	CF 5-5-3	4,9495	0,7873	6,2002	0,7542	12,5838	0,5231
11	Elm 5-5	7,4579	0,5337	16,8557	0,4379	7,8608	0,5797
12	Elm 5-5-2	21,3625	0,6064	33,4017	0,2157	34,1755	0,2810

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 12 - Análise das funções de treinamento para os sistemas com metanol (b)

Rede	Arquitetura	Função de Treino Utilizada					
		trainrp		trainlm		traingda	
		MSE	R ²	MSE	R ²	MSE	R ²
7	FF 10-8	6,9862	0,5868	2,5093	0,8865	5,0491	0,5739
8	FF 5-5-7	5,3593	0,7318	1,8797	0,9232	19,2607	0,0122
9	CF 10-15	1,1454	0,8974	0,5805	0,9477	2,7927	0,8695
10	CF 5-5-3	5,4215	0,8132	0,9886	0,9579	22,7418	0,1221
11	Elm 5-5	2,5446	0,8301	2,7000	0,8269	10,2582	0,6504
12	Elm 5-5-2	15,0132	0,7156	0,6241	0,9850	0,8695	0,0355

Fonte: Autoria própria (2021).

Por meio das tabelas desta seção, também é possível afirmar que o emprego de diferentes funções de treinamento resulta em diferentes resultados na rede neural. Vale ressaltar que, nesse teste, não houve resultados considerados inconclusivos, visto que todas as redes que apresentaram o melhor MSE do teste também apresentaram o melhor R^2 .

Sendo assim, a função de treinamento escolhida foi o algoritmo de aprendizagem de Levenberg-Marquardt ('trainlm'), que apresentou o melhor resultado em 9 dos 12 experimentos realizados para o teste de algoritmo de treinamento (7, 8, 9, 10 e 12 para o etanol e 8, 9, 10 e 12 para o metanol).

O algoritmo de Levenberg-Marquardt tem como principal característica sua rápida velocidade de treino, quando comparado aos demais métodos. Isso ocorre devido ao algoritmo basear-se em uma matriz de gradientes (Hessiana), que consegue antecipar a taxa de aprendizado em cada direção do problema. Dessa maneira, ao calcular cada ponto, o algoritmo consegue identificar para qual direção irá ocorrer o melhor aprendizado, tornando-se bastante eficiente (MISHRA; CHAUDHURI, 2021).

Portanto, a partir de então foram estabelecidos dois parâmetros que seguiram para os próximos testes, sendo eles a divisão de dados com 70% para treinamento, 15% para validação e 15% para teste e o algoritmo de treinamento de Levenberg-Marquardt.

4.3. PARÂMETROS DE TREINAMENTO

Com dimensionamento de dados e funções de treinamento definidas, esta etapa do trabalho teve por objetivo entender quais os melhores parâmetros de treinamento aliados ao algoritmo de Levenberg-Marquardt.

No entanto, os parâmetros iniciais sugeridos pelo Matlab resultaram em resultados satisfatórios, fazendo com que o teste de parâmetros não fosse necessário.

Dessa maneira, os parâmetros utilizados aliados ao algoritmo de Levenberg-Marquardt estão expostos na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de Treinamento Utilizados

Parâmetro	Nome de código	Função	Valor Utilizado
Épocas de Treino	epochs	Estabelecer o número máximo de iterações durante o treinamento	1000
Objetivo	goal	Estabelecer o erro mínimo pretendido	0
Número máximo de falhas	max_fail	Estabelecer o número máximo de iterações em sequência que ocorrem sem melhoria no resultado	6
Gradiente mínimo de performance	min_grad	Estabelecer o valor mínimo que o gradiente pode alcançar em uma iteração	$1e^{-07}$
Momentum inicial	mu	Estabelecer o valor inicial do parâmetro de "momentum"	0,001
Fator de decaimento de momentum	mu_dec	Estabelecer o fator responsável por variações negativas no parâmetro "momentum"	0,1
Fator de aumento de momentum	mu_inc	Estabelecer o fator responsável por variações positivas no parâmetro "momentum"	10
Momentum máximo	mu_max	Estabelecer o valor máximo ao qual o parâmetro "momentum" pode alcançar	$1e^{10}$

Fonte: Autoria própria (2021).

4.4. FUNÇÕES DE ATIVAÇÃO

Com o dimensionamento de dados, função de treinamento e parâmetros de treinamento estabelecidos, foram realizados os testes para as funções de ativação. Com estes, o objetivo se torna mais específico, buscando compreender como cada função de ativação funciona, relacionando-se às arquiteturas de Elman, *Cascade-Forward* e *Feed-Forward*.

Como o número de testes desta etapa é bastante alto, totalizando 156 arquiteturas, serão demonstrados nas tabelas desta seção apenas os resultados considerados satisfatórios, tendo R^2 de validação maior que 0,9. Os resultados estão especificados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 - Teste das Funções de Ativação para o sistema com etanol

Rede	Arquitetura	Função de Ativação	MSE	R²
13	Elm 10-7	<i>Softmax</i>	0,4276	0,9908
14	CF 10-9	<i>Radbas</i>	0,0740	0,9980
15	CF 10-9	<i>Radbasn</i>	0,0280	0,9992
16	FF 20-4	<i>Logsig</i>	0,7448	0,9868
17	FF 20-4	<i>Tansig</i>	0,3730	0,9935
18	CF 5-5-7	<i>Tribas</i>	0,5750	0,9868
19	FF 5-5-7	<i>Radbasn</i>	0,3321	0,9862

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 15 - Teste das Funções de Ativação para o sistema com metanol

Rede	Arquitetura	Função de Ativação	MSE	R²
13	Elm 5-5	<i>Logsig</i>	0,7579	0,9546
14	Elm 5-5	<i>Poslin</i>	1,2746	0,9235
15	Elm 5-5	<i>Radbas</i>	0,6872	0,9602
16	Elm 5-5	<i>Tribas</i>	0,6905	0,9680
17	Elm 5-5	<i>ElliotSig</i>	1,0470	0,9382
18	Elm 5-5	<i>Tansig</i>	0,7692	0,9588
19	Elm 5-5	<i>Satlins</i>	0,9929	0,9556
20	Elm 5-5	<i>Softmax</i>	0,7149	0,9579
21	CF 10-15	<i>Logsig</i>	0,7570	0,9590
22	CF 10-15	<i>Poslin</i>	0,3574	0,9800
23	CF 10-15	<i>Radbas</i>	0,8410	0,9540

Tabela 15 (Continuação) - Teste das Funções de Ativação para o sistema com metanol

Rede	Arquitetura	Função de Ativação	MSE	R²
24	CF 10-15	<i>Radbasn</i>	0,5259	0,9706
25	CF 10-15	<i>Tribas</i>	0,2617	0,9850
26	CF 10-15	<i>Elliotstg</i>	0,3319	0,9810
27	CF 10-15	<i>Tansig</i>	0,8313	0,9590
28	CF 10-15	<i>Satllns</i>	0,4010	0,9813
29	CF 10-15	<i>Softmax</i>	0,4583	0,9741
30	FF 10-8	<i>Logsig</i>	0,6617	0,9560
31	FF 10-8	<i>Poslin</i>	0,8977	0,9405
32	FF 10-8	<i>Radbas</i>	0,5164	0,9673
33	FF 10-8	<i>Radbasn</i>	0,9488	0,9401
34	FF 10-8	<i>Satlin</i>	0,4241	0,9721
35	FF 10-8	<i>Tribas</i>	1,2218	0,9227
36	FF 10-8	<i>Elliotstg</i>	0,6359	0,9569
37	FF 10-8	<i>Tansig</i>	0,4320	0,9709
38	FF 10-8	<i>Satllns</i>	0,9685	0,9391
39	FF 10-8	<i>Softmax</i>	0,6229	0,9584
40	Elm 5-5-2	<i>Logsig</i>	0,6125	0,9723
41	Elm 5-5-2	<i>Radbas</i>	0,6137	0,9737
42	Elm 5-5-2	<i>Elliotstg</i>	0,7221	0,9656
43	Elm 5-5-2	<i>Tansig</i>	0,8778	0,9660

Tabela 15 (Continuação) - Teste das Funções de Ativação para o sistema com metanol

Rede	Arquitetura	Função de Ativação	MSE	R²
44	Elm 5-5-2	<i>Softmax</i>	0,9925	0,9629
45	CF 5-5-3	<i>Tansig</i>	0,7658	0,9132
46	FF 5-5-7	<i>Logsig</i>	1,0269	0,9540
47	FF 5-5-7	<i>Radbas</i>	0,8912	0,9596
48	FF 5-5-7	<i>Radbasn</i>	1,7121	0,9290
49	FF 5-5-7	<i>Satlin</i>	1,0378	0,9500
50	FF 5-5-7	<i>Tribas</i>	1,4887	0,9348
51	FF 5-5-7	<i>ElliotSig</i>	1,9954	0,9179
52	FF 5-5-7	<i>Tansig</i>	1,5764	0,9312
53	FF 5-5-7	<i>Softmax</i>	1,1368	0,9438

Fonte: Autoria própria (2021).

Como pode ser visualizado, várias redes obtiveram bons desempenhos para modelagem do sistema considerando seus valores estatísticos de MSE e R². Para sintetizar os resultados, foram selecionadas no máximo três funções de ativação para cada arquitetura, resultando nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 - Melhores funções de ativação encontradas para o etanol

Rede	Neurônios	Arquitetura	Função de Ativação
13	10-7	Elman	Softmax
14	10-9	<i>Cascade-Forward</i>	Radbas
15	10-9	<i>Cascade-Forward</i>	Radbasn
16	20-4	<i>Feed-Forward</i>	Logsig
17	20-4	<i>Feed-Forward</i>	Tansig
18	5-5-7	<i>Cascade-Forward</i>	Tribas
19	5-5-7	<i>Feed-Forward</i>	Radbasn

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 17 - Melhores funções de ativação encontradas para o metanol

Rede	Neurônios	Arquitetura	Função de Ativação
13	5-5	Elman	Logsig
15	5-5	Elman	Radbas
16	5-5	Elman	Tribas
25	10-15	<i>Cascade-Forward</i>	Tribas
26	10-15	<i>Cascade-Forward</i>	Elliotstsig
28	10-15	<i>Cascade-Forward</i>	Satlines
32	10-8	<i>Feed-Forward</i>	Radbas
34	10-8	<i>Feed-Forward</i>	Satlines
37	10-8	<i>Feed-Forward</i>	Tansig
40	5-5-2	Elman	Logsig
41	5-5-2	Elman	Radbas
43	5-5-2	Elman	Tansig

Tabela 17 (Continuação) - Melhores funções de ativação encontradas para o metanol

Rede	Neurônios	Arquitetura	Função de Ativação
45	5-3-3	<i>Cascade-Forward</i>	Tansig
46	5-5-7	<i>Feed-Forward</i>	Logsig
47	5-5-7	<i>Feed-Forward</i>	Radbas
53	5-5-7	<i>Feed-Forward</i>	Softmax

Fonte: Autoria própria (2021).

Nesse ponto, as redes encontradas já apresentam em sua maioria resultados satisfatórios, com R^2 de validação maior que 0,9. Com isso, o próximo e último passo é um ajuste bastante fino quando comparado aos demais, relacionado ao número de neurônios por camada, que dá origem às redes ótimas do trabalho.

4.5. REDES ÓTIMAS

Por fim, para as redes ótimas, já se tem estabelecidos o dimensionamento de dados, algoritmo de treinamento, parâmetros de treinamento e melhores funções de ativação. A partir disso, foram variados os números de neurônios nas camadas ocultas para buscar um ajuste mais fino.

Essa etapa tem o maior número de testes realizados, totalizando 252. Portanto, serão descritos os melhores resultados, com R^2 de validação superior a 0,95.

4.5.1. Sistema Glicerol + CO₂ + Etanol

Para sintetizar os dados e facilitar a visualização, as melhores redes do sistema contendo etanol serão dispostas no Apêndice A, enquanto será exposta na Tabela 18 somente o melhor resultado obtido no teste para cada arquitetura.

Tabela 18 - Melhores redes para o sistema contendo etanol por arquitetura

Rede	Arquitetura	Neurônios nas camadas ocultas	Função de Ativação	MSE	R ²
20	Elman	10-9	<i>Softmax</i>	0,0896	0,9982
25	<i>Cascade-Forward</i>	6-9	<i>Softmax</i>	0,3758	0,9865
27	<i>Feed-Forward</i>	16-4	<i>Tansig</i>	0,0892	0,9957

Fonte: Autoria própria (2021).

Dessa maneira, para o sistema contendo etanol, a melhor configuração de rede encontrada é a de número 20, representada por uma arquitetura do tipo Elman, com 10 e 9 neurônios nas camadas ocultas e função de ativação *softmax* em sua primeira camada oculta, que resultou em um MSE de validação de 0,0896 e R² de validação 0,9982.

A configuração de rede utilizando a arquitetura de Elman teve resultados muito próximos da rede de número 27, que utilizou arquitetura *Feed-Forward*, com 16 e 4 neurônios nas camadas ocultas e função de ativação *tansig* na primeira camada oculta. Por sua vez, a melhor rede da arquitetura *Cascade-Forward* teve resultado um pouco abaixo das outras duas arquiteturas, mas também apresentou valores de R² próximos de 1 e valor de MSE baixo.

No trabalho de Petroli (2019), em um sistema parecido ao estudado, contendo Biodiesel, CO₂ e etanol, o melhor desempenho encontrado também foi de uma arquitetura do tipo Elman com a presença de duas camadas ocultas. Isso sugere que a arquitetura de Elman tem uma grande capacidade de predição para sistemas termodinâmicos da produção do biodiesel/glicerol, utilizando etanol como álcool.

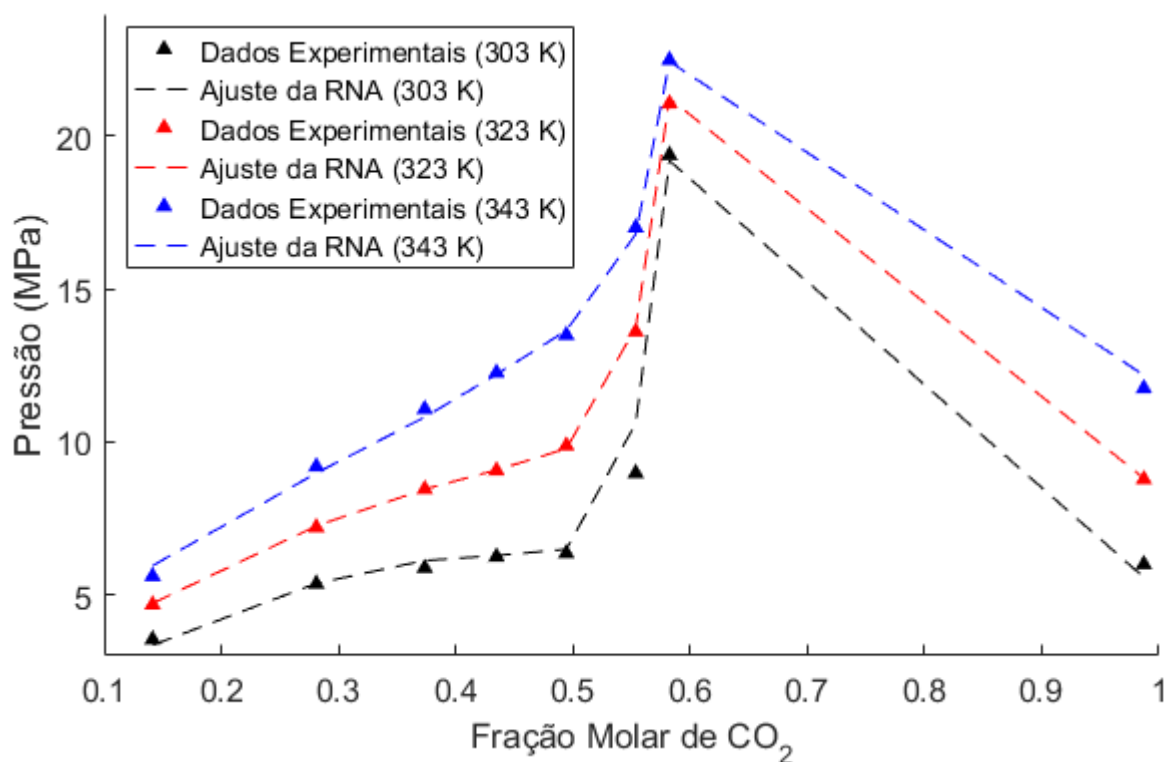
Um ponto interessante a ser discutido é que as três redes da tabela 18 tem funções de ativação que utilizam normalização entre -1 e +1, demonstrando que esse é o melhor ajuste de normalização para o sistema contendo etanol. A normalização adequada dos valores é um passo importante do tratamento de dados, podendo corrigir distorções e gerar resultados mais precisos (YIN et al., 2021).

Ao visualizar o desempenho das três melhores arquiteturas, é possível também perceber que os resultados obtidos nos testes anteriores para

dimensionamento de dados, algoritmos de treinamento, parâmetro de treinamento e funções de ativação estão corretos, pois a RNA com esses ajustes conseguiu prever o sistema de maneira eficiente utilizando diferentes configurações de arquitetura, número de neurônios e funções de ativação.

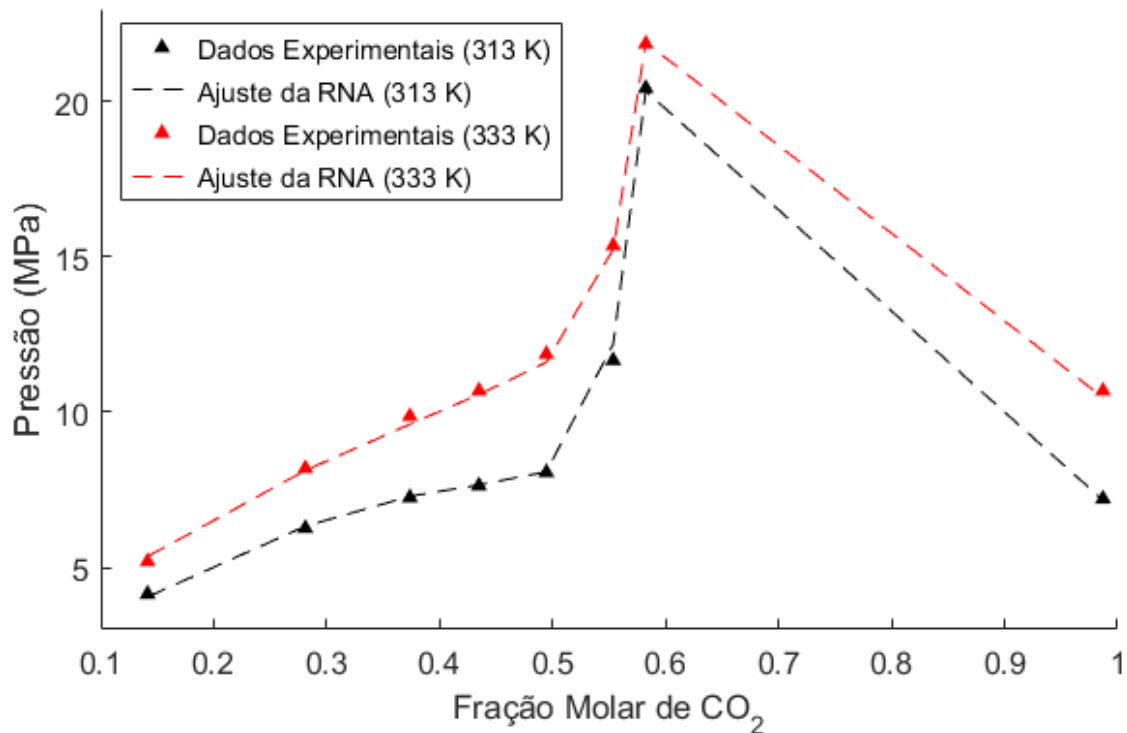
Para melhor compreensão da qualidade do ajuste de rede, foram plotados os valores do ajuste da melhor rede encontrada em relação aos dados experimentais. As Figuras 10 e 11 dizem respeito a proporção de glicerol para etanol de 1:12, as Figuras 12 e 13 de 1:20 e 14 e 15 de 1:30.

Figura 10 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Etanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela rede 20



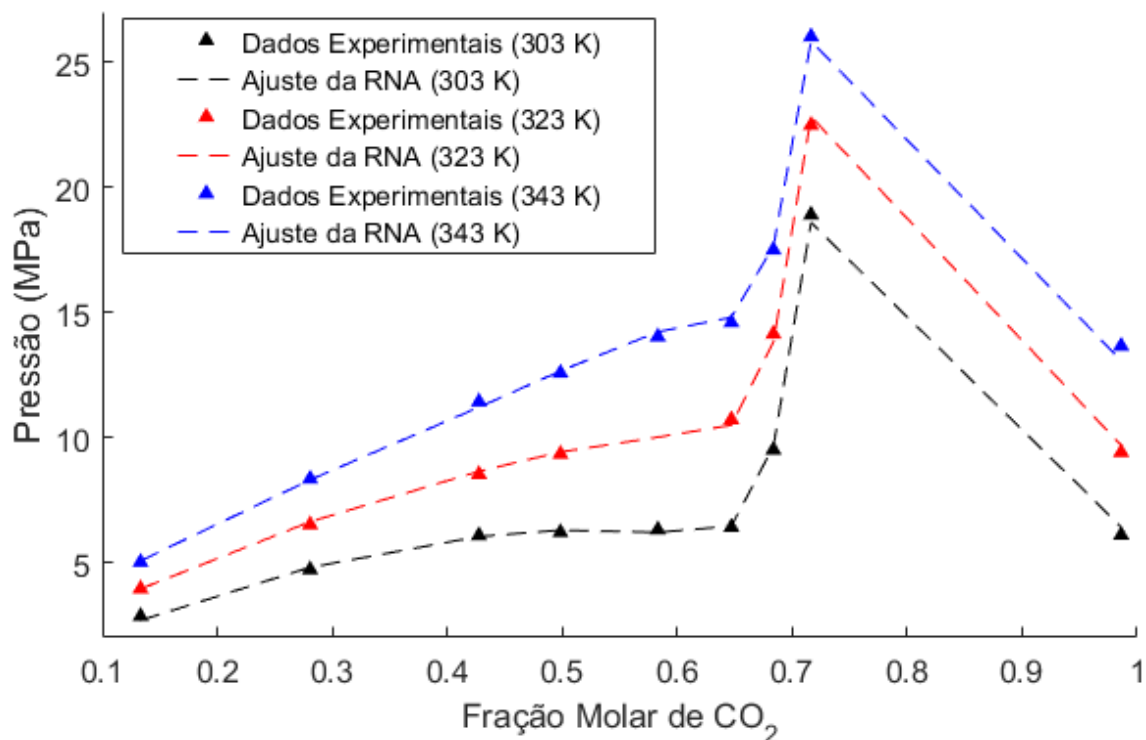
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 11 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Etanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela rede 20



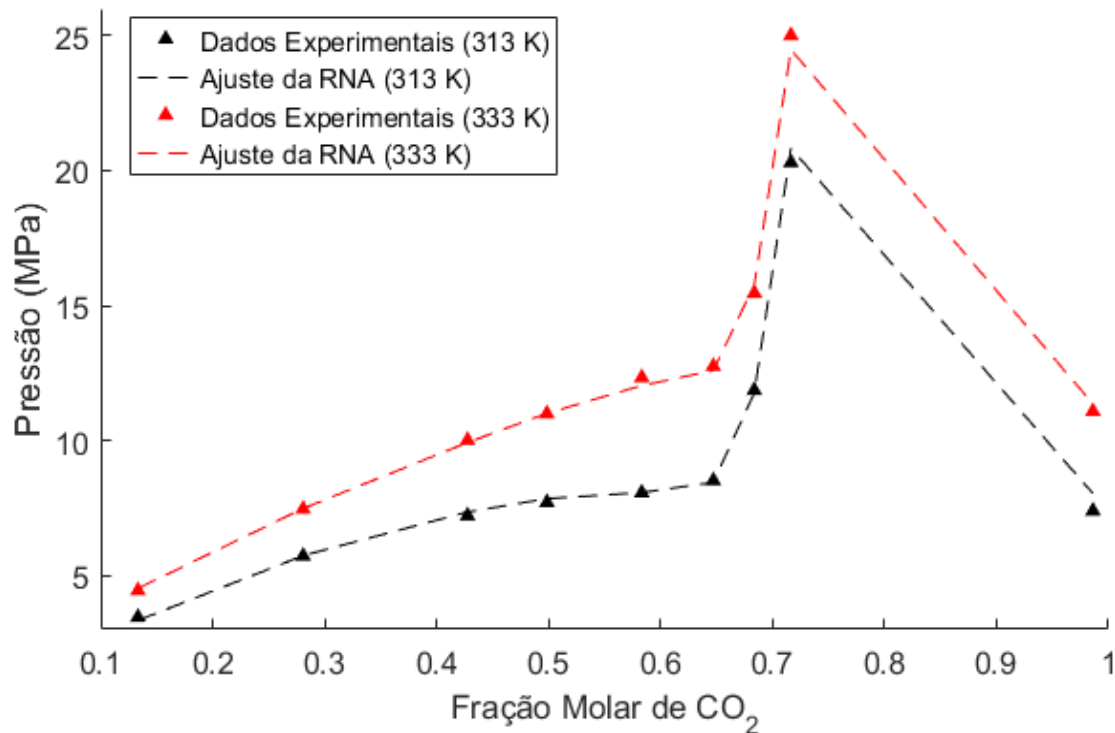
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 12 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Etanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela rede 20



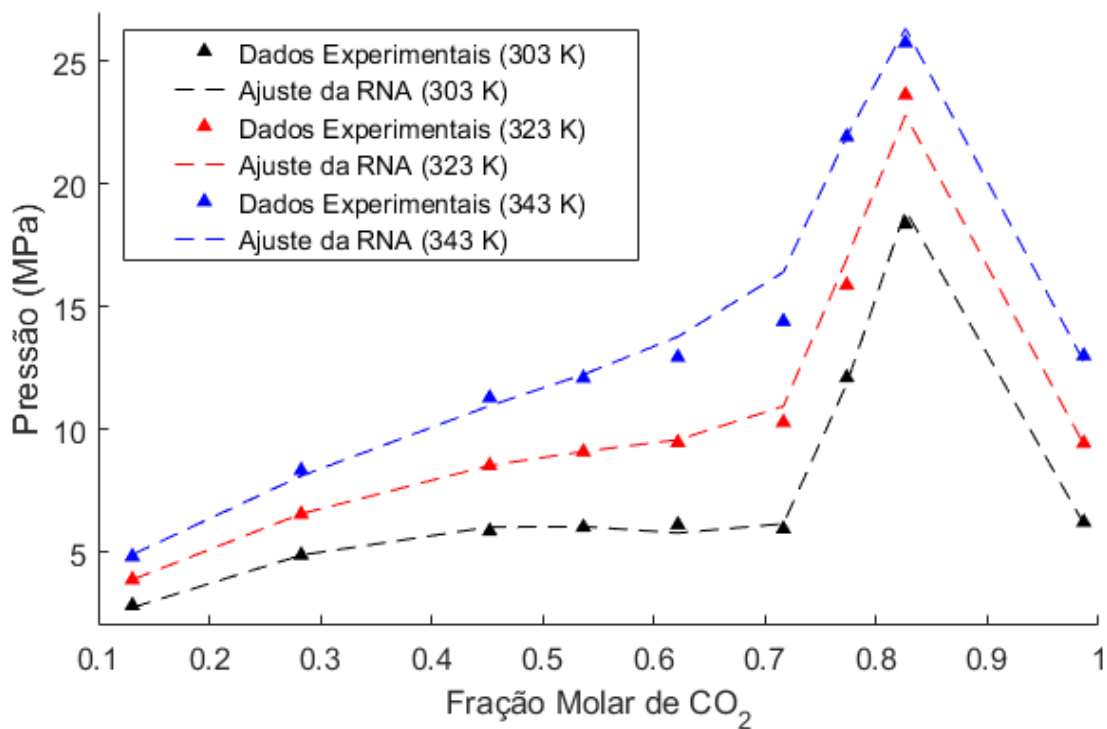
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 13 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Etanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela rede 20



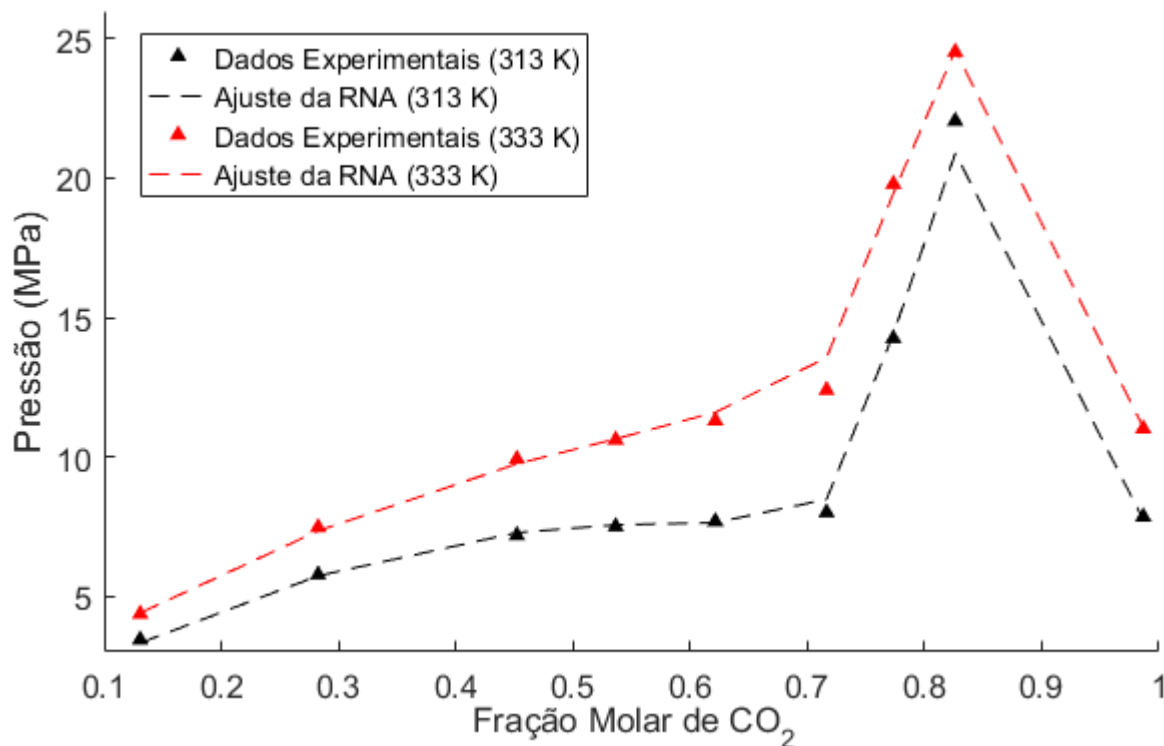
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 14 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Etanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela rede 20



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 15 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Etanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela rede 20



Fonte: Autoria própria (2021).

Analisando as figuras, é possível perceber que a rede consegue formar uma modelagem muito eficiente em relação aos dados experimentais, com a curva de predição passando por pontos próximos aos valores experimentais.

Também é possível perceber que a rede alcançou valores próximos mesmos nos extremos de pressão (valores próximos a 25 MPa), sugerindo que possivelmente a rede consiga prosseguir com a predição para maiores valores, caso estes sejam aplicados ao estudo. Isso demonstra a grande capacidade de adaptação da rede neural aos dados experimentais estudados.

4.5.2. Sistema Glicerol + CO₂ + Metanol

Da mesma maneira que para o sistema contendo etanol, as melhores redes do sistema contendo metanol serão dispostas no Apêndice B, enquanto será exposta a Tabela 19 com o melhor resultado obtido no teste para cada arquitetura.

Tabela 19 - Melhores redes para o sistema contendo metanol por arquitetura

Rede	Arquitetura	Neurônios nas camadas ocultas	Função de Ativação	MSE	R ²
54	Elman	5-9	<i>Radbas</i>	0,6297	0,9810
77	<i>Cascade-Forward</i>	5-5-3	<i>Softmax</i>	0,1283	0,9910
88	<i>Feed-Forward</i>	12-8	<i>Radbas</i>	0,2739	0,9883

Fonte: Autoria própria (2021).

Vale ressaltar que para a rede ótima de Elman do sistema contendo metanol, a rede que apresentou melhor desempenho de MSE foi a de número 54, enquanto a com melhor valor de R² foi a de número 55. Como a literatura utiliza majoritariamente os valores estatísticos relacionados ao MSE, a exemplo dos trabalhos de Asoodeh et al. (2019), Carvalho dos Santos et al. (2020) e Albuquerque et al. (2020), foi considerada como melhor resultado a rede de número 54, por esta apresentar menor MSE.

Comparando os resultados obtidos pelas três melhores redes para o sistema contendo metanol, a configuração de melhor desempenho estatístico é a de número 77, que utiliza a arquitetura de rede *Cascade-Forward*, com configuração de 5, 5 e 3 neurônios nas camadas ocultas, que atingiu um valor de MSE de validação de 0,1283 e R² de 0,9910.

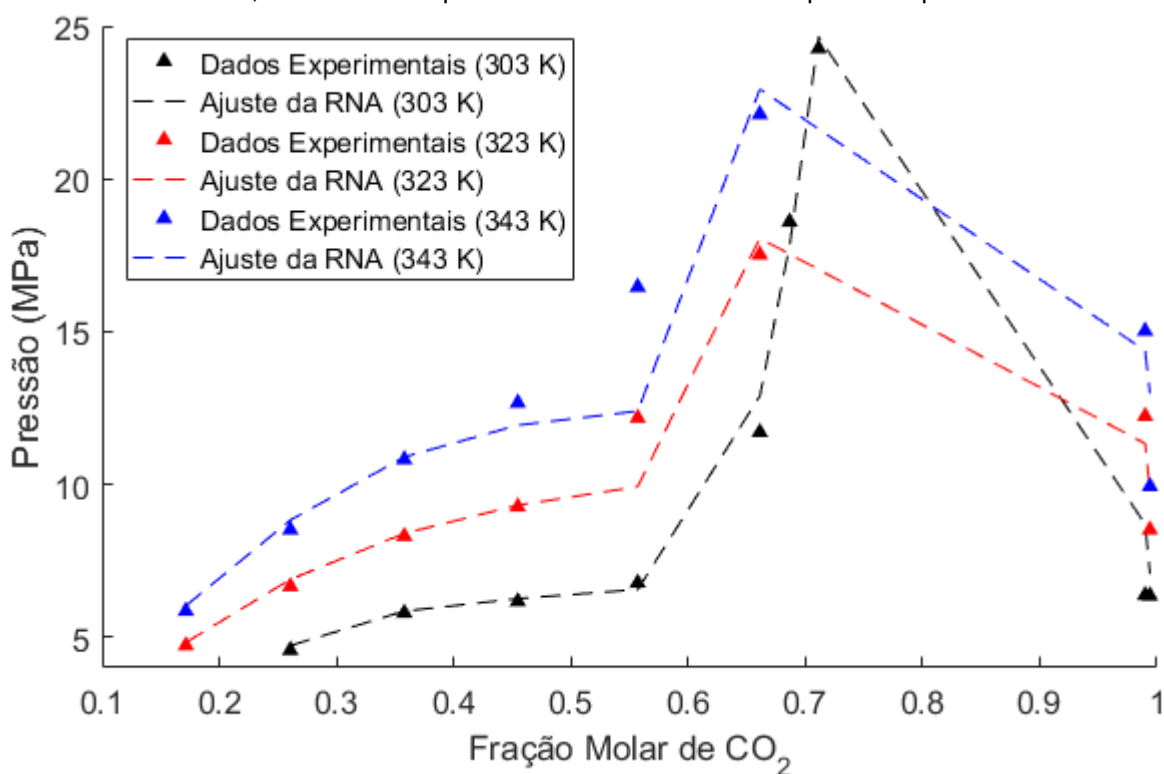
A arquitetura de rede de melhor ajuste teve valores consideravelmente melhores em MSE e R² em relação às redes do tipo *Feed-Forward* e Elman. Contudo, essas duas arquiteturas ainda têm valores de MSE bastante reduzidos e R² próximo de 1, sendo também ajustes satisfatórios.

Porém, ao realizar a visualização dos ajustes de dados, foi possível perceber que apesar de os resultados estatísticos da função *Cascade-Forward* serem os melhores encontrados para o sistema do metanol, o melhor ajuste visual da função ocorreu para a rede 88, que utilizou a função *Feed-Forward*.

Portanto, foram plotados nos gráficos os valores de dados experimentais em função do ajuste da rede *Feed-Forward*, que estão expostos nas Figuras 16 e 17 para

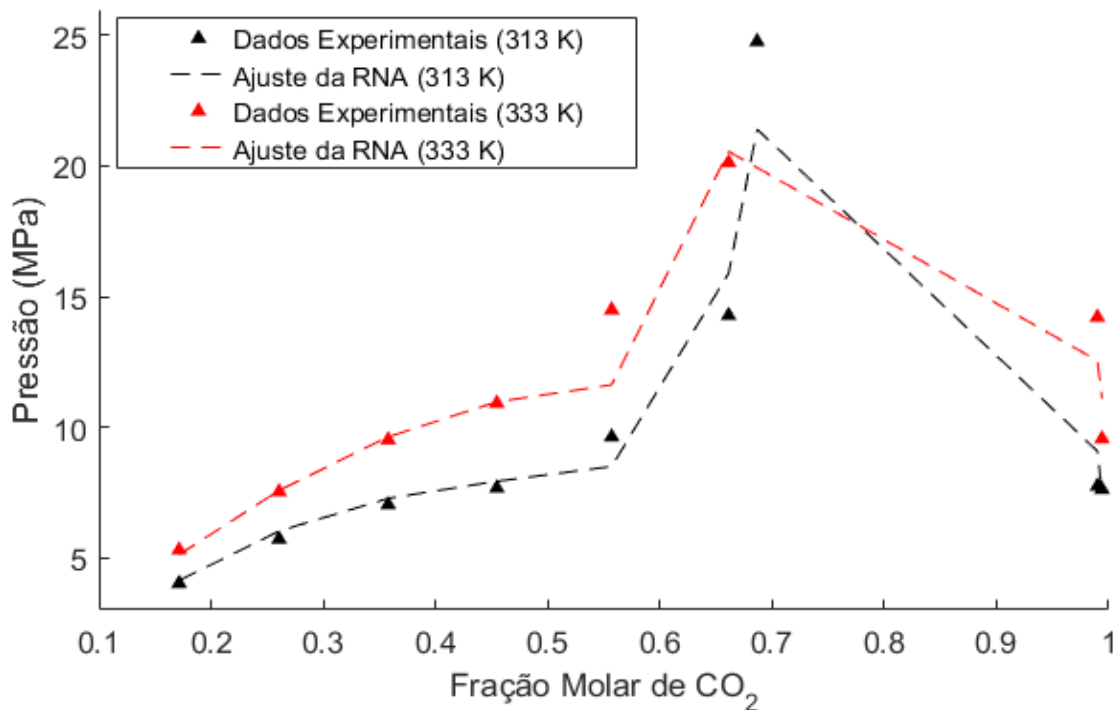
a proporção de glicerol para metanol de 1:12, Figuras 18 e 19 para a proporção 1:20 e 20 e 21 para a proporção 1:30. O ajuste da rede de Elman, que tem o melhor ajuste estatístico, está descrito no anexo C.

Figura 16 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela rede 88



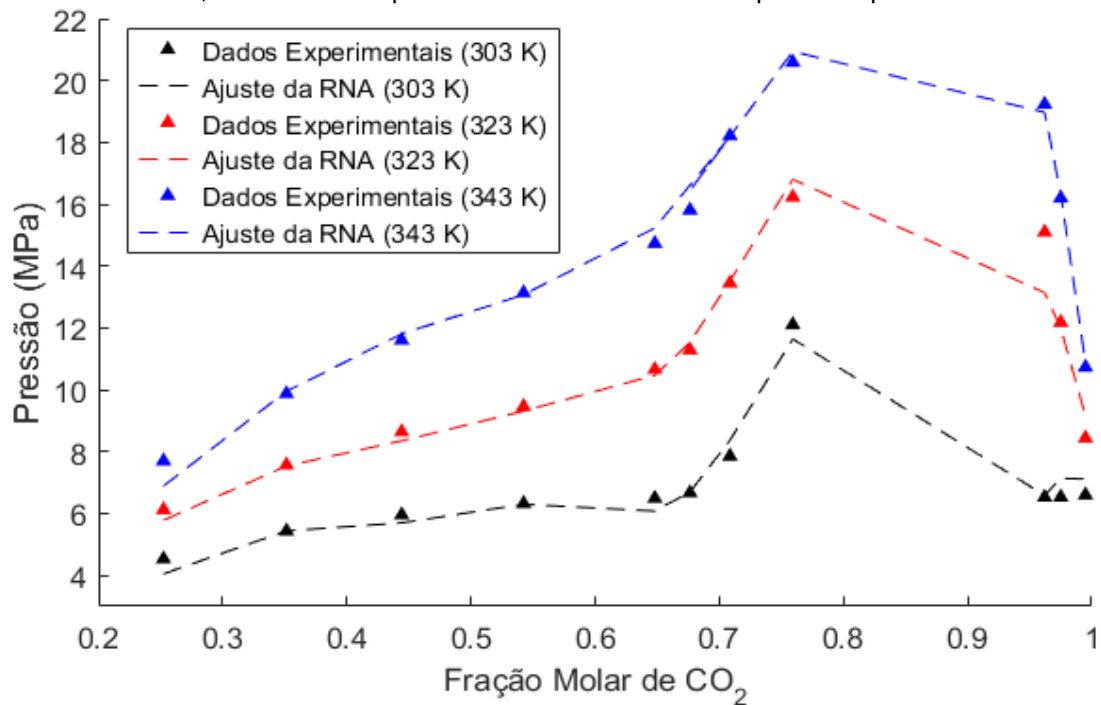
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 17 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela rede 88



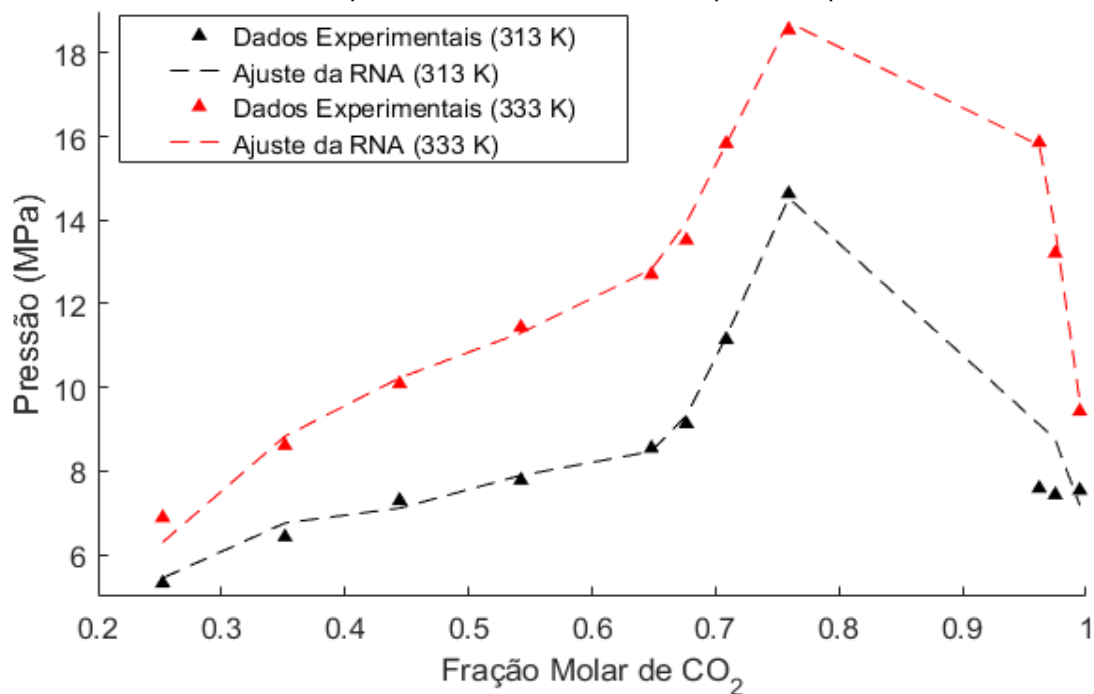
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 18 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela rede 88



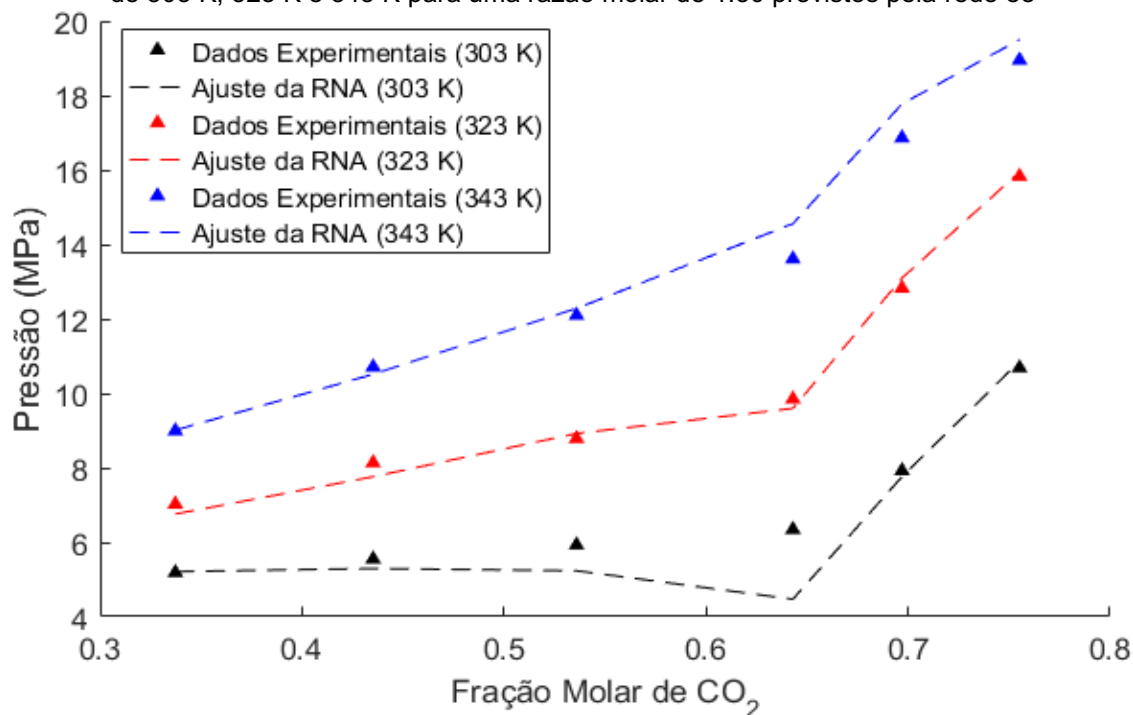
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 19 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela rede 88



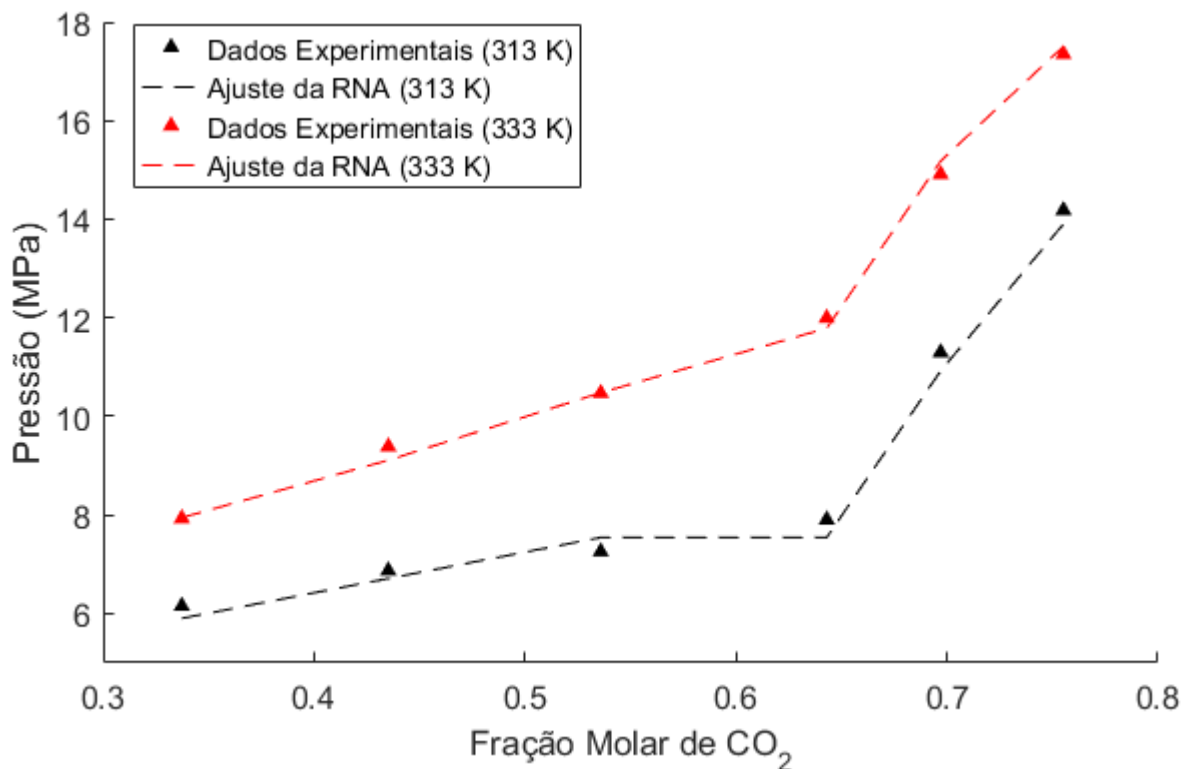
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 20 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela rede 88



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 21 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela rede 88



Fonte: Autoria própria (2021).

Observando as figuras relativas ao melhor ajuste gráfico encontrado entre as melhores redes de cada arquitetura, é possível perceber que a rede também consegue descrever com eficiência a maior parte dos pontos do sistema.

Para o sistema contendo metanol, as principais divergências entre os dados experimentais e os valores encontrados pela rede ocorreram nos pontos de maior pressão do sistema. A falha de aprendizagem da rede nessa faixa de pressão possivelmente ocorre em função da menor quantidade de pontos experimentais nessa região.

O principal local onde não ocorreu um ajuste eficiente se encontra localizado na figura 17, para a temperatura de 313 K, no ponto onde a fração molar de CO₂ é aproximadamente 0,7. É possível perceber que o ajuste busca o ponto de pressão máxima, mas não consegue alcançá-lo de maneira eficiente. Pode ser observado que no ponto em questão ocorre um valor de pressão bastante discrepante em relação aos valores próximos para a mesma faixa de temperatura, o que justifica a dificuldade em ajustar a curva aos dados experimentais de maneira eficiente.

4.5.3. Comparação de Resultados

Uma vez realizada a discussão dos resultados por meio dos parâmetros estatísticos do modelo, a continuação da discussão é realizada comparando os resultados obtidos com os resultados de trabalhos da literatura, que buscaram realizar a predição dos sistemas utilizando equações de estado.

Para comparar os resultados, são demonstrados os valores encontrados nos trabalhos de Asoodeh et al. (2019), Albuquerque et al. (2020) e Carvalho dos Santos et al. (2020), nas Tabelas 20, 21 e 22, respectivamente.

Os valores de RMSD dos trabalhos foram transformados em MSE, a fim de facilitar a comparação entre os dados dos trabalhos e das RNAs.

Tabela 20 - Dados do trabalho de Asoodeh et al. (2019)

Equilíbrio testado	Método termodinâmico	RMSD	MSE
Biodiesel + Metanol + Glicerol	NRTL (Sem Closure eq.)	1,574	2,477
Biodiesel + Metanol + Glicerol	NRTL (Com Closure eq.)	1,483	2,199
Biodiesel + Metanol + Glicerol	UNIQUAC (Sem Closure eq.)	1,380	1,904
Biodiesel + Metanol + Glicerol	UNIQUAC (Com Closure eq.)	1,287	1,656

Fonte: Asoodeh et al. (2019)

Tabela 21 - Dados do trabalho de Albuquerque et al. (2020)

Equilíbrio testado (LLE)	Método termodinâmico	RMSD	MSE
Metanol + MEAG ^a + Glicerol	NRTL 3	1,25	1,562
Metanol + Biodiesel + Ácido Oleico	NRTL 1	1,97	3,881
Metanol + Biodiesel + Glicerol	NRTL 3	0,74	0,548
MEAG ^a + Biodiesel + Glicerol	NRTL 1	0,67	0,449

aMEAG – Metil ésteres de ácidos graxos

Fonte: Albuquerque et al. (2020)

Tabela 22 - Dados do trabalho de Carvalho dos Santos et al. (2019)

Equilíbrio testado	RMSD	MSE
Metanol + Glicerol + Laurato de Metila	1,003	1,006
Matanol + Glicerol + Miristato de Metila	0,766	0,587
Metanol + Glicerol + Palmirato de Metila	0,595	0,354

Fonte: Carvalho dos Santos et al. (2019)

Observando os resultados obtidos nos trabalhos de comparação, pode ser construída a tabela dos melhores resultados obtidos por cada trabalho, bem como pelas Redes Neurais Artificiais aplicadas neste trabalho, sendo expostos na Tabela 23.

Tabela 23 - Melhores valores obtidos em cada trabalho referente ao seu método

Componentes do equilíbrio	Método utilizado	MSE	Referência
Biodiesel + Metanol + Glicerol	UNIQUEAC (Com Closure eq.)	1,656	Asoodeh et al. (2019)
MEAG ^a + Biodiesel + Glicerol	NRTL 1	0,449	Albuquerque et al. (2020)
Metanol + Glicerol + Palmitato de Metila	PC - SAFT	0,354	Carvalho dos Santos et al. (2019)
Glicerol + CO ₂ + Metanol	RNA CF 5-5-3	0,1283	Este trabalho
Glicerol + CO ₂ + Etanol	RNA Elm 10-9	0,0892	Este trabalho

aMEAG – Metil ésteres de ácidos graxos

Fonte: Autoria própria (2021).

Observando a Tabela 23, é possível perceber que as RNAs desenvolvidas neste trabalho apresentam valores estatísticos de MSE com qualidade superior aos trabalhos que utilizaram equações de estado, para a predição de sistemas termodinâmicos.

Observando os trabalhos da literatura, o que apresenta menor valor de MSE é o de Carvalho dos Santos et al. (2019) para o equilíbrio de Metanol + Glicerol + Palmitato de Metila, utilizando a equação de estado PC-SAFT. Ainda assim, o valor

de erro quadrático desse trabalho é superior ao desempenho de ambas as redes neurais.

Comparando os resultados obtidos pelas redes neurais, é possível compreender que os desempenhos das redes para os sistemas de etanol e metanol são bastante próximos, com uma pequena diferença dos valores estatísticos favorecendo a obtenção do modelo para o sistema com etanol.

5. CONCLUSÃO

Utilizando as 516 diferentes arquiteturas empregadas em todos os testes, foi possível definir a melhor configuração de rede para cada teste proposto.

Com base nos testes realizados, a melhor divisão de dados foi de 70% dos dados para treino, 15% para validação e 15% para teste, o algoritmo de treinamento Levenberg-Marquard, os parâmetros utilizados são os recomendados pelo *software* Matlab e quanto às funções de ativação, várias funções tiveram bom desempenho, com quase todas as funções testadas alcançaram pelo menos um resultado satisfatório.

Utilizando os melhores resultados para esses quatro testes e variando a quantidade de neurônios nas camadas ocultas, foi possível encontrar as RNAs de melhor desempenho, avaliadas por meio do erro médio quadrático (MSE) e coeficiente de correlação (R^2) da etapa de validação.

A melhor configuração de rede para o sistema CO_2 + Glicerol + Etanol foi uma rede de arquitetura Elman, com 10 e 9 neurônios em suas camadas ocultas e função de ativação *softmax* em sua primeira camada oculta e *purelin* na segunda. A rede atingiu valor de MSE de validação igual a 0,0896 e R^2 de validação 0,9982.

Já para o sistema CO_2 + Glicerol + Metanol, a melhor rede encontrada foi de arquitetura *Cascade-Forward*, que utilizou 5, 3 e 3 neurônios em suas camadas ocultas, função de ativação *softmax* em sua primeira camada oculta e *purelin* nas demais. Essa rede atingiu MSE de validação de 0,1283 e R^2 de 0,9910.

Comparando os melhores resultados das redes neurais com os trabalhos presentes na literatura que realizaram ajustes por meio de equações de estado, é possível concluir que as RNAs tiveram ajustes com maior qualidade, explicitado pelos valores de MSE bastante inferiores aos que utilizaram os métodos tradicionais.

Portanto, as redes neurais conseguiram cumprir o objetivo de prever os equilíbrios termodinâmicos estudados de maneira eficiente, por um processo mais simples que o normalmente utilizado para tentar descrever sistemas semelhantes.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se nos resultados obtidos neste trabalho, é possível sugerir algumas propostas para trabalhos futuros, sendo elas:

- Realizar ajustes de rede para determinar com precisão os equilíbrios do sistema que ocorrem em outras faixas de temperatura;
- Desenvolver redes com maior número de camadas ocultas, a fim de entender se é possível refinar ainda mais os melhores resultados obtidos;
- Realizar o desenvolvimento de uma rede neural capaz de prever com eficácia o equilíbrio termodinâmico do sistema quaternário composto por biodiesel, glicerol, metanol/etanol e dióxido de carbono, em estado supercrítico.

REFERÊNCIAS

- ABD-ELMABOUD, M. E. et al. Estimation of groundwater recharge using simulation-optimization model and cascade forward ANN at East Nile Delta aquifer, Egypt. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 34, p. 100784, 1 abr. 2021.
- ADVANI, M. S.; SAXE, A. M.; SOMPOLINSKY, H. High-dimensional dynamics of generalization error in neural networks. **Neural Networks**, v. 132, p. 428–446, 1 dez. 2020.
- ALBUQUERQUE, A. A. et al. Phase equilibrium modeling in biodiesel production by reactive distillation. **Fuel**, 2020.
- ANSARI, H. R. et al. A new comprehensive model for relative viscosity of various nanofluids using feed-forward back-propagation MLP neural networks. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 91, n. 1, p. 158–164, 2018.
- ARAÚJO, Odilon A. S. et al. Phase behavior measurement for the system CO₂ + glycerol + ethanol at high pressures. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 62, p. 41–46, 2012. b.
- ARAÚJO, O. A. S.. **Equilíbrio De Fases Dos Sistemas Co₂ + Biodiesel + Etanol E Co₂ + Glicerol + Etanol a Altas Pressões**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- ASOODEH, A.; ESLAMI, F.; SADRAMELI, S. M. Liquid–liquid equilibria of systems containing linseed oil biodiesel + methanol + glycerol: Experimental data and thermodynamic modeling. **Fuel**, v. 253, p. 460–473, 1 out. 2019.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 4 jun. 2015.
- BELKHANCI, H. et al. Synthesis of Biodiesel by Transesterification of Used Frying Oils (UFO) through Basic Homogeneous Catalysts (NaOH and KOH). **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 12858–12868, 2021.
- BRAGA, A. DE P. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CARRARO, A. D. R. **Produção de biodiesel a partir de sebo bovino: análise da**

viabilidade de integração vertical de uma usina processadora de sebo bovino no estado do Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 2018.

CARVALHO DOS SANTOS, K.; PEDERSEN VOLL, F. A.; CORAZZA, M. L. Thermodynamic analysis of biodiesel production systems at supercritical conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 484, p. 106–113, 1 abr. 2019.

DE GIORGI, M. G.; CONGEDO, P. M.; MALVONI, M. Photovoltaic power forecasting using statistical methods: impact of weather data. **IET Science, Measurement & Technology**, v. 8, n. 3, p. 90–97, 1 maio 2014.

EGGERS, R.; SIEVERS, U.; STEIN, W. High pressure extraction of oil seed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, p. 1222–1230, 1985.

FERRERO, G. O.; FABIA, E. M. S.; EIMER, G. A. Biodiesel production from alternative raw materials using a heterogeneous low ordered biosilicified enzyme as biocatalyst. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, n. 1, p. 67, 1 dez. 2021.

FILLIÈRES, R.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M. Ethanolysis of rapeseed oil: Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 4, p. 427–432, abr. 1995.

GOH, B. H. H. et al. Sustainability of direct biodiesel synthesis from microalgae biomass: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 59–74, 1 jun. 2019.

HÜBNER, J. V. M. **Estudo de modelos termodinâmicos para misturas envolvidas no processamento de petróleo.** Bacharelado em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

KORETSKY, Milo D. **Termodinâmica para Engenharia Química.** Rio de Janeiro: LTC, 2016.

LI, K. et al. Optimizing a polynomial function on a quantum processor. **npj Quantum Information**, v. 7, n. 1, p. 1–7, 1 dez. 2021.

LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 7, p. 1107–1111, 1 jul. 2007.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MAKAREVICIENE, V.; SENDZIKIENE, E.; GAIDE, I. Application of heterogeneous catalysis to biodiesel synthesis using microalgae oil. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 15, n. 5, p. 1–21, 1 out. 2021.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 1 jun. 2006.

MENDES, A.; COSTA, R. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. **BNDES Sectorial**, n. 31, p. 253–279, 2010.

MISHRA, V. K.; CHAUDHURI, S. Genetic algorithm-assisted artificial neural network for retrieval of a parameter in a third grade fluid flow through two parallel and heated plates. **Heat Transfer**, v. 50, n. 3, p. 2090–2128, 1 maio 2021.

MUSLIM, M. T. et al. Manifold absolute pressure estimation using neural network with hybrid training algorithm. **PLOS ONE**, v. 12, n. 11, p. e0188553, 30 nov. 2017.

NGUYEN-TRUONG, H. T.; LE, H. M. An implementation of the Levenberg-Marquardt algorithm for simultaneous-energy-gradient fitting using two-layer feed-forward neural networks. **Chemical Physics Letters**, v. 629, p. 40–45, 1 jun. 2015.

NGUYEN, V. D. et al. Prediction of vapor-liquid equilibrium data for ternary systems using artificial neural networks. **Fluid Phase Equilibria**, v. 254, n. 1–2, p. 188–197, 2007.

PETROLI, G. **Predição do equilíbrio de fases entre biodiesel, álcoois e CO₂ em estado supercríticos por meio de redes neurais artificiais**. Bacharelado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2019.

PINTO, L. F. **Medidas Experimentais do equilíbrio de fases do sistema Biodiesel (Glicerol) + Metanol em CO₂ supercrítico**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

REVERCHON, E.; OSSÉO, L. S. Comparison of processes for the supercritical carbon dioxide extraction of oil from soybean seeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, p. 1007–1012, 1994.

RODRIGUEZ, G.; BECKMAN, E. J. Modelling phase behavior of triglycerides, diglycerides and monoglycerides related to biodiesel transesterification in mixtures of alcohols and CO₂ using a polar version of PC-SAFT. **Fluid Phase Equilibria**, p. 112303, ago. 2019.

RUIZ, L. G. B. et al. Energy consumption forecasting based on Elman neural networks with evolutive optimization. **Expert Systems with Applications**, v. 92, p. 380–389, 1 fev. 2018.

SEMWAL, S. et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2151–2161, 1 fev. 2011.

SILVEIRA, D. A. **PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DE SEMENTES DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas* L.) E ETANOL EM REATOR SUPERCRÍTICO**. Florianópolis: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC, 2012.

SODRÉ, U. **Modelos matemáticos**. Londrina, Paraná, 2007.

TARELKO, W.; RUDZKI, K. Applying artificial neural networks for modelling ship speed and fuel consumption. **Neural Computing and Applications**, v. 32, n. 23, p. 17379–17395, 1 dez. 2020.

TODAKA, M. et al. Delignification of softwood by glycerol from biodiesel by-product I: model reaction using glycerol and fatty acid sodium soap mixture for pretreatment on bioethanol production. **Journal of Wood Science**, v. 65, p. 49, 2019.

WATANABE, Y. et al. Conversion of degummed soybean oil to biodiesel fuel with immobilized *Candida antarctica* lipase. **Journal of Molecular Catalysis - B Enzymatic**, v. 17, n. 3–5, p. 151–155, 7 jun. 2002.

YIN, Z. et al. A Nonlinear Radiometric Normalization Model for Satellite Images Time Series Based on Artificial Neural Networks and Greedy Algorithm. **Remote Sensing**, v. 13, n. 5, p. 933, 2 mar. 2021.

ZHENG, T. et al. Microbial fuel cell-assisted utilization of glycerol for succinate production by mutant of *Actinobacillus succinogenes*. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, n. 1, p. 23, 1 dez. 2021.

APÊNDICE A

Tabela 30 - Melhores redes para o sistema com etanol

Rede	Arquitetura	Função de Ativação	MSE	R ²
20	Elm 10-9	<i>Softmax</i>	0,0896	0,9982
21	Elm 10-11	<i>Softmax</i>	0,0973	0,9981
22	Elm 6-7	<i>Softmax</i>	1,0296	0,9805
23	Elm 12-7	<i>Softmax</i>	0,1311	0,9969
24	CF 10-9	<i>Radbas</i>	0,4808	0,9856
25	CF 7-7-9	<i>Tribas</i>	0,7229	0,9813
26	FF 16-4	<i>Tansig</i>	0,0892	0,9957
27	FF 20-8	<i>Tansig</i>	0,3824	0,9863

Fonte: Autoria própria (2021).

APÊNDICE B

Tabela 31 - Melhores redes para o sistema com metanol

Rede	Arquitetura	Função de Ativação	MSE	R ²
54	Elm 5-9	<i>Radbas</i>	0,6297	0,9810
55	Elm 5-5-6	<i>Logsig</i>	0,6852	0,9828
56	Elm 7-5-2	<i>Logsig</i>	1,6682	0,9536
57	Elm 7-7-4	<i>Logsig</i>	1,5325	0,9579
58	Elm 5-3-2	<i>Radbas</i>	0,6180	0,9577
59	Elm 7-7-4	<i>Radbas</i>	0,6432	0,9564
60	Elm 5-5-2	<i>Tansig</i>	1,0781	0,9526
61	Elm 5-5-4	<i>Tansig</i>	1,3006	0,9590
62	Elm 5-5-6	<i>Tansig</i>	0,8946	0,9548
63	Elm 7-5-2	<i>Tansig</i>	0,8812	0,9693
64	Elm 7-7-4	<i>Tansig</i>	1,3713	0,9533
65	CF 12-15	<i>Tribas</i>	0,5983	0,9690
66	CF 10-13	<i>ElliotSig</i>	0,6435	0,9549
67	CF 10-11	<i>ElliotSig</i>	0,2100	0,9873
68	CF 10-17	<i>Satlins</i>	1,2741	0,9607
69	CF 5-1-3	<i>Tansig</i>	0,5877	0,9643
70	CF 5-5-3	<i>Tansig</i>	0,5468	0,9696
71	CF 7-3-3	<i>Tansig</i>	0,8277	0,9522
72	CF 3-1-1	<i>Tansig</i>	0,6740	0,9608
73	CF 7-5-5	<i>Tansig</i>	0,3473	0,9797

Tabela 31 (Continuação) - Melhores redes para o sistema com metanol

Rede	Arquitetura	Função de Ativação	MSE	R ²
74	CF 5-3-1	<i>Softmax</i>	0,4546	0,9732
75	CF 5-3-5	<i>Softmax</i>	0,4982	0,9725
76	CF 5-1-3	<i>Softmax</i>	0,6038	0,9670
77	CF 5-5-3	<i>Softmax</i>	0,1283	0,9910
78	CF 3-3-3	<i>Softmax</i>	0,7845	0,9549
79	CF 7-3-3	<i>Softmax</i>	0,8001	0,8001
80	CF 7-5-5	<i>Softmax</i>	0,2288	0,9850
81	FF 10-8	<i>Radbas</i>	0,6543	0,9656
82	FF 10-4	<i>Radbas</i>	0,7870	0,9647
83	FF 10-6	<i>Radbas</i>	0,2718	0,9865
84	FF 10-10	<i>Radbas</i>	0,6862	0,9670
85	FF 10-12	<i>Radbas</i>	0,8658	0,9622
86	FF 6-8	<i>Radbas</i>	0,4913	0,9748
87	FF 8-8	<i>Radbas</i>	0,4002	0,9837
88	FF 12-8	<i>Radbas</i>	0,2739	0,9883
89	FF 14-8	<i>Radbas</i>	0,6942	0,9644
90	FF 10-4	<i>Satlin</i>	0,3786	0,9837
91	FF 10-10	<i>Satlin</i>	1,0478	0,9569
92	FF 8-8	<i>Satlin</i>	0,7186	0,9686
93	FF 12-8	<i>Satlin</i>	0,3402	0,9858

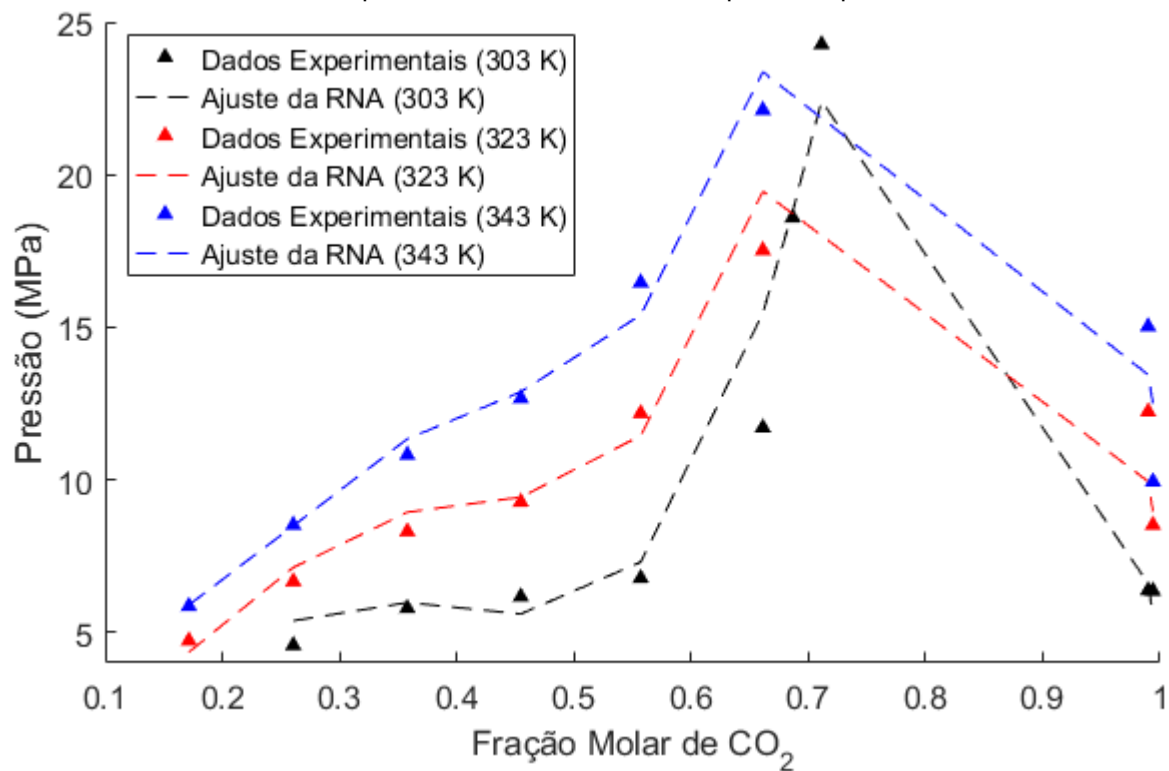
Tabela 31 (Continuação) - Melhores redes para o sistema com metanol

Rede	Arquitetura	Função de Ativação	MSE	R ²
94	FF 10-6	<i>Tansig</i>	1,0285	0,9678
95	FF10-10	<i>Tansig</i>	1,1854	0,9678
96	FF 10-12	<i>Tansig</i>	1,4765	0,9536
97	FF 8-8	<i>Tansig</i>	1,8441	0,9517
98	FF 12-8	<i>Tansig</i>	1,0127	0,9681
99	FF 7-5-1	<i>Logsig</i>	0,6389	0,9552
100	FF 7-7-3	<i>Logsig</i>	0,6413	0,9664
101	FF 5-5-1	<i>Softmax</i>	0,6096	0,9736
102	FF 5-5-5	<i>Softmax</i>	0,9828	0,9612
103	FF 5-7-1	<i>Softmax</i>	0,9271	0,9646
104	FF 5-3-1	<i>Softmax</i>	0,4406	0,9829
105	FF 7-5-1	<i>Softmax</i>	1,2191	0,9505
106	FF 7-7-3	<i>Softmax</i>	1,4443	0,9598

Fonte: Autoria própria (2021).

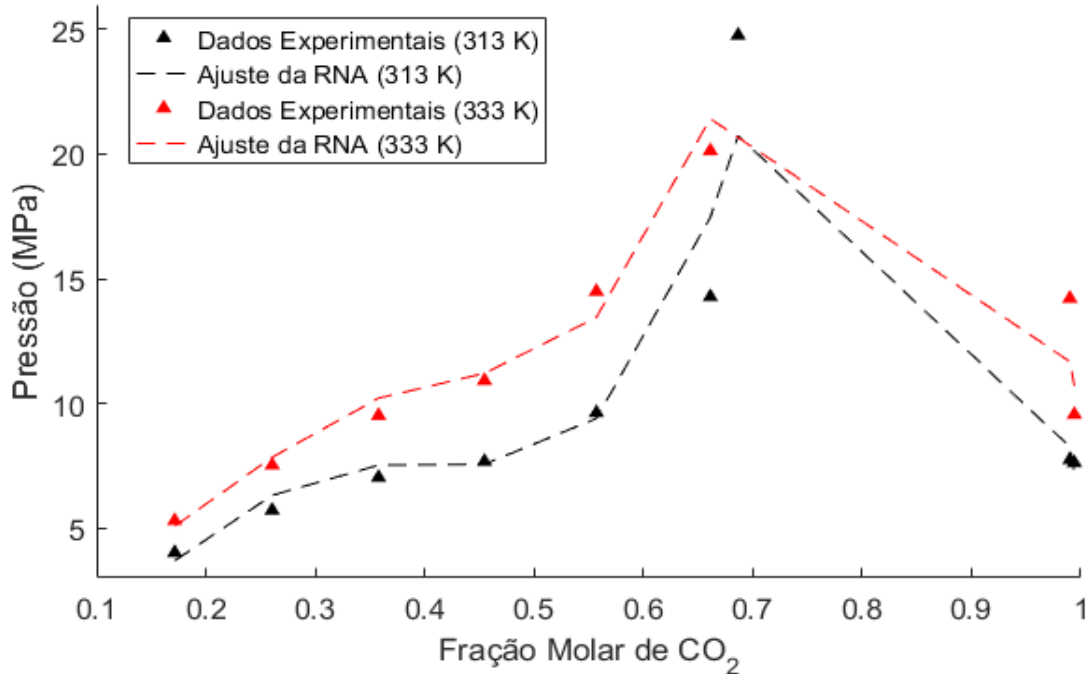
APÊNDICE C

Figura 22 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela melhor rede de Elman



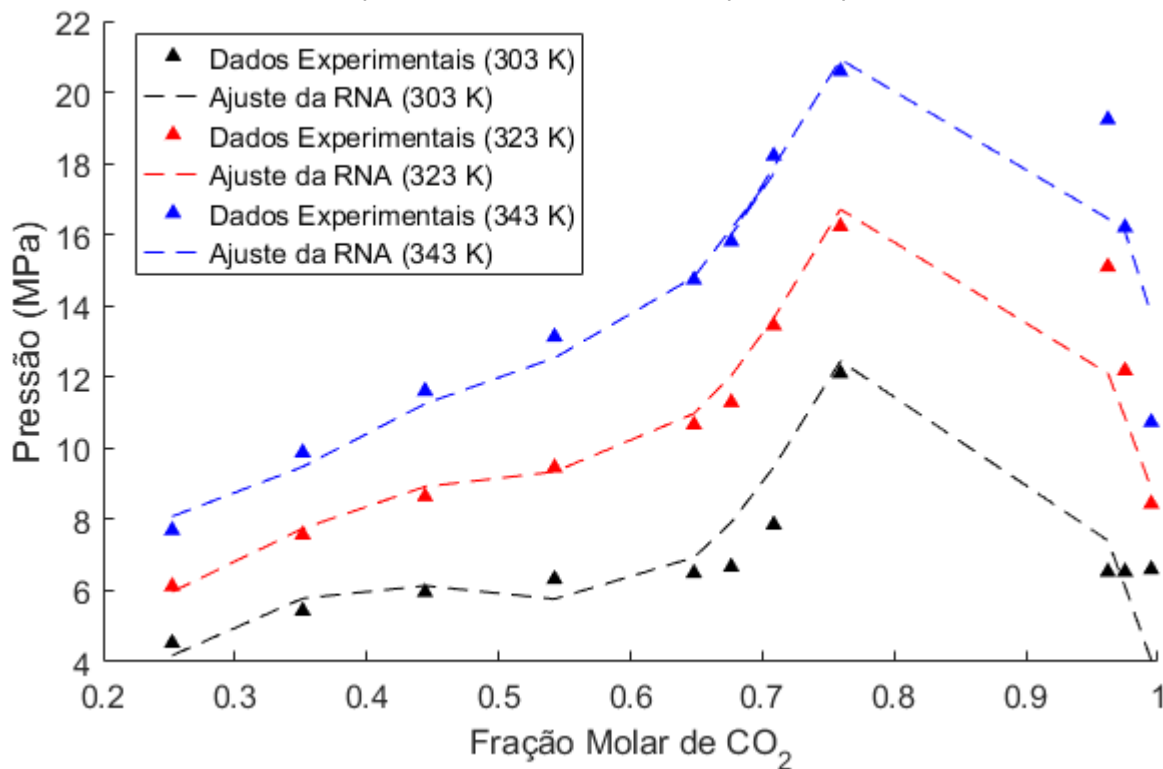
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 23 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:12 previstos pela melhor rede de Elman



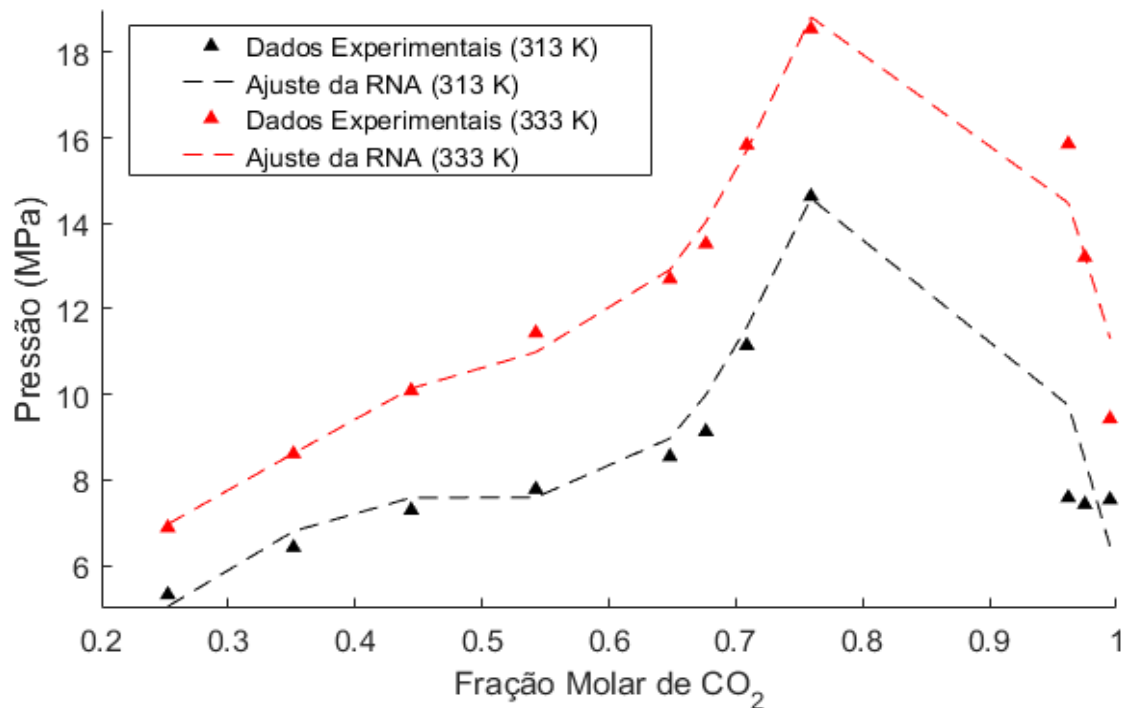
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 24 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela melhor rede de Elman



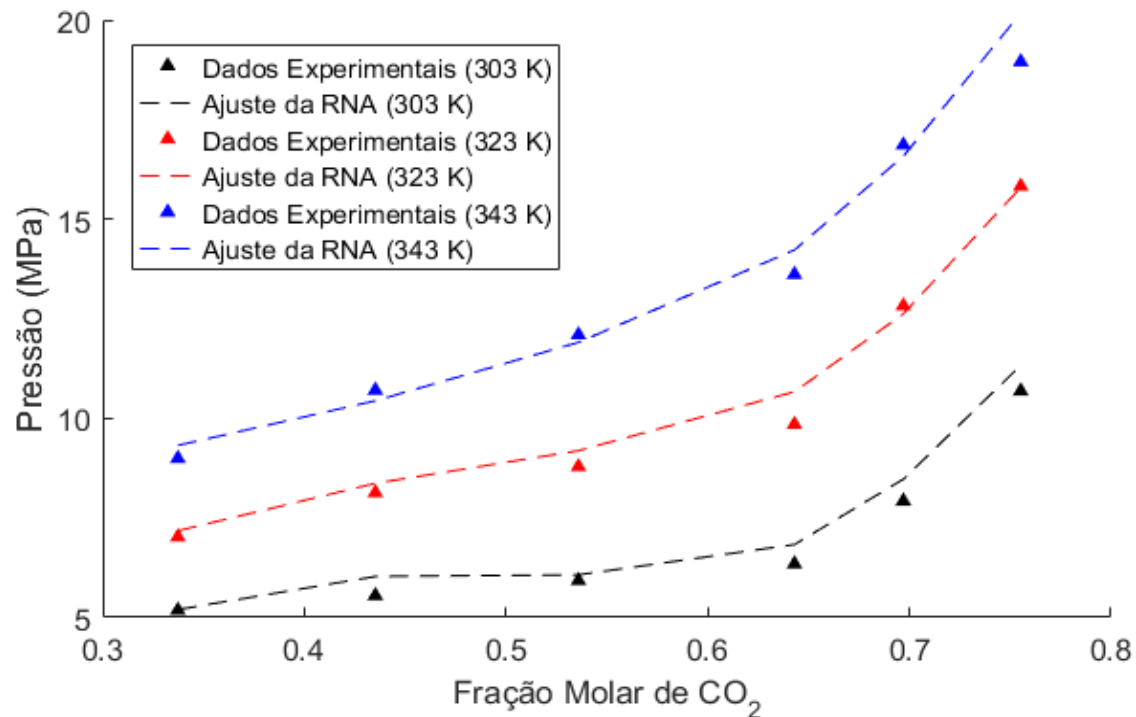
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 25 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:20 previstos pela melhor rede de Elman



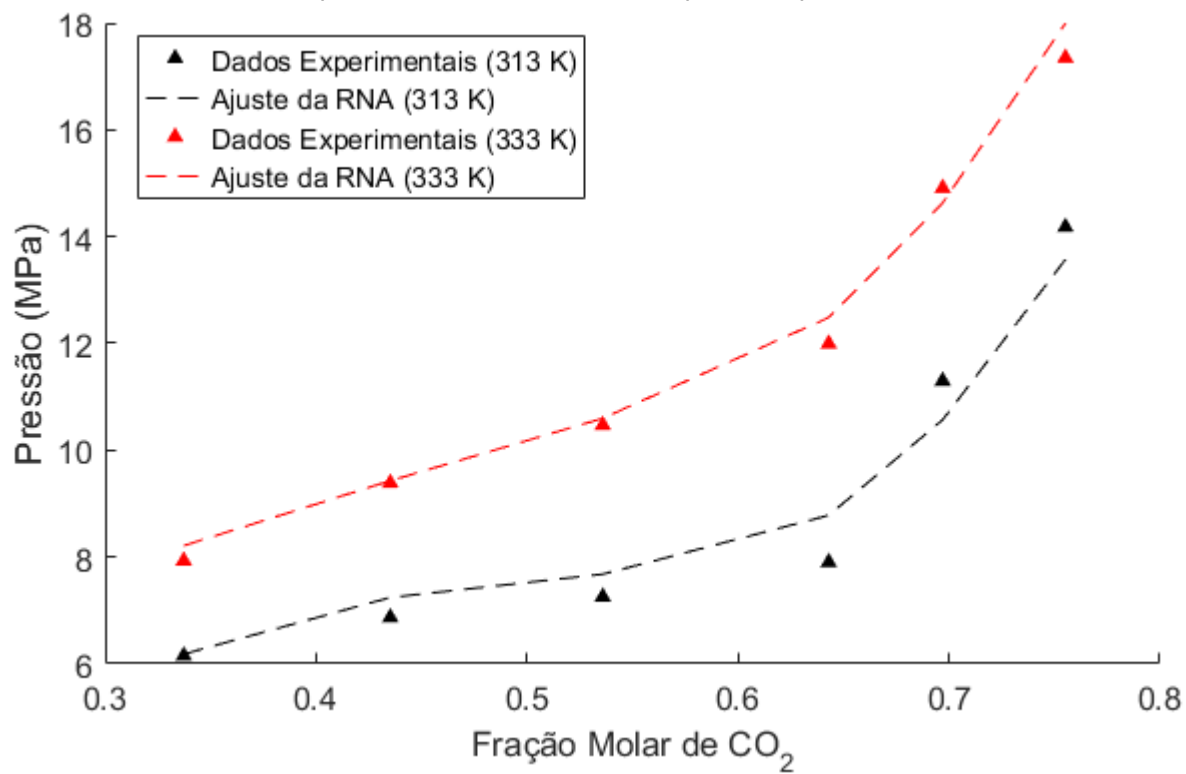
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 26 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Metanol para as temperaturas de 303 K, 323 K e 343 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela melhor rede de Elman



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 27 - Dados de pressão de transição do sistema Glicerol + CO₂ + Etanol para as temperaturas de 313 K e 333 K para uma razão molar de 1:30 previstos pela melhor rede de Elman



Fonte: Autoria própria (2021).

ANEXO I

Tabela 24 - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Metanol (3) para a razão molar 1:12

x1 (CO ₂)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,2606	0,0568	303,15	4,573	ELV - PB
0,3579	0,0493	303,15	5,793	ELV - PB
0,4547	0,0419	303,15	6,166	ELV - PB
0,557	0,034	303,15	6,773	ELL
0,6612	0,026	303,15	11,706	ELL
0,6866	0,0241	303,15	18,593	ELL
0,7113	0,0222	303,15	24,263	ELL
0,9899	0,0008	303,15	6,376	ELV - PO
0,994	0,0005	303,15	6,353	ELV - PO
0,1715	0,0636	313,15	4,012	ELV - BP
0,2606	0,0568	313,15	5,71	ELV - BP
0,3579	0,0493	313,15	7,03	ELV - BP
0,4547	0,0419	313,15	7,666	ELV - BP
0,557	0,034	313,15	9,623	ELL
0,6612	0,026	313,15	14,276	ELL
0,6866	0,0241	313,15	24,766	ELL
0,9899	0,0008	313,15	7,736	ELV - PO
0,994	0,0005	313,15	7,613	ELV - PO
0,1715	0,0636	323,15	4,726	ELV - BP
0,2606	0,0568	323,15	6,666	ELV - BP

Tabela 24 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Metanol (3) para a razão molar 1:12

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,3579	0,0493	323,15	8,303	ELV - BP
0,4547	0,0419	323,15	9,27	ELV - BP
0,557	0,034	323,15	12,173	ELV - PO
0,6612	0,026	323,15	17,516	ELV - PO
0,9899	0,0008	323,15	12,23	ELV - PO
0,994	0,0005	323,15	8,513	ELV - PO
0,1715	0,0636	333,15	5,293	ELV - BP
0,2606	0,0568	333,15	7,523	ELV - BP
0,3579	0,0493	333,15	9,513	ELV - BP
0,4547	0,0419	333,15	10,913	ELV - BP
0,557	0,034	333,15	14,49	ELV - PO
0,6612	0,026	333,15	20,133	ELV - PO
0,9899	0,0008	333,15	14,21	ELV - PO
0,994	0,0005	333,15	9,553	ELV - PO
0,1715	0,0636	343,15	5,856	ELV - BP
0,2606	0,0568	343,15	8,516	ELV - BP
0,3579	0,0493	343,15	10,81	ELV - BP
0,4547	0,0419	343,15	12,666	ELV - BP
0,557	0,034	343,15	16,46	ELV - PO
0,6612	0,026	343,15	22,11	ELV - PO
0,9899	0,0008	343,15	15,02	ELV - PO

Tabela 24 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Metanol (3) para a razão molar 1:12

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,994	0,0005	343,15	9,935	ELV - PO

Fonte: Pinto (2011)

Tabela 25 - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Metanol (3) para a razão molar 1:20

x1 (CO ₂)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,4442	0,0265	303,15	5,956	ELV - PB
0,5424	0,0218	303,15	6,323	ELV - PB
0,6481	0,0168	303,15	6,49	ELL
0,6764	0,0154	303,15	6,667	ELL
0,7086	0,0139	303,15	7,853	ELL
0,7592	0,0115	303,15	12,103	ELL
0,962	0,0018	303,15	6,526	ELV - PB
0,975	0,0012	303,15	6,53	ELV - PO
0,9949	0,0002	303,15	6,596	ELV - PO
0,2524	0,0356	313,15	5,32	ELV - PB
0,3514	0,0309	313,15	6,423	ELV - PB
0,4442	0,0265	313,15	7,297	ELV - PB
0,5424	0,0218	313,15	7,783	ELV - PB
0,6481	0,0168	313,15	8,546	ELL
0,6764	0,0154	313,15	9,133	ELL
0,7086	0,0139	313,15	11,147	ELL
0,7592	0,0115	313,15	14,633	ELL
0,962	0,0018	313,15	7,59	ELV - PO
0,975	0,0012	313,15	7,433	ELV - PO
0,9949	0,0002	313,15	7,54	ELV - PO
0,2524	0,0356	323,15	6,123	ELV - PB

Tabela 25 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Metanol (3) para a razão molar 1:20

x1 (CO ₂)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,3514	0,0309	323,15	7,57	ELV - PB
0,4442	0,0265	323,15	8,643	ELV - PB
0,5424	0,0218	323,15	9,456	ELV - PB
0,6481	0,0168	323,15	10,66	ELV - PO
0,6764	0,0154	323,15	11,287	ELV - PO
0,7086	0,0139	323,15	13,45	ELV - PO
0,7592	0,0115	323,15	16,23	ELV - PO
0,962	0,0018	323,15	15,1	ELV - PO
0,975	0,0012	323,15	12,18	ELV - PO
0,9949	0,0002	323,15	8,44	ELV - PO
0,2524	0,0356	333,15	6,886	ELV - PB
0,3514	0,0309	333,15	8,61	ELV - PB
0,4442	0,0265	333,15	10,09	ELV - PO
0,5424	0,0218	333,15	11,44	ELV - PO
0,6481	0,0168	333,15	12,703	ELV - PO
0,6764	0,0154	333,15	13,523	ELV - PO
0,7086	0,0139	333,15	15,833	ELV - PO
0,7592	0,0115	333,15	18,547	ELV - PO
0,962	0,0018	333,15	15,86	ELV - PO
0,975	0,0012	333,15	13,21	ELV - PO
0,9949	0,0002	333,15	9,43	ELV - PO

Tabela 25 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Metanol (3) para a razão molar 1:20

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,2524	0,0356	343,15	7,696	ELV - PB
0,3514	0,0309	343,15	9,876	ELV - PB
0,4442	0,0265	343,15	11,607	ELV - PO
0,5424	0,0218	343,15	13,133	ELV - PO
0,6481	0,0168	343,15	14,73	ELV - PO
0,7086	0,0139	343,15	18,213	ELV - PO
0,6764	0,0154	343,15	15,81	ELV - PO
0,7592	0,0115	343,15	20,587	ELV - PO
0,962	0,0012	343,15	19,23	ELV - PO
0,975	0,0018	343,15	16,2	ELV - PO
0,9949	0,0002	343,15	10,73	ELV - PO

Fonte: Pinto (2011)

Tabela 26 - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Metanol (3) para a razão molar 1:30

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,3373	0,0212	303,15	5,184	ELV - PB
0,4352	0,018	303,15	5,55	ELV - PB
0,5359	0,0148	303,15	5,927	ELV - PB
0,643	0,0114	303,15	6,343	ELV - PB
0,697	0,0097	303,15	7,923	ELL
0,7552	0,0078	303,15	10,686	ELL
0,3373	0,0212	313,15	6,153	ELV - PB
0,4352	0,018	313,15	6,87	ELV - PB
0,5359	0,0148	313,15	7,256	ELV - PB
0,643	0,0114	313,15	7,903	ELV - PB
0,697	0,0097	313,15	11,296	ELL
0,7552	0,0078	313,15	14,18	ELL
0,3373	0,0212	323,15	7,023	ELV - PB
0,4352	0,018	323,15	8,133	ELV - PB
0,5359	0,0148	323,15	8,786	ELV - PB
0,643	0,0114	323,15	9,846	ELV - PO
0,697	0,0097	323,15	12,823	ELL
0,7552	0,0078	323,15	15,826	ELV - PO
0,3373	0,0212	333,15	7,93	ELV - PB
0,4352	0,018	333,15	9,386	ELV - PB
0,5359	0,0148	333,15	10,47	ELV - PO

Tabela 26 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Metanol (3) para a razão molar 1:30

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,7552	0,0078	343,15	18,95	ELV - PO
0,697	0,0097	333,15	14,91	ELL
0,7552	0,0078	333,15	17,346	ELV - PO
0,3373	0,0212	343,15	8,993	ELV - PB
0,4352	0,018	343,15	10,706	ELV - PB
0,5359	0,0148	343,15	12,096	ELV - PO
0,643	0,0114	343,15	13,61	ELV - PO
0,697	0,0097	343,15	16,86	ELL

Fonte: Pinto (2011)

Tabela 27 - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Etanol (3) para a razão molar 1:12

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,1414	0,066	303,15	3,53	ELV - PB
0,2811	0,0553	303,15	5,35	ELV - PB
0,3736	0,0482	303,15	5,87	ELV - PB
0,4348	0,0435	303,15	6,24	ELV - PB
0,4944	0,0389	303,15	6,35	ELV - PB
0,5536	0,0343	303,15	8,97	ELL
0,5824	0,0321	303,15	19,38	ELL
0,9871	0,001	303,15	5,99	ELV - PO
0,1414	0,066	313,15	4,14	ELV - PB
0,2811	0,0553	313,15	6,26	ELV - PB
0,3736	0,0482	313,15	7,25	ELV - PB
0,4348	0,0435	313,15	7,63	ELV - PB
0,4944	0,0389	313,15	8,06	ELV - PB
0,5536	0,0343	313,15	11,67	ELL
0,5824	0,0321	313,15	20,44	ELL
0,9871	0,001	313,15	7,21	ELV - PO
0,1414	0,066	323,15	4,67	ELV - PB
0,2811	0,0553	323,15	7,2	ELV - PB
0,3736	0,0482	323,15	8,45	ELV - PB
0,4348	0,0435	323,15	9,06	ELV - PB
0,4944	0,0389	323,15	9,87	ELV - PB

Tabela 27 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Etanol (3) para a razão molar 1:12

x1 (CO ₂)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,5536	0,0343	323,15	13,6	ELV - PB
0,5824	0,0321	323,15	21,07	ELV - PB
0,9871	0,001	323,15	8,77	ELV - PO
0,1414	0,066	333,15	5,19	ELV - PB
0,2811	0,0553	333,15	8,19	ELV - PB
0,3736	0,0482	333,15	9,87	ELV - PB
0,4348	0,0435	333,15	10,69	ELV - PB
0,4944	0,0389	333,15	11,87	ELV - PB
0,5536	0,0343	333,15	15,37	ELV - PB
0,5824	0,0321	333,15	21,87	ELV - PB
0,9871	0,001	333,15	10,69	ELV - PO
0,1414	0,066	343,15	5,6	ELV - PB
0,2811	0,0553	343,15	9,19	ELV - PB
0,3736	0,0482	343,15	11,07	ELV - PB
0,4348	0,0435	343,15	12,26	ELV - PB
0,4944	0,0389	343,15	13,49	ELV - PB
0,5536	0,0343	343,15	17,01	ELV - PB
0,5824	0,0321	343,15	22,49	ELV - PB
0,9871	0,001	343,15	11,75	ELV - PO

Fonte: Araújo et al. (2012)

Tabela 28 - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Etanol (3) para a razão molar 1:20

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,1333	0,0413	303,15	2,85	ELV - PB
0,2808	0,0342	303,15	4,71	ELV - PB
0,4276	0,0273	303,15	6,08	ELV - PB
0,4985	0,0239	303,15	6,2	ELV - PB
0,5832	0,0198	303,15	6,31	ELV - PB
0,6471	0,0168	303,15	6,41	ELV - PB
0,6837	0,0151	303,15	9,5	ELL
0,7164	0,0135	303,15	18,89	ELL
0,9861	0,0007	303,15	6,1	ELV - PO
0,1333	0,0413	313,15	3,45	ELV - PB
0,2808	0,0342	313,15	5,72	ELV - PB
0,4276	0,0273	313,15	7,21	ELV - PB
0,4985	0,0239	313,15	7,7	ELV - PB
0,5832	0,0198	313,15	8,06	ELV - PB
0,6471	0,0168	313,15	8,51	ELV - PB
0,6837	0,0151	313,15	11,86	ELL
0,7164	0,0135	313,15	20,3	ELL
0,9861	0,0007	313,15	7,39	ELV - PO
0,1333	0,0413	323,15	3,95	ELV - PB
0,2808	0,0342	323,15	6,51	ELV - PB
0,4276	0,0273	323,15	8,52	ELV - PB

Tabela 28 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Etanol (3) para a razão molar 1:20

x1 (CO ₂)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,4985	0,0239	323,15	9,33	ELV - PB
0,5832	0,0198	323,15	103,3	ELV - PB
0,6471	0,0168	323,15	10,71	ELV - PB
0,6837	0,0151	323,15	14,13	ELV - PB
0,7164	0,0135	323,15	22,47	ELV - PB
0,9861	0,0007	323,15	9,4	ELV - PO
0,1333	0,0413	333,15	4,44	ELV - PB
0,2808	0,0342	333,15	7,46	ELV - PB
0,4276	0,0273	333,15	10,01	ELV - PB
0,4985	0,0239	333,15	10,99	ELV - PB
0,5832	0,0198	333,15	12,33	ELV - PB
0,6471	0,0168	333,15	12,75	ELV - PB
0,6837	0,0151	333,15	15,46	ELV - PB
0,7164	0,0135	333,15	25,01	ELV - PB
0,9861	0,0007	333,15	11,08	ELV - PO
0,1333	0,0413	343,15	5,01	ELV - PB
0,2808	0,0342	343,15	8,34	ELV - PB
0,4276	0,0273	343,15	11,42	ELV - PB
0,4985	0,0239	343,15	12,57	ELV - PB
0,5832	0,0198	343,15	14,02	ELV - PB

Tabela 28 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Etanol (3) para a razão molar 1:20

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,6471	0,0168	343,15	14,59	ELV - PB
0,6837	0,0151	343,15	17,49	ELV - PB
0,7164	0,0135	343,15	26,01	ELV - PB
0,9861	0,0007	343,15	13,65	ELV - PO

Fonte: Araújo et al. (2012)

Tabela 29 - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Etanol (3) para a razão molar 1:30

x1 (CO ₂)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,1308	0,028	303,15	2,82	ELV - PB
0,2827	0,0231	303,15	4,87	ELV - PB
0,4522	0,0177	303,15	5,85	ELV - PB
0,5365	0,015	303,15	6,01	ELV - PB
0,6215	0,0122	303,15	6,11	ELV - PB
0,7164	0,0091	303,15	5,94	ELV - PB
0,7734	0,0073	303,15	12,1	ELL
0,8262	0,0056	303,15	18,35	ELL
0,9866	0,0004	303,15	6,21	ELV - PO
0,1308	0,028	313,15	3,44	ELV - PB
0,2827	0,0231	313,15	5,77	ELV - PB
0,4522	0,0177	313,15	7,18	ELV - PB
0,5365	0,015	313,15	7,5	ELV - PB
0,6215	0,0122	313,15	7,68	ELV - PB
0,7164	0,0091	313,15	8	ELV - PB
0,7734	0,0073	313,15	14,25	ELL
0,8262	0,0056	313,15	22,05	ELL
0,9866	0,0004	313,15	7,85	ELV - PO
0,1308	0,028	323,15	3,87	ELV - PB
0,2827	0,0231	323,15	6,54	ELV - PB
0,4522	0,0177	323,15	8,52	ELV - PB

Tabela 29 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Etanol (3) para a razão molar 1:30

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,5365	0,015	323,15	9,08	ELV - PB
0,6215	0,0122	323,15	9,46	ELV - PB
0,7164	0,0091	323,15	10,28	ELV - PB
0,7734	0,0073	323,15	15,87	ELV - PB
0,8262	0,0056	323,15	23,62	ELV - PB
0,9866	0,0004	323,15	9,43	ELV - PO
0,1308	0,028	333,15	4,36	ELV - PB
0,2827	0,0231	333,15	7,47	ELV - PB
0,4522	0,0177	333,15	9,92	ELV - PB
0,5365	0,015	333,15	10,61	ELV - PB
0,6215	0,0122	333,15	11,3	ELV - PB
0,7164	0,0091	333,15	12,39	ELV - PB
0,7734	0,0073	333,15	19,79	ELV - PB
0,8262	0,0056	333,15	24,53	ELV - PB
0,9866	0,0004	333,15	11,01	ELV - PO
0,1308	0,028	343,15	4,81	ELV - PB
0,2827	0,0231	343,15	8,32	ELV - PB
0,4522	0,0177	343,15	11,28	ELV - PB
0,5365	0,015	343,15	12,08	ELV - PB
0,6215	0,0122	343,15	12,93	ELV - PB

Tabela 29 (Continuação) - Dados do equilíbrio de fase do sistema CO₂ (1) + Glicerol (2) + Etanol (3) para a razão molar 1:30

x1 (CO2)	x2(Glicerol)	T (K)	P (MPa)	Tipo de transição
0,7164	0,0091	343,15	14,39	ELV - PB
0,7734	0,0073	343,15	21,91	ELV - PB
0,8262	0,0056	343,15	25,74	ELV - PB
0,9866	0,0004	343,15	12,99	ELV - PO

Fonte: Araújo et al. (2012)