

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Roger Kober

**AVALIAÇÃO CRÍTICA DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E  
TÉCNICAS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS NA DESCRIÇÃO DE REAÇÕES  
QUÍMICAS**

Porto Alegre, RS, Brasil  
2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO CRÍTICA DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E  
TÉCNICAS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS NA DESCRIÇÃO DE REAÇÕES  
QUÍMICAS**

**ROGER KOBER**

Tese apresentada como requisito para obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Marcio Schwaab

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Elisa Barbosa Coutinho

Porto Alegre, RS, Brasil  
2023



## AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais, o seu Roberto “Bertico” Kober e a dona Lonia Kober, que sempre estiveram ao meu lado, dando o suporte e incentivo necessário para que eu fosse em busca dos meus objetivos. Sem a base sólida vinda de casa, nada disso seria possível e, por isso, deixo aqui meu obrigado.

Um agradecimento especial precisa ser registrado nestas páginas para aquela pessoa que, sem a qual, a coisa já tinha degringolado há muito tempo. Muito obrigado Letícia, minha esposa, por toda a paciência com minhas crises existenciais, todo o apoio, incentivo e eventuais choques de realidade necessários para que eu continuasse indo em frente com este trabalho, independentemente de qualquer obstáculo que tenha aparecido no caminho.

Gostaria de deixar meu profundo agradecimento para duas pessoas que vêm me acompanhando em minha jornada profissional há bastante tempo (uns 10 anos já?!), que são meus orientadores Prof. Marcio Schwaab e Prof.<sup>a</sup> Elisa Barbosa Coutinho. Agradeço por toda a confiança que depositaram em mim durante todos esses anos, desde o tempo que eu estava lá em Santa Maria sintetizando hidrotalcitas durante os intervalos das aulas, até o final deste doutorado. Muito obrigado por todo incentivo e ensinamentos no decorrer desses anos.

Agradeço também todo o pessoal do TACAPE Lab, em especial a minha colega Vânia, pela amizade desde o mestrado. Além disso, gostaria de agradecer os colegas do LRC pela amizade, trocas de ideia e risadas durante o tempo em que estive por lá. É uma pena que a pandemia (e principalmente a forma como ela foi administrada em nosso país) tenha diminuído o tempo de contato com todos vocês durante a realização deste trabalho, mas agradeço por cada minuto compartilhado com vocês.

Não posso deixar de agradecer aos amigos que fiz na Alemanha, os quais me acolheram muito bem durante a minha estadia por lá, em especial os amigos e amigas Miriam, Sebastian (vulgo “Kauli”), Sara Lena, Leo, Hanna Krafczyk e Phillip. Agradeço também ao Prof. Marcus Rose por me dar a oportunidade de atuar em seu laboratório e ao grande Martin Lucas (vulgo “Maddin”) pela ajuda com os equipamentos e parafernalias necessárias para a realização dos experimentos. Infelizmente os dados levantados neste tempo acabaram por não serem aproveitados nesta tese, mas o trabalho desenvolvido foi importantíssimo para meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Por fim, agradeço a CAPES pela concessão de minha bolsa de doutorado, possibilitando que eu me dedicasse a este trabalho integralmente.

Obrigado.



## RESUMO

# AVALIAÇÃO CRÍTICA DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS E TÉCNICAS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS NA DESCRIÇÃO DE REAÇÕES QUÍMICAS

AUTOR: Roger Kober

ORIENTADORES: Marcio Schwaab; Elisa Barbosa Coutinho

A solução de problemas de engenharia é possibilitada pela elaboração de modelos matemáticos que estabelecem as relações entre as variáveis envolvidas em um processo de interesse. Nesse contexto, a metodologia de superfícies de resposta (MSR) possibilita a construção de modelos empíricos para que sejam estabelecidas tais relações. Contudo, para processos que envolvem reações químicas, é possível fazer o uso de modelos cinéticos, os quais são derivados partindo de preceitos fenomenológicos sobre o processo avaliado. No contexto da modelagem da cinética de reações químicas, frequentemente os parâmetros cinéticos são estimados assumindo que as incertezas experimentais são constantes e em processos de estimação em múltiplas etapas, o que pode resultar em estimativas com elevadas incertezas e correlações e levar a relações entre os parâmetros estimados sem que haja uma razão fenomenológica para tal. Portanto, o objetivo deste trabalho é fazer uma análise crítica da aplicabilidade da técnica de MSR em reações químicas, utilizando dados experimentais da síntese de biodiesel como um exemplo. Além disso, este trabalho visa a comparação detalhada entre diferentes técnicas para a estimação de parâmetros comumente usadas em estudos cinético, sendo também utilizada uma metodologia onde a variância experimental é avaliada em toda região experimental. Os resultados do estudo revelam que, ao aplicar modelos cinéticos, foram observados comportamentos diferentes dos previstos pelos modelos empíricos obtidos pela MSR, resultando em um aumento assintótico da conversão de óleo ou ácido graxo livre com o aumento do tempo de reação, da razão molar entre álcool e substrato, e da concentração de catalisador. Quando a temperatura de reação também é variada, em particular, é possível observar condições experimentais onde a conversão atinge um valor máximo, devido à estrutura não linear dos modelos cinéticos propostos no presente trabalho. Quanto às técnicas de estimação de parâmetros e análise estatística, os resultados apontam que a estimação dos parâmetros da equação de Arrhenius a partir de estimativas da constante cinética em diferentes temperaturas resultou em maiores erros e correlações nas estimativas dos parâmetros, especialmente quando as variâncias das medidas experimentais não foram consideradas. Observa-se também que ocorre um aparente efeito de compensação cinética quando os dados experimentais são divididos de acordo com a pressão parcial de entrada e massa do catalisador no reator, devido às incertezas experimentais e correlações das estimativas dos parâmetros. Além disso, foi demonstrado que maiores incertezas e correlações são obtidas quando as estimativas dos parâmetros são calculadas através do método diferencial, o que também levou a piores previsões do modelo dos dados experimentais. Finalmente, a estimação em uma etapa de todos os parâmetros através do método integral e contabilização das incertezas experimentais dentro do espaço experimental provou fornecer estimativas de parâmetros mais precisas, fazendo uso de expressões matemáticas capazes de fornecer a variância das medições experimentais em função de as condições experimentais.

**Palavras chave:** estimação de parâmetros; biodiesel; modelagem cinética; cicloexano

## ABSTRACT

### CRITICAL EVALUATION OF RESPONSE SURFACE METHODOLOGY AND PARAMETER ESTIMATION TECHNIQUES IN THE DESCRIPTION OF CHEMICAL REACTIONS

AUTHOR: Roger Kober

ADVISORS: Marcio Schwaab; Elisa Barbosa Coutinho

The engineering problem-solving process is facilitated by the development of mathematical models that establish relationships among the variables involved in a process of interest. In this context, the Response Surface Methodology (RSM) enables the construction of empirical models to establish such relationships. However, for processes involving chemical reactions, it is possible to utilize kinetic models, which are derived from phenomenological principles about the assessed process. In the context of modeling the kinetics of chemical reactions, kinetic parameters are often estimated assuming that experimental uncertainties are constant and in multi-step estimation processes, which can result in estimates with high uncertainties and correlations, leading to relationships between estimated parameters without a phenomenological reason for such associations. Therefore, the objective of this work is to critically analyze the applicability of the RSM technique in chemical reactions, using experimental data from biodiesel synthesis as an example. Additionally, this work aims at a detailed comparison between different parameter estimation techniques commonly used in kinetic studies, employing a methodology where experimental variance is evaluated throughout the experimental region. The study's results reveal that, when applying kinetic models, different behaviors were observed compared to those predicted by empirical models obtained by RSM, resulting in an asymptotic increase in oil conversion or free fatty acids with increasing reaction time, molar ratio of alcohol to substrate, and catalyst concentration. When the reaction temperature is also varied, it is possible to observe experimental conditions where the conversion reaches a maximum value, due to the nonlinear structure of the kinetic models proposed in this work. Regarding parameter estimation techniques and statistical analysis, the results indicate that estimating Arrhenius equation parameters from kinetic constant estimates obtained at different temperatures resulted in higher errors and correlations in parameter estimates, especially when experimental measurement variances were not considered. It is also observed that an apparent kinetic compensation effect occurs when experimental data is divided according to the input partial pressure and catalyst mass in the reactor, due to experimental uncertainties and parameter estimate correlations. Furthermore, it was demonstrated that greater uncertainties and correlations are obtained when parameter estimates are calculated using the differential method, which also led to poorer predictions of the experimental data model. Finally, the one-step estimation of all parameters using the integral method and accounting for experimental uncertainties within the experimental space proved to provide more accurate parameter estimates, using mathematical expressions capable of providing the variance of experimental measurements as a function of experimental conditions.

**Keywords:** parameter estimation; biodiesel; kinetic modeling; cyclohexane

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representações gráficas de: (a) plano composto central (b) plano de Box-Behnken (c) plano composto de face centrada. Fonte: (MONTGOMERY, 2013).....	38
Figura 2: Etapas da reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool Fonte: Adaptado de Meneghetti, Meneghetti e Brito (2013).....	41
Figura 3: Esterificação de ácidos graxos em meio ácido. ....	42
Figura 4: Efeito isocinético para uma série de reações intimamente relacionadas. ....	61
Figura 5: Resumo das metodologias utilizadas para a modelagem e avaliação estatística dos resultados obtidos para a síntese de biodiesel .....	83
Figura 6: Resumo das metodologias utilizadas para a modelagem cinética da desidrogenação de cicloexano e avaliação estatística dos resultados através do método integral. ....	84
Figura 7: Resumo das metodologias utilizadas para a modelagem cinética da desidrogenação de cicloexano e avaliação estatística dos resultados através do método diferencial. ....	85
Figura 8: Superfícies de resposta para a esterificação de ácido oleico e etanol como função de: (a) $C_{cat}$ (% em massa) e $t$ (h); (b) $\Theta_B$ (mol/mol) e $t$ (h); (c) $C_{cat}$ (% em massa) e $\Theta_B$ (mol/mol). ....	90
Figura 9: Superfícies de resposta para a esterificação de ácido oleico e metanol como função de: (a) $\Theta_B$ (mol/mol) e $t$ (h); (b) $C_{cat}$ (% em massa) e $t$ (h); (c) $C_{cat}$ (wt.%) e $\Theta_B$ (mol/mol)....	96
Figura 10: Superfícies de resposta para a esterificação de ácido oleico e metanol como função de: (a) $T$ (°C) e $t$ (h); (b) $T$ (°C) e $\Theta_B$ (mol/mol); (c) $T$ (°C) e $C_{cat}$ (% em massa).....	98
Figura 11: Superfície de resposta como função de $T$ (°C) e $\Theta_B$ (mol/mol) para a reação de transesterificação, ao utilizar o modelo número 3. ....	104
Figura 12: Comparação entre as regiões de confiança obtidas para estimativas de $\ln(k_{ref})$ e $E_A$ obtidas a partir de estimativas de $k'$ obtidas em diferentes temperaturas. ....	111
Figura 13: Efeito de compensação entre $\ln(k_0)$ e $E_A$ estimados pela minimização da função de mínimos quadrados.....	114
Figura 14: Regiões de confiança para as estimativas de $\ln(k_0)$ e $E_A$ obtidas em diferentes valores de $T_{sat}$ e $m_{cat}$ . ....	115
Figura 15: Efeito de compensação para $\ln(k_{ref})$ e $E_A$ estimados utilizando a função de mínimos quadrados ponderados. ....	116
Figura 16: Regiões de confiança para as estimativas de $\ln(k_{ref})$ e $E_A$ obtidas com diferentes valores de $T_{sat}$ e $m_{cat}$ . ....	117
Figura 17: Regiões de confiança para $\ln(k_{ref})$ versus $E_A$ e $A_{ads,B}$ versus $E_A$ utilizando os métodos diferencial e integral. ....	121
Figura 18: Respostas do modelo para os métodos diferencial(a) e integral(b) comparadas aos valores experimentais das variáveis de resposta em cada caso. ....	122
Figura 19: Predições da conversão de cicloexano obtidas a partir dos parâmetros determinados pelo método diferencial em função das medidas experimentais desta variável. ....	123
Figura 20: Resíduos obtidos com o modelo 6 ao utilizar a função objetivo de mínimos quadrados para a estimação de parâmetros.....	125
Figura 21: Regiões de confiança obtidas para estimativas paramétricas obtidas com o conjunto completo de dados e utilizando as funções objetivo de MQ e MQP. ....	126

Figura 22: Regiões de verossimilhanças obtidas ao utilizar a função objetivo de MQP para a estimação de parâmetros. ....	127
Figura 23: Regiões de verossimilhanças obtidas ao utilizar a função objetivo de MQ para a estimação de parâmetros. ....	129
Figura 24: Modelo para a predição das variâncias das observações experimentais como função da conversão de cicloexano.....	159
Figura 25: Superfícies de respostas para os dados fornecidos por Marzouk et al. (2021) após a remoção do experimento número 8 como função de: (a) $T$ e $\Theta_B$ ; (b) $T$ e $C_{cat}$ ; (c) $T$ e $t$ .....	165
Figura 26: Regiões de confiança para $\ln(k_{ref})$ versus $E_A$ obtidas pelo método diferencial e integral. ....	171
Figura 27: Regiões de confiança para $\ln(k_{ref})$ versus $A_{ads,B}$ obtidas pelo método diferencial e integral. ....	172
Figura 28: Regiões de confiança para $\ln(k_{ref})$ versus $\Delta H_{ads,B}$ obtidas pelo método diferencial e integral. ....	172
Figura 29: Regiões de confiança para $A_{ads,B}$ versus $E_A$ obtidas pelo método diferencial e integral. ....	173
Figura 30: Regiões de confiança para $\Delta H_{ads,B}$ versus $E_A$ obtidas pelo método diferencial e integral. ....	173
Figura 31: Regiões de confiança para $\Delta H_{ads,B}$ versus $A_{ads,B}$ obtidas pelo método diferencial e integral. ....	174
Figura 32: Regiões de confiança para $\ln(k_{ref})$ versus $E_A$ obtidas pelas funções de MQ e MQP. ....	175
Figura 33: Regiões de confiança para $\ln(k_{ref})$ versus $A_{ads,B}$ obtidas pelas funções de MQ e MQP. ....	176
Figura 34: Regiões de confiança para $\ln(k_{ref})$ versus $\Delta H_{ads,B}$ obtidas pelas funções de MQ e MQP. ....	176
Figura 35: Regiões de confiança para $A_{ads,B}$ versus $E_A$ obtidas pelas funções de MQ e MQP. ....	177
Figura 36: Regiões de confiança para $\Delta H_{ads,B}$ versus $E_A$ obtidas pelas funções de MQ e MQP. ....	177
Figura 37: Regiões de confiança para $\Delta H_{ads,B}$ versus $A_{ads,B}$ obtidas pelas funções de MQ e MQP. ....	178
Figura 38: Região de verossimilhança para $\ln(k_{ref})$ versus $E_A$ obtida pela função de MQP. .	178
Figura 39: Região de verossimilhança para $\ln(k_{ref})$ versus $A_{ads,B}$ obtida pela função de MQP. ....	179
Figura 40: Região de verossimilhança para $\ln(k_{ref})$ versus $\Delta H_{ads,B}$ obtida pela função de MQP. ....	179
Figura 41: Região de verossimilhança para $A_{ads,B}$ versus $E_A$ obtida pela função de MQP. ...	180
Figura 42: Região de verossimilhança para $\Delta H_{ads,B}$ versus $E_A$ obtida pela função de MQP. ....	180
Figura 43: Região de verossimilhança para $\Delta H_{ads,B}$ versus $A_{ads,B}$ obtida pela função de MQP. ....	181
Figura 44: Região de verossimilhança para $\ln(k_{ref})$ versus $E_A$ obtida pela função de MQ.....	181
Figura 45: Região de verossimilhança para $\ln(k_{ref})$ versus $A_{ads,B}$ obtida pela função de MQ. ....	182

Figura 46: Região de verossimilhança para $\ln(k_{ref})$ versus $\Delta H_{ads,B}$ obtida pela função de MQ. .....	182
Figura 47: Região de verossimilhança para $A_{ads,B}$ versus $E_A$ obtida pela função de MQ. ....	183
Figura 48: Região de verossimilhança para $\Delta H_{ads,B}$ versus $E_A$ obtida pela função de MQ. ...	183
Figura 49: Região de verossimilhança para $\Delta H_{ads,B}$ versus $A_{ads,B}$ obtida pela função de MQ. .....	184



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de modelos cinéticos heterogêneos desenvolvidos para a produção de biodiesel por transesterificação. ....	48
Tabela 2: Equações de taxa para a reação de esterificação. ....	72
Tabela 3: Equações de taxa para a reação de transesterificação. ....	73
Tabela 4: Equações de taxa para a desidrogenação do cicloexano e hipóteses usadas para suas definições. ....	75
Tabela 5: Resultados para a função objetivo, $s_{\text{mod}}^2$ , $R^2$ e $R^2$ ajustado utilizando os dados fornecidos por Wu <i>et al.</i> (2016) ....	87
Tabela 6: Testes F ao utilizar os dados fornecidos por Wu <i>et al.</i> (2016). ....	88
Tabela 7: Resultados para a função objetivo, $s_{\text{mod}}^2$ , $R^2$ e $R^2$ ajustado utilizando os dados fornecidos por Marzouk <i>et al.</i> (2021). ....	92
Tabela 8: Resultados para a função objetivo, $s_{\text{mod}}^2$ , $R^2$ e $R^2$ ajustado utilizando os dados fornecidos por Marzouk <i>et al.</i> (2021) após a remoção do experimento número 8. ....	93
Tabela 9: Testes F ao utilizar os dados fornecidos por Marzouk <i>et al.</i> (2021). ....	94
Tabela 10: Resultados para a função objetivo, $s_{\text{mod}}^2$ , $R^2$ e $R^2$ ajustado utilizando os dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021). ....	99
Tabela 11: Equações de taxa simplificadas para a reação de transesterificação. ....	101
Tabela 12: Resultados para a função objetivo, $s_{\text{mod}}^2$ , $R^2$ e $R^2$ ajustado utilizando os dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021) após a simplificação dos modelos. ....	102
Tabela 13: Testes F ao utilizar os dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021). ....	103
Tabela 14: Conjunto parcial dos dados experimentais disponibilizados por Wu <i>et al.</i> (2016). ....	106
Tabela 15: Estimativas de $k'$ e valores da função objetivo obtidos em diferentes temperaturas. ....	109
Tabela 16: Valores estimados de $\ln(k_{\text{ref}})$ e $E_A$ obtidos a partir de estimativas de $k'$ obtidas em diferentes temperaturas. ....	112
Tabela 17: Valores da função objetivo obtidos para a estimação dos parâmetros cinéticos em diferentes valores de $m_{\text{cat}}$ e $T_{\text{sat}}$ utilizando a função objetivo de MQP. ....	113
Tabela 18: Comparisons between the objective values obtained for the integral and differential methods. ....	119
Tabela 19: Estimativas dos parâmetros do modelo 6 obtidas através do método diferencial e integral. ....	120
Tabela 20: Dados experimentais disponíveis no trabalho desenvolvido por Wu <i>et al.</i> (2016). ....	145
Tabela 21: Dados experimentais disponíveis no trabalho desenvolvido por Marzouk <i>et al.</i> (2021). ....	146
Tabela 22: Dados experimentais da cinética reacional disponíveis no trabalho desenvolvido por Keneni e Marchetti (2021). ....	147

Tabela 23: Dados experimentais baseados em um plano composto central disponíveis no trabalho desenvolvido por Keneni e Marchetti (2021). .....	147
Tabela 24: Dados experimentais da reação de desidrogenação do cicloexano. ....	148
Tabela 25: Variâncias experimentais da conversão de cicloexano determinadas em diferentes temperaturas de reação. ....	149
Tabela 26: Teste F sobre as variâncias das medidas experimentais da conversão de cicloexano obtidas em diferentes temperaturas. ....	150
Tabela 27: Testes F para os modelos aninhados ajustados aos dados fornecidos por Wu <i>et al.</i> (2016). ....	160
Tabela 28: Testes F para os modelos não aninhados ajustados aos dados fornecidos por Wu <i>et al.</i> (2016). ....	161
Tabela 29: Testes F para os modelos aninhados ajustados aos dados fornecidos por Marzouk et al. (2021) .....	161
Tabela 30: Testes F para os modelos aninhados ajustados aos dados fornecidos por Marzouk et al. (2021) .....	162
Tabela 31: Testes F para os modelos aninhados ajustados aos dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021). ....	162
Tabela 32: Testes F para os modelos não aninhados ajustados aos dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021). ....	162
Tabela 33: Regressão múltipla para os dados fornecidos por Marzouk et al. (2021) após a remoção do ponto experimental número 8. ....	164
Tabela 34: Estimativas paramétricas para o modelo 5 ao utilizar os dados disponibilizados por Wu <i>et al.</i> (2016). ....	166
Tabela 35: Estimativas paramétricas para o modelo 5 ao utilizar os dados disponibilizados por Marzouk et al. (2021). ....	166
Tabela 36: Estimativas paramétricas para o modelo 3 ao utilizar os dados disponibilizados por Keneni e Marchetti (2021). ....	166
Tabela 37: Valores estimados para $k'$ obtidos em diferentes temperaturas utilizando a função objetivo de mínimos quadrados. ....	168
Tabela 38: Valores estimados para $k'$ obtidos em diferentes temperaturas utilizando a função objetivo de mínimos quadrados ponderados. ....	169
Tabela 39: Valores da função objetivo para a estimação de parâmetros em diferentes valores de $m_{cat}$ e $T_{sat}$ utilizando a função de mínimos quadrados. ....	170
Tabela 40: Valores da função objetivo para a estimação de parâmetros em diferentes valores de $m_{cat}$ e $T_{sat}$ utilizando a função de mínimos quadrados ponderados. ....	170

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_m$	Área ativa específica do catalisador
$k_{ap}$	Coefficiente de taxa aparente
$k_{sA}$	Coefficiente de transferência de massa convectivo
$k_{mt,A}$	Coefficiente de transferência de massa volumétrico para os triglicerídeos
$v_i$	Coefficiente estequiométrico de um componente $i$
$C_i$	Concentração de um componente $i$ na mistura reacional
$C_{CO}$	Concentração inicial hipotética de ésteres na mistura reacional
$\kappa_B$	Constante de Boltzmann
$K_i$	Constante de equilíbrio de adsorção de um componente $i$ da mistura reacional.
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio de reação
$h$	Constante de Planck
$k_m$	constante de reação aparente Miladinovic et al. (2014)
$k$	Constante de taxa de reação
$k'$	Constante de taxa de reação relativa à massa de catalisador presente no reator
$R$	Constante universal dos gases
$X_A$	Conversão do componente A em uma reação
$E_A$	Energia de ativação
$\Delta H_0^\dagger$	Entalpia padrão de ativação
$\Delta S_0^\dagger$	Entropia padrão de ativação
$k_0$	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
$\theta$	Fração de sítios ativos livres na superfície de um catalisador
$S(\theta)$	Função objetivo
$S(\hat{\theta})$	Função objetivo em seu valor mínimo
$GL$	Graus de liberdade associado a um teste estatístico ou processo de estimação de parâmetros
$\chi_{\frac{1-\alpha}{2}, \nu}^2, \chi_{\frac{1+\alpha}{2}, \nu}^2$	Limites inferior e superior
$m_{cat}$	Massa total de catalisador presente no reator
$\mathbf{G}_y$	Matriz das derivadas segundas do gradiente da função objetivo em relação à variável dependente
$\mathbf{V}_z$	Matriz de covariâncias das medidas experimentais das variáveis de um processo ou experimento
$\mathbf{V}_y$	Matriz de covariâncias das medidas experimentais das variáveis dependentes de um processo ou experimento
$\mathbf{V}_x$	Matriz de covariâncias das medidas experimentais das variáveis independentes de um processo ou experimento
$\mathbf{V}_\varepsilon$	Matriz de covariâncias dos erros experimentais
$\mathbf{B}$	Matriz de sensibilidades do modelo
$\mathbf{H}_0$	Matriz Hessiana da função objetivo relativa aos parâmetros do modelo

$T_{hm}$	Média harmônica das temperaturas de reação avaliadas em um estudo cinético
$\alpha$	Nível de confiança de um teste estatístico; também usado para definir os valores das condições experimentais em blocos do tipo estrela em técnicas de planejamento de experimentos
$N_i$	Número de mols de um componente $i$ na mistura reacional
$NP$	Número de parâmetros de um modelo
$NF$	Número de pontos experimentais na porção fatorial de planos compostos centrais, Box-Behnken e compostos de face centrada
$NY$	Número de variáveis dependentes de processo ou experimento
$NX$	Número de variáveis independentes de um problema
$N_{A0}$	Número inicial de mols do componente A em um reator batelada
$NE$	Número total de experimentos
$K_{af}$	parâmetro que define a afinidade entre os sítios ativos e os triglicerídeos Miladinovic et al. (2014)
$a, b$	Parâmetros presentes na relação de compensação entre o logaritmo do fator pré-exponencial e a energia de ativação
$P_{A0}$	Pressão parcial de A (neste caso, cicloexano) na corrente de entrada do reator contínuo
$\Theta_i$	Razão entre os mols iniciais
$r'_i$	Taxa de reação de um componente $i$ relativa à massa de catalisador presente no reator
$T$	Temperatura de reação
$T_{sat}$	Temperatura de saturação
$t$	Tempo de reação
$\chi^2_C$	Valor crítico da estatística $\chi^2$ para a avaliação da qualidade de ajuste de um modelo
$\sigma_y^2$	Variância das medidas experimentais da variável dependente
$\sigma_{m_{cat}}^2$	Variância da massa de catalisador
$\sigma_T^2$	Variância da temperatura de reação
$\sigma_v^2$	Variância da vazão volumétrica em um reator contínuo
$v$	Vazão volumétrica em um reator contínuo
$\mathbf{z}$	Vetor das medidas experimentais das variáveis envolvidas em um processo ou experimento
$\mathbf{y}$	Vetor das variáveis dependentes do sistema
$\mathbf{x}$	Vetor das variáveis independentes do sistema
$\boldsymbol{\beta}$	Vetor dos coeficientes de um modelo empírico polinomial
$\boldsymbol{\varepsilon}$	Vetor dos erros experimentais
$\boldsymbol{\theta}$	Vetor dos parâmetros de um modelo matemático
$\hat{\boldsymbol{\theta}}$	Vetor dos valores estimados dos parâmetros de um modelo
$\hat{\mathbf{z}}$	Vetor dos valores preditos pelo modelo para as variáveis de um processo ou experimento

$\hat{\mathbf{y}}$	Vetor dos valores preditos pelo modelo para as variáveis dependentes do sistema
$\hat{\mathbf{x}}$	Vetor dos valores preditos pelo modelo para as variáveis independentes do sistema
$\mathbf{z}^*$	Vetor dos valores reais das variáveis envolvidas em um processo ou experimento



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
2.1	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS .....	24
2.1.1	<b>Definição da função objetivo</b> .....	25
2.1.2	<b>Avaliação estatística das estimativas dos parâmetros</b> .....	30
2.2	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS .....	34
2.2.1	<b>Conceitos gerais</b> .....	35
2.2.2	<b>Aplicações de superfícies de respostas na síntese de Biodiesel</b> .....	39
2.2.3	<b>Modelagem cinética da síntese de biodiesel</b> .....	45
2.3	MODELAGEM DA CINÉTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS .....	50
2.3.1	<b>Determinação de parâmetros cinéticos em reações heterogêneas</b> .....	55
2.3.2	<b>Efeito de compensação cinético</b> .....	60
2.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	64
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	68
3.1	DADOS EXPERIMENTAIS DA SÍNTESE DE BIODIESEL .....	68
3.2	DADOS EXPERIMENTAIS DA DESIDROGENAÇÃO DE CICLOEXANO .....	69
3.3	MODELAGEM CINÉTICA .....	70
3.3.1	<b>Modelagem cinética da síntese de biodiesel</b> .....	71
3.3.2	<b>Modelagem cinética da desidrogenação de cicloexano</b> .....	74
3.3.3	<b>Efeito da temperatura sobre a taxa de reação</b> .....	76
3.4	ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS .....	78
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	86
4.1	SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA A MODELAGEM DE REAÇÕES QUÍMICAS .....	86
4.1.1	<b>Exemplo 1: Esterificação entre ácido oleico e etanol</b> .....	86
4.1.2	<b>Exemplo 2: Esterificação entre ácido oleico e metanol</b> .....	92
4.1.3	<b>Exemplo 3: Transesterificação entre óleo de pinhão-manso e metanol</b> .....	99
4.1.4	<b>Discussões adicionais</b> .....	105
4.2	AVALIAÇÃO CRÍTICA DE TÉCNICAS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA MODELOS CINÉTICOS .....	108
4.2.1	<b>Determinação de parâmetros cinéticos em diferentes temperaturas</b> .....	108
4.2.2	<b>Efeito de compensação cinético</b> .....	112
4.2.3	<b>Método diferencial</b> .....	118

4.2.4	Caracterização das incertezas experimentais.....	123
5	CONCLUSÕES.....	130
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	134
	ANEXO A .....	145
	ANEXO B.....	148
	ANEXO C .....	151
	ANEXO D .....	157
	ANEXO E.....	159
	ANEXO F .....	160
	ANEXO G .....	163
	ANEXO H.....	166
	ANEXO I.....	168
	ANEXO J .....	170
	ANEXO K.....	171
	ANEXO L.....	175



## 1 INTRODUÇÃO

A solução de problemas de engenharia é possibilitada, invariavelmente, pelo acúmulo de conhecimento empírico sobre os fenômenos e as variáveis envolvidas, levando à construção de modelos que descrevam o problema estudado. Para a construção de tais modelos, é fundamental a obtenção de observações experimentais do sistema ou processo de interesse e do uso de fundamentos teóricos e matemáticos que forneçam, mesmo que de forma aproximada, as relações entre as variáveis de entrada e saída deste sistema. Desta forma, os modelos desenvolvidos fazem com que o(a) engenheiro(a) não esteja limitado apenas às observações experimentais disponíveis, sendo também capaz de prever o comportamento do processo avaliado em condições não exploradas inicialmente, possibilitando, assim, o projeto e otimização deste processo.

O desenvolvimento de tais modelos, os quais geralmente são constituídos de sistemas de equações algébricas e/ou diferenciais, pode ser totalmente calcado no conhecimento empírico sobre o processo de interesse, como também em princípios teóricos bem estabelecidos na literatura. Em muitos casos, seja por limitações referentes ao conhecimento teórico disponível, seja por dificuldades experimentais para a identificação dos fenômenos e mecanismos envolvidos em um processo, modelos empíricos podem ser empregados para descrever o sistema estudado. Nesse caso, um modelo simplificado é ajustado aos dados experimentais disponíveis, servindo como uma aproximação local do modelo real e desconhecido. Portanto, o modelo empírico é capaz de fornecer uma descrição do processo avaliado, mas apenas de forma aproximada e delimitada pela região experimental previamente explorada, ou seja, apresentando menor potencial de extrapolação (Box; Draper, 2007).

Apesar de serem úteis para a avaliação de processos em que um entendimento aprofundado a respeito dos mecanismos envolvidos não está disponível, os modelos desenvolvidos através de metodologias como a metodologia de superfícies de resposta (MSR) podem não ser apropriados para a descrição de reações químicas. Como, para esta metodologia, geralmente são aplicados modelos polinomiais de segunda ordem (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013), pontos de máximo ou de mínimo podem ser encontrados e podem não corresponder aos pontos de máximo ou mínimo que seriam encontrados ao realizar a modelagem da reação a partir de conceitos fenomenológicos estabelecidos a respeito da cinética de reações químicas. Todavia, é possível observar a aplicação da MSR para a modelagem e otimização de reações químicas, como o caso da síntese de biodiesel por esterificação e

transesterificação catalisada por materiais sólidos (KENENI; MARCHETTI, 2021; WU *et al.*, 2016).

A despeito da natureza empírica ou fenomenológica do modelo utilizado para a descrição de um sistema ou processo, a aplicação deste modelo para a obtenção de previsões passa pelo seu ajuste a observações experimentais do problema estudado. Para isso, é realizada a inferência dos valores das variáveis presentes nos modelos que não podem ou são difíceis de serem mensuradas experimentalmente, as quais são denominadas de parâmetros do modelo. Uma vez que estes parâmetros são determinados apenas ao comparar o modelo a observações experimentais do fenômeno estudado, observações estas que contém um determinado grau de imprecisão, os valores estimados para os parâmetros de um modelo serão aproximações de seus valores reais e desconhecidos, o que afeta diretamente a capacidade preditiva do modelo (BARD, 1974; SCHWAAB; PINTO, 2007a). Desta forma, é fundamental a utilização de técnicas apropriadas para a determinação dos valores estimados dos parâmetros do modelo, calcadas em conceitos estatísticos bem estabelecidos e munidas de métodos matemáticos que permitam o cômputo das estimativas paramétricas que melhor satisfazem o problema de estimação de parâmetros.

No contexto de modelos cinéticos, os parâmetros dos modelos desenvolvidos devem ser estimados a partir de técnicas de estimação de parâmetros não lineares, dada a não linearidade geralmente encontrada nestes modelos. Tradicionalmente, os parâmetros associados à equação de Arrhenius, utilizada para contabilizar o efeito da temperatura de reação sobre a taxa reacional, são comumente estimados através de um método de múltiplas etapas de estimação de parâmetros, onde as estimativas obtidas para a constante cinética,  $k$ , na primeira etapa são usadas como a variável dependente do sistema para a segunda etapa, onde os parâmetros da equação de Arrhenius são estimados (FOGLER, 2016; ROOT; HILL, 2014). Contudo, esta abordagem tem fraco embasamento estatístico, uma vez que a constante cinética  $k$  não é uma variável mensurada experimentalmente e apresenta uma distribuição de probabilidades desconhecida (SCHWAAB; PINTO, 2007a).

Além disso, frequentemente os parâmetros envolvidos em modelos cinéticos são estimados a partir da minimização da função objetivo de mínimos quadrados, a qual assume que a variância das medidas experimentais da variável de resposta do sistema é constante em toda região experimental (MONTGOMERY; RUNGER, 2018; SCHWAAB; PINTO, 2007a). Contudo, esta hipótese raramente é verificada experimentalmente, o que pode interferir nas estimativas obtidas para os parâmetros cinéticos e na avaliação estatística dos resultados obtidos

(PINTO *et al.*, 2011). Como demonstrado por Pereira *et al.* (2009), ao investigar a cinética da dissolução de gibbsita em soluções de NaOH, a variância das observações experimentais da conversão de gibbsita apresentam uma relação clara com a conversão obtida em cada experimento, alcançando um valor máximo próximo da região de 50% de conversão e tendendo a zero próximo aos limites de 0 e 100%. Abordagens matemáticas para descrever a variação das incertezas em medidas experimentais da conversão de um reagente químico foram propostas na literatura (ALBERTON *et al.*, 2009; PACHECO *et al.*, 2018), mas ainda há espaço para avaliar a aplicação destas metodologias em estudos cinéticos experimentais.

Muitos trabalhos disponíveis na literatura também relatam uma relação linear entre o logaritmo do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius e a energia de ativação para uma série de reações intimamente relacionadas. Este comportamento é referido como o efeito de compensação, tendo sido descrito pela primeira vez por Constable (1925), sendo também observado em outras reações catalíticas, tais como a reforma a vapor, a hidrogenação do benzeno, a síntese de amônia e a oxidação do CO, por exemplo (BLIGAARD *et al.*, 2003; BRATLIE *et al.*, 2008; BRINDLE; NIGRA, 2021; DE OLIVEIRA ROCHA; MARQUES; BUENO, 2019). Diferentes hipóteses têm sido propostas para explicar este fenômeno, incluindo a existência de uma superfície heterogênea, variações na disponibilidade de reagentes na superfície do catalisador ou devido à termodinâmica da adsorção de reagentes e produtos no catalisador sólido (GALWEY, 1977; LIU; GUO, 2001). No entanto, alguns trabalhos argumentaram que esse fenômeno pode ser resultado do uso de modelos inadequados, flutuações aleatórias nas observações experimentais ou até mesmo erros sistemáticos (BARRIE, 2012a, 2012b; GALWEY, 1977; LIU; GUO, 2001). Uma discussão detalhada sobre as origens matemáticas do efeito de compensação foi publicada por Barrie (2012a, 2012b), onde foi demonstrado que um efeito de compensação aparente pode ser observado para estimativas de parâmetros altamente correlacionados, erros sistemáticos nas medições e a análise do uso da taxa de reação global em vez da taxa intrínseca.

A estimativa de parâmetros altamente correlacionados é um problema conhecido quando se aplica a equação de Arrhenius para a avaliação do fator pré-exponencial e a energia de ativação de reações químicas, devido a um desequilíbrio entre a contribuição relativa de cada parâmetro nas respostas do modelo (BUZZI-FERRARIS, 1999). A reparametrização da equação de Arrhenius, com a introdução de uma temperatura de referência, pode ser usada para reduzir essas correlações e o esforço computacional necessário para a minimização da função objetivo durante o processo de estimativa de parâmetros (BUZZI-FERRARIS, 1999;

HIMMELBLAU, 1970; SCHWAAB; PINTO, 2007b). Schwaab *et al.* (2008, 2007b) desenvolveram um procedimento de duas etapas para reduzir a correlação de parâmetros por meio da manipulação da temperatura de referência, obtendo estimativas de parâmetros completamente não correlacionadas - para modelos com apenas uma constante de taxa - ou uma correlação mínima entre todos os parâmetros presentes em modelos cinéticos mais complexos. Além disso, o uso de métodos matemáticos apropriados e a representação da equação de Arrhenius, combinados com a caracterização das incertezas nas medições experimentais da variável de saída, podem ajudar a obter estimativas de parâmetros com incertezas e correlações mais baixas, considerando que essas incertezas experimentais geralmente não são caracterizadas e podem variar com as condições experimentais empregadas (ALBERTON *et al.*, 2009; PINTO *et al.*, 2011).

Com base nos apontamentos levantados, o objetivo geral deste trabalho é avaliar o uso de modelos empíricos e fenomenológicos para a descrição de reações químicas, além de técnicas estatísticas de estimação de parâmetros e avaliação dos resultados, comparando-os às metodologias comumente usadas neste contexto. De forma mais específica, este trabalho tem por finalidade usar o exemplo da produção de biodiesel por esterificação e transesterificação para a comparação entre o uso dos modelos empíricos comumente aplicados na metodologia de superfícies de respostas com modelos baseados em conceitos estabelecidos sobre reações químicas. Além disso, uma comparação detalhada entre diferentes técnicas para a estimação de parâmetros comumente usadas em estudos cinéticos é realizada, a fim de avaliar o efeito de tais técnicas sobre os resultados. Por fim, é aplicada uma metodologia onde a variância experimental é avaliada em todas as condições experimental testadas em experimentos da desidrogenação do cicloexano, partindo da metodologia proposta por Alberton *et al.* (2009), com a finalidade de comparar esta abordagem com técnicas de estimação de parâmetros comumente utilizadas na modelagem cinética de reações químicas.

Este trabalho é dividido em 5 capítulos. No Capítulo 1, uma abordagem geral do assunto e os objetivos do trabalho é realizada. No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais temas envolvidos com esta pesquisa, como a teoria envolvida na estimação de parâmetros, metodologia de superfícies de resposta e teorias relacionadas à modelagem cinética de reações químicas e obtenção dos parâmetros envolvidos nestes modelos. O Capítulo 3, por sua vez, consiste da apresentação da metodologia utilizada, enquanto os resultados obtidos são apresentados do Capítulo 4. Por fim, no Capítulo 5 são destacadas as principais conclusões obtidas, além de algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O projeto e a otimização de reatores químicos têm papel central em grande parte dos processos estudados na Engenharia Química, necessitando, assim, de modelos matemáticos que permitam descrever as relações entre as variáveis de entrada e saída do sistema. Nesse contexto, uma etapa fundamental para o projeto e a otimização de reatores químicos é a investigação da cinética reacional, onde é definida a formulação matemática que descreve a taxa da reação estudada como função das variáveis de operação do reator, incluindo a pressão, composição do meio reacional e temperatura de reação. Os modelos cinéticos podem ser desenvolvidos a partir de um mecanismo conhecido, observações empíricas ou mesmo uma combinação de ambos, permitindo a contabilização dos efeitos das variáveis que interferem neste processo.

Sendo os modelos cinéticos modelos matemáticos que contém um conjunto de parâmetros que pode variar de acordo com a complexidade da reação estudada, é necessário o uso de ferramentas estatísticas apropriadas para que sejam estimados os valores destes parâmetros, levando em conta os limites físicos para estes parâmetros e para as variáveis de entrada e saída destes processos. Dessa forma, será apresentada uma discussão dos fundamentos que servem de base para algumas das principais ferramentas estatísticas disponíveis para a estimação dos parâmetros de modelos cinéticos e avaliação estatística dos resultados encontrados, que podem ser aplicáveis à modelagem da cinética de reações químicas.

### 2.1 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

O processo de estimação de parâmetros tem em seu centro a definição de uma função objetivo, a qual fornece uma métrica que, ao ser otimizada, leva à inferência dos valores dos parâmetros de um modelo a partir de observações experimentais das variáveis dependentes do sistema de interesse. Nesse contexto, é definida como função objetivo a função distância que quantifica as distâncias entre os valores preditos por um modelo e as medidas experimentais das variáveis dependentes do sistema, dados os valores das variáveis independentes. Além de satisfazer os axiomas fundamentais aplicáveis a qualquer função distância, contudo, a função objetivo aplicada à estimação de parâmetros deve também apresentar significado estatístico, tendo em vista a existência de incertezas nos dados empíricos disponíveis que são inerentes ao processo de experimentação e que, via de regra, não podem ser totalmente eliminadas (SCHWAAB; PINTO, 2007a). Uma metodologia bastante difundida e capaz de satisfazer os

requisitos para a definição da função objetivo é o método da máxima verossimilhança, onde uma expressão para tal função objetivo pode ser derivada partindo algumas hipóteses fundamentais sobre os erros experimentais, modelo utilizado e o processo de experimentação em si (BARD, 1974; SCHWAAB; PINTO, 2007a).

### 2.1.1 Definição da função objetivo

Um ponto de partida para a aplicação do método da máxima verossimilhança é a definição de alguns pressupostos básicos acerca do erro experimental,  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , o qual é dado pela diferença entre as observações experimentais de um conjunto de variáveis do sistema,  $\mathbf{z}$ , e o valor real – e desconhecido – destas variáveis,  $\mathbf{z}^*$ . Assumindo que es experimentos sejam executados seguindo bons procedimentos, e reconhecendo o caráter aleatório do erro experimental, é possível estabelecer que o valor esperado para este erro seja igual a zero – o que equivale a dizer que sua média é igual a zero – e que a função de densidade de probabilidade que o descreve seja conhecida (SCHWAAB; PINTO, 2007a). Esta última hipótese, apesar de muito útil, é de difícil comprovação, tendo em vista que não possível determinar esta distribuição de probabilidades *a priori*, geralmente sendo necessário um processo intensivo de experimentação que possibilite a determinação desta função para um sistema específico. Para contornar este problema, frequentemente assume-se que os erros experimentais seguem uma distribuição normal, de forma que a probabilidade de serem observados um conjunto de valores do erro experimental pode ser dada por

$$P(\boldsymbol{\varepsilon}|0, \mathbf{V}_{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_{\boldsymbol{\varepsilon}_i}^{-1})}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_i^T \mathbf{V}_{\boldsymbol{\varepsilon}_i}^{-1} \boldsymbol{\varepsilon}_i \right] \right\} \quad (1)$$

onde  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é o vetor dos erros experimentais,  $\mathbf{V}_{\boldsymbol{\varepsilon}}$  é a matriz que contém as variâncias destes erros e  $NE$  é o número total de medidas experimentais disponíveis. Nesta equação, o subscrito  $i$  se refere ao  $i$ -ésimo experimento onde o erro experimental foi mensurado.

Apesar da dificuldade em se provar que um conjunto de medidas dos erros experimentais estejam de fato normalmente distribuídos, o uso da distribuição normal é vantajoso, já que esta função é matematicamente tratável e ponto de partida para a derivação de outras funções de densidade de probabilidade, como as distribuições  $\chi^2$  e  $F$  de Fisher, as quais

são importantes para a formulação de testes de hipóteses e avaliação da qualidade dos resultados obtidos para as estimativas dos parâmetros e previsões do modelo (SCHWAAB; PINTO, 2007a). Ademais, outras distribuições de probabilidades tendem à distribuição normal à medida que o número de dados experimentais aumenta, além de ser observada de forma aproximada em observações experimentais de diversos problemas práticos e ser a distribuição que acrescenta o mínimo de informações extras ao problema de estimação de parâmetros (BARD, 1974).

Tendo a forma da distribuição dos erros experimentais definida, e reconhecendo que o valor esperado para estes erros seja igual a zero, hipóteses devem ser formuladas a respeito do modelo utilizado para representar o sistema estudado. Se assumirmos que o modelo é perfeitamente capaz de estabelecer todas as relações entre as variáveis dependentes e independentes do sistema, é possível admitir, então, que o valor real e desconhecido destas variáveis seja representado pelo modelo, de forma que o erro experimental possa ser descrito por

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{z} - \hat{\mathbf{z}}(\mathbf{y}, \mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \quad (2)$$

onde  $\mathbf{z}$  é o vetor das medidas experimentais das variáveis dependentes e independentes (isto é,  $\mathbf{z} = [\mathbf{y} \ \mathbf{x}]$ ),  $\hat{\mathbf{z}}$  é o vetor dos valores preditos pelo modelo,  $\boldsymbol{\theta}$  o vetor dos parâmetros do modelo,  $\mathbf{y}$  é o vetor das medidas experimentais das variáveis dependentes e  $\mathbf{x}$  é o vetor das medidas experimentais das variáveis independentes. Como consequência desta hipótese, tem-se que os valores dados pelo modelo só não são iguais às medidas experimentais devido à existência dos erros experimentais e, dessa forma, que o valor esperado para as medidas experimentais é o valor predito pelo modelo, ou seja

$$E\{\mathbf{z}\} = E\{\hat{\mathbf{z}} - \boldsymbol{\varepsilon}\} = E\{\hat{\mathbf{z}}\} - \cancel{E\{\boldsymbol{\varepsilon}\}}^0 = E\{\hat{\mathbf{z}}\} \quad (3)$$

Sendo as medidas experimentais  $\mathbf{z}$  linearmente relacionadas aos erros experimentais e levando em consideração as hipóteses levantadas até aqui, é possível determinar a probabilidade destas medidas serem observadas, dados os valores preditos pelo modelo e as variâncias das medidas experimentais. Esta probabilidade é dada por

$$P(\mathbf{z}|\hat{\mathbf{z}}, \mathbf{V}_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_{z_i}^{-1})}} \exp \left[ -\frac{1}{2} (\mathbf{z}_i - \hat{\mathbf{z}}_i)^T \mathbf{V}_{z_i}^{-1} (\mathbf{z}_i - \hat{\mathbf{z}}_i) \right] \right\} \quad (4)$$

onde  $\mathbf{V}_z$  é a matriz de covariâncias das medidas experimentais das variáveis dependentes e independentes, nesse caso agrupadas no vetor  $\mathbf{z}$ .

O método da máxima verossimilhança consiste, portanto, da maximização da probabilidade definida na Equação (4) através da manipulação dos valores dos parâmetros do modelo, o que equivale a minimizar da função objetivo dada por

$$S(\boldsymbol{\theta}) = (\mathbf{z} - \hat{\mathbf{z}})^T \mathbf{V}_z^{-1} (\mathbf{z} - \hat{\mathbf{z}}) \quad (5)$$

que é frequentemente denominada de função de mínimos quadrados generalizados (ENGLEZOS; KALOGERAKIS, 2000). A função objetivo apresentada na Equação (5) representa a forma mais geral para esta função ao assumirmos uma distribuição normal para os erros experimentais, porém simplificações adicionais podem ser realizadas. Por exemplo, é razoável admitir que a medição das variáveis independentes não seja correlacionada com a medição das variáveis dependentes, de forma que a função objetivo possa ser escrita como (SCHWAAB; PINTO, 2007a)

$$S(\boldsymbol{\theta}) = (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})^T \mathbf{V}_y^{-1} (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}) + (\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}})^T \mathbf{V}_x^{-1} (\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}) \quad (6)$$

onde  $\hat{\mathbf{y}}$  e  $\hat{\mathbf{x}}$  são os valores fornecidos pelo modelo para as variáveis dependentes e independentes, respectivamente,  $\mathbf{V}_y$  é a matriz de covariâncias das medidas experimentais de  $\mathbf{y}$  e  $\mathbf{V}_x$  é a matriz de covariâncias das medidas experimentais das variáveis  $\mathbf{x}$ .

Frequentemente, os experimentos realizados para a aquisição de informações sobre o processo ou sistema de interesse são realizados sob condições bastante controladas, de forma que seja possível admitir que os erros associados às variáveis independentes do sejam muito próximos a zero. Nesse caso, é possível eliminar o termo associado a estas variáveis na Equação (6), resultando em

$$S(\boldsymbol{\theta}) = (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})^T \mathbf{V}_y^{-1} (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}) \quad (7)$$

Se, ainda, considerarmos que as medidas experimentais de  $y$  realizadas em experimentos diferentes sejam independentes entre si, podemos reescrever a Equação (7) como

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} \quad (8)$$

onde  $NY$  é o número de variáveis dependentes do problema e  $\sigma_y^2$  é a variância da medida experimental de  $y$ . Nesta equação, os subscritos  $i$  e  $j$  referem-se ao  $i$ -ésimo experimento e à  $j$ -ésima variável dependente, respectivamente. Por fim, caso seja possível considerar que as variâncias de todas as variáveis dependentes sejam iguais entre si e em todas as condições experimentais, é possível simplificar a função objetivo ainda mais, resultando na função objetivo dada por

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \quad (9)$$

As funções objetivo dadas pelas Equações (8) e (9) são denominadas de função de mínimos quadrados ponderados (MQP) e mínimos quadrados (MQ), respectivamente (SCHWAAB; PINTO, 2007a), esta última tendo sido apresentada pela primeira vez por Legendre em um trabalho publicado em 1806, apesar de hoje ser reconhecido Gauss como o primeiro a usar esta função para a estimação de parâmetros (BECK; ARNOLD, 1977). Neste ponto, é importante destacar que para que estas funções objetivo sejam utilizadas em um problema de estimação de parâmetros em específico, todas as hipóteses levantadas até aqui devem ser verdadeiras. Mesmo considerando que todas as hipóteses levantadas sejam verdadeiras, o uso da função objetivo de mínimos quadrados – Equação (9) – pode levar a inconsistências em problemas com múltiplas variáveis, já que levaria ao somatório de valores com unidades físicas diferentes entre si. Ainda, muitos processos apresentam uma variância das medidas experimentais que varia com cada experimento, de forma que o uso da Equação (8) ou mesmo da Equação (7), caso as medidas experimentais em condições diferentes estejam correlacionadas, seria mais apropriado. Por fim, em alguns processos não é possível garantir um elevado controle sobre a medida das variáveis independentes, de forma que seja necessário

o uso de uma função objetivo que leva os desvios destas variáveis em consideração, com é o caso da Equação (6) (SCHWAAB; PINTO, 2007a).

Com a função objetivo definida, basta então realizar a minimização desta função para que, então, sejam definidos os valores dos parâmetros do modelo que maximizariam a probabilidade de se observar as medidas experimentais das variáveis do sistema. Ou seja, os valores estimados dos parâmetros são os argumentos que minimizam a função objetivo,  $S(\theta)$ , satisfazendo a condição de otimalidade de primeira ordem dada por

$$\nabla_{\theta} S(\hat{\theta}) = 0 \quad (10)$$

onde  $\hat{\theta}$  é o vetor dos valores dos parâmetros do modelo que minimizam a função objetivo. Para modelos não lineares em relação aos parâmetros, esta minimização geralmente é possível fazendo uso de métodos numéricos de otimização, tendo em vista que as derivadas da função objetivo em relação aos parâmetros do modelo dependem dos próprios valores destes parâmetros. Dado que, em alguns casos, a função objetivo pode apresentar diferentes pontos de mínimo local, é importante a escolha de um método de otimização apropriado, especialmente para modelos complexos como alguns encontrados em diferentes problemas de engenharia. Dentre os métodos disponíveis na literatura, os métodos heurísticos são particularmente úteis neste contexto, pois não necessitam do cômputo das derivadas da função objetivo em relação aos parâmetros do modelo e não dependem de estimativas iniciais para os valores dos parâmetros, além de realizarem a avaliação da função objetivo em toda a região de busca, facilitando a localização do mínimo global (SCHWAAB; PINTO, 2007a).

Em casos em que modelos lineares são utilizados para descrever o processo sendo investigado, como ocorre nas aplicações da metodologia de superfícies de respostas, por exemplo, diferente do caso dos modelos não lineares, é possível obter soluções analíticas para as estimativas dos parâmetros do modelo. Partindo da função objetivo dada pela Equação (8), e aplicando a Equação (10), as estimativas dos parâmetros serão dadas por

$$\hat{\theta} = (\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{V}_y \mathbf{y} \quad (11)$$

onde  $\mathbf{B}$  é a matriz de sensibilidade do modelo, a qual é computada pelas derivadas do modelo em relação aos parâmetros e avaliada em cada uma das condições experimentais (BARD, 1974).

Se, contudo, for utilizada a função objetivo dada pela Equação (9), as estimativas dos parâmetros são dadas por (BARD, 1974; MONTGOMERY; RUNGER, 2018)

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{y} \quad (12)$$

Uma vez que os parâmetros do modelo foram estimados, é necessário também avaliar a qualidade do ajuste deste modelo aos dados experimentais. Considerando como válidas as hipóteses que sustentam a definição da função objetivo como mostrado nas Equações (7) ou (8), cujos valores seguem uma distribuição de probabilidades  $\chi^2$ , uma forma de avaliação da qualidade do ajuste do modelo é verificando se o valor mínimo da função objetivo satisfaz a inequação dada por

$$\chi_{\frac{1-\alpha}{2}, GL}^2 \leq S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq \chi_{\frac{1+\alpha}{2}, GL}^2 \quad (13)$$

Onde  $\chi_{\frac{1-\alpha}{2}, \nu}^2$  e  $\chi_{\frac{1+\alpha}{2}, \nu}^2$  são os limites inferior e superior da estatística  $\chi^2$  para um nível de confiança igual a  $\alpha$  e graus de liberdade,  $GL$ , dados por  $NE-NP$ , sendo  $NP$  o número de parâmetros do modelo. Para um modelo que leva a uma função objetivo com valor acima do limite superior da Equação (13), é possível estabelecer que o modelo não explica de forma satisfatória os dados experimentais. Por outro lado, caso a função objetivo apresente um valor menor que o limite inferior da equação apresentada acima, considera-se que o modelo se ajuste excepcionalmente bem aos dados experimentais, geralmente caracterizando um caso de um modelo superparametrizado (SCHWAAB; PINTO, 2007a).

### 2.1.2 Avaliação estatística das estimativas dos parâmetros

Havendo uma função objetivo definida, baseando-se em conceitos estatísticos sólidos, é importante também utilizar ferramentas estatísticas para avaliar os valores estimados para os parâmetros do modelo. Sabendo que as medidas experimentais estão sujeitas a flutuações aleatórias ao redor de seu valor real e que estas medidas são utilizadas para o cômputo das estimativas dos parâmetros do modelo, é natural que as estas estimativas também apresentem incertezas, que devem ser caracterizadas (BARD, 1974; SCHWAAB; PINTO, 2007a).

Aproximando o gradiente da função objetivo por uma série de Taylor truncada nos termos de primeira ordem, é possível determinar as variâncias e covariâncias dos parâmetros fazendo

$$\mathbf{V}_\theta = \mathbf{H}_\theta^{-1} \mathbf{G}_y \mathbf{V}_y \mathbf{G}_y^T \mathbf{H}_\theta^{-1} \quad (14)$$

onde  $\mathbf{V}_\theta$  é a matriz de covariâncias dos parâmetros,  $\mathbf{H}_\theta$  é a matriz hessiana, que contém as derivadas segundas da função objetivo em relação aos parâmetros, e  $\mathbf{G}_y$  é a matriz dada por

$$\mathbf{G}_y = \nabla_y [\nabla_\theta S(\boldsymbol{\theta})] \quad (15)$$

A matriz de covariâncias dos parâmetros,  $\mathbf{V}_\theta$ , dada pela Equação (14) é válida para qualquer função objetivo, porém assume que os erros nas medidas das variáveis independentes do sistema sejam desprezíveis. Considerando que a função objetivo seja dada pela Equação (7) e assumindo que os desvios entre os valores preditos pelo modelo e as medidas experimentais das variáveis dependentes sejam desprezíveis, é possível simplificar a Equação (14), resultando em (BARD, 1974)

$$\mathbf{V}_\theta = [\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}]^{-1} \quad (16)$$

A forma aproximada para  $\mathbf{V}_\theta$  dada pela Equação (16) é bastante útil, uma vez que permite o cômputo das variâncias e covariâncias das estimativas paramétricas avaliando apenas as derivadas primeiras do modelo em relação aos parâmetros, o que pode reduzir o custo computacional do processo de estimação de parâmetros para modelos não lineares. Porém, vale ressaltar que esta expressão assume que todas as hipóteses consideradas para a definição da função objetivo dada pela Equação (7) sejam válidas, além de assumir que os valores preditos pelo modelo são próximos às medidas experimentais disponíveis. Além disso, é importante ressaltar que a forma de  $\mathbf{V}_\theta$  apresentada na Equação (16) é uma representação exata da matriz de covariâncias dos parâmetros para modelos lineares (SCHWAAB; PINTO, 2007a). Por fim, se for possível considerar que as incertezas da medidas experimentais sejam as mesmas em todas condições experimentais, é possível simplificar a Equação (16) para

$$\mathbf{V}_\theta = \sigma_y^2 [\mathbf{B}^T \mathbf{B}]^{-1} \quad (17)$$

onde  $\sigma_y^2$  é a variância das medidas experimentais em toda região experimental (BARD, 1974; SCHWAAB; PINTO, 2007a).

Uma vez que as incertezas das estimativas dos parâmetros sejam determinadas, é necessária a avaliação da qualidade destas estimativas fazendo uso de ferramentas estatísticas apropriadas. Inicialmente, as variâncias das estimativas dos parâmetros permitem a determinação dos intervalos de confiança para os parâmetros do modelo, além de permitir a realização de testes estatísticos, como o teste *t*-Student, para avaliação da significância das estimativas obtidas (DRAPER; SMITH, 1998; MONTGOMERY; RUNGER, 2018). Contudo, frequentemente há um grau de correlação entre as estimativas obtidas para os diferentes parâmetros presentes em um modelo, de forma que estas estimativas não podem ser avaliadas estatisticamente de forma independente. Este problema é contornado através do cômputo de regiões de confiança para os parâmetros, avaliando-os de forma simultânea (BARD, 1974; DRAPER; SMITH, 1998; SCHWAAB; PINTO, 2007a).

Admitindo que as hipóteses levantadas para a definição da função objetivo de mínimos quadrados generalizados sejam válidas e que o modelo é linear, ou que pode ser acuradamente representado por um modelo linear nas proximidades do valor mínimo da função objetivo, as estimativas dos parâmetros também apresentarão flutuações aleatórias que seguem uma distribuição normal de probabilidades. Dessa forma, se a função objetivo for aproximada por uma série de Taylor em torno de seu ponto de mínimo, assumindo que a matriz  $\mathbf{V}_\theta$  possa ser dada pela Equação (16) e fazendo a aplicação da Equação (10), é possível mostrar que

$$S(\boldsymbol{\theta}) - S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{V}_\theta^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \quad (18)$$

Assim, considerando que as estimativas dos parâmetros também estejam normalmente distribuídas, os dois lados da Equação (18) seguirão uma distribuição de probabilidades  $\chi^2$  com  $NP$  graus de liberdade. Portanto, é possível determinar a região de confiança dos parâmetros por

$$(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{V}_\theta^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq \chi_{NP, 1-\alpha}^2 \quad (19)$$

resultando em regiões com geometria elíptica com os comprimentos de seus eixos relacionados às variâncias e covariâncias presentes na matriz  $\mathbf{V}_\theta$ . Contudo, como em muitos casos as variâncias das medidas experimentais são conhecidas apenas de forma aproximada, já que são calculadas a partir de um número finito de dados experimentais, a utilização da Equação (19) para o cálculo das regiões de confiança pode ser inviabilizado. Como a função objetivo dada pela Equação (7) também segue uma distribuição  $\chi^2$ , porém com  $NE \cdot NY - NP$  graus de liberdade, a razão entre a Equação (19) e a Equação (7), cada uma normalizada pelos seus respectivos graus de liberdade, seguirá uma distribuição  $F$  de probabilidades com  $NP$  e  $NE \cdot NY - NP$  graus de liberdade. Assim, a região de confiança pode ser determinada por (DRAPER; SMITH, 1998; SCHWAAB; PINTO, 2007a)

$$(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{V}_\theta^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \frac{NP}{NE \cdot NY - NP} F_{NP, NE \cdot NY - NP}^{1-\alpha} \quad (20)$$

A Equação (20) fornece regiões de confiança com a mesma geometria obtido ao aplicar a Equação (19), porém maiores. Isso ocorre devido ao maior grau de incerteza obtido ao fazer uso da distribuição  $F$ , em comparação à distribuição  $\chi^2$ . Como as incertezas experimentais são geralmente conhecidas de forma aproximada, ou algumas vezes nem mesmo avaliadas, o uso da Equação (20) reduz a possibilidade de uma subestimação dos tamanhos das regiões de confiança das estimativas paramétricas obtidas.

Uma formulação alternativa pode ser utilizada para a determinação das regiões de confiança, fazendo o uso das mesmas hipóteses fundamentais que levaram à derivação das Equações (19) e (20). Dividindo o lado esquerdo da Equação (18), o qual também segue uma distribuição  $\chi^2$  com  $NP$  graus de liberdade, pelo valor da função objetivo em seu ponto de mínimo e normalizando cada termo pelos seus respectivos graus de liberdade, é possível descrever a região de confiança por

$$S(\boldsymbol{\theta}) \leq S(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \left( 1 + \frac{NP}{NE \cdot NY - NP} F_{NP, NE \cdot NY - NP}^{1-\alpha} \right) \quad (21)$$

As regiões de confiança dadas pela Equação (21) são denominadas de Regiões de Verossimilhança e, diferentemente das regiões descritas anteriormente, não restringem a geometria destas regiões a formatos elípticos. Dessa forma, regiões de confiança mais próximas

das verdadeiras podem ser obtidas quando são utilizados modelos não lineares em relação aos parâmetros (SCHWAAB *et al.*, 2008; SCHWAAB; PINTO, 2007a). Contudo, a obtenção de regiões de confiança através da Equação (21) pode ser de difícil implementação por métodos numéricos determinísticos. Uma alternativa é o uso de métodos heurísticos para a estimação de parâmetros, onde há um grande número de avaliações da função objetivo em todo espaço de busca pelos valores estimados dos parâmetros do modelo. Nesse caso, basta comparar cada resultado obtido para a função objetivo com o limite estabelecido pela Equação (21) para identificar quais conjuntos de valores dos parâmetros pertencem à região de confiança ou não. Por fim, para modelos lineares, os resultados obtidos pelas Equações (20) e (21) serão os mesmos, desde que os dados experimentais sigam uma distribuição normal de probabilidades, sendo preferível o uso da Equação (20) por ser de mais fácil implementação (SCHWAAB; PINTO, 2007a).

## 2.2 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS

Ao investigar experimentalmente um fenômeno físico ou químico, como a conversão de uma espécie química em outras, é possível que suficiente conhecimento acerca do mecanismo deste fenômeno esteja disponível, a ponto de permitir a dedução da relação funcional,  $f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$  entre as variáveis de saída do sistema,  $\mathbf{y}$ , e as variáveis de entrada,  $\mathbf{x}$ . Nesse caso,  $\boldsymbol{\theta}$  contém os parâmetros do modelo fenomenológico, que devem ser determinados a partir de dados experimentais quando não puderem ser mensurados de forma direta (BOX; DRAPER, 2007). Frequentemente, contudo, o entendimento fenomenológico do problema estudado pode ser incompleto ou ausente, inviabilizando o desenvolvimento de uma relação matemática fenomenológica para as variáveis envolvidas. Assim, é razoável assumir que a relação dada por  $f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$  possa ser considerada uma função suave e, assim, localmente aproximada por uma função de interpolação  $g(\mathbf{x}, \boldsymbol{\beta})$  como, por exemplo, um polinômio. Dessa forma,  $\boldsymbol{\beta}$  é o vetor dos parâmetros da função de interpolação, os quais são relacionados aos parâmetros do modelo fenomenológico (contidos em  $\boldsymbol{\theta}$ ), mas diferentes destes. Diferentes metodologias podem ser empregadas para o desenvolvimento da função de interpolação  $g(\mathbf{x}, \boldsymbol{\beta})$ , sendo a metodologia de superfícies de respostas uma destas (BOX; DRAPER, 2007).

### 2.2.1 Conceitos gerais

A metodologia de superfícies de resposta (MSR) é uma combinação de técnicas estatísticas e matemáticas para a determinação de uma aproximação local,  $g(\mathbf{x}, \boldsymbol{\beta})$ , para a função real e desconhecida que descreve o fenômeno estudado,  $f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$ , tendo sido ultrapassados os estágios iniciais de experimentação destinados à triagem das possíveis variáveis que podem apresentar uma influência significativa sobre a resposta do sistema (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013). Esta metodologia é frequentemente associada à otimização de processos, em que a aproximação obtida para a relação entre as variáveis envolvidas é utilizada para identificar as condições que levam a um valor máximo ou mínimo de um indicador ou variável de interesse. Além disso, a MSR pode ser utilizada para a identificação das condições que levam à obtenção de um resultado específico desejado, ou mesmo para mapear uma região próxima a condições operacionais já estabelecidas, a fim de prever como o sistema se comportaria no caso de pequenos ajustes nas variáveis de entrada do sistema (Box; Draper, 2007). Os exemplos de aplicações desta metodologia na literatura são vastos, sendo alguns deles a produção de biodiesel através de reações de esterificação ou transesterificação (QU *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2016), otimização da força de compressão de concreto aerado (ALSHAEER *et al.*, 2023), tratamento de efluentes de lixiviação em aterros sanitários (BOUYAKHSASS *et al.*, 2023) e a otimização da deposição eletroquímica de calcário (SHARKER *et al.*, 2023).

Um ponto central na aplicação da MSR é a definição da função de interpolação utilizada para a representação aproximada da relação real entre as variáveis envolvidas em um processo. De forma geral, polinômios de diferentes ordens são utilizados para esta finalidade, especialmente polinômios de primeira ou segunda ordem, este último caso representado de forma genérica por

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^{NX} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{NX} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{NX-1} \sum_{j=i+1}^{NX} \beta_{ij} x_i x_j \quad (22)$$

onde  $x_i$  representa a  $i$ -ésima variável independente do sistema, sendo  $NX$  o número total de variáveis independentes presentes (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013). É importante ressaltar que os modelos polinomiais de baixa ordem usados na MSR, como os polinômios de primeira ou segunda ordem, tem a finalidade de representar o comportamento do modelo fenomenológico de forma aproximada apenas no interior de uma região experimental reduzida,

permitindo, dentro desta região, identificar as condições que satisfazem um objetivo específico (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013).

A metodologia de superfícies de resposta é, em sua essência, um procedimento sequencial de experimentação e modelagem (MONTGOMERY, 2013; SCHWAAB; PINTO, 2011). Quando o conjunto de medidas experimentais iniciais se encontra distante da região ótima, por exemplo, frequentemente modelos polinomiais de primeira ordem podem ser ajustados satisfatoriamente aos dados experimentais. Com este modelo inicial, pode ser realizada a exploração experimental na direção de maior aumento da resposta do sistema, até que o modelo não se mostre apropriado para representar os dados disponíveis. Nesta situação, um novo modelo empírico, como um polinômio de segunda ou terceira ordem, pode ser ajustado aos dados e, com ele, a busca pelo ponto ótimo pode ser realizada através da aplicação de métodos de otimização disponíveis na literatura. Este processo de otimização e atualização do modelo pode ser repetido até que resultados satisfatórios sejam obtidos (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013; Schwaab; Pinto, 2011)

A determinação dos parâmetros  $\beta$  presentes no polinômio representativo da resposta do sistema são determinados através da metodologia descrita na Seção 2.1, geralmente utilizando a função objetivo de mínimos quadrados e, sendo os modelos utilizados na MSR similares ao apresentado na Equação (22), a Equação (12). Neste caso, a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros do modelo é dada pela Equação (17), onde o termo  $[B^T B]$  contabiliza o efeito das condições experimentais sobre as variâncias e covariâncias destes parâmetros (MONTGOMERY, 2013; SCHWAAB; PINTO, 2011). Portanto, fica clara a necessidade da seleção condições experimentais apropriadas, para que estimativas com menores incertezas e correlações sejam obtidas para os parâmetros do modelo empírico proposto ao aplicar a MSR (SCHWAAB; PINTO, 2011).

Ao selecionar uma técnica de planejamento de experimentos para a aplicação, é desejável que o plano experimental utilizado seja capaz de fornecer uma boa exploração da região experimental de interesse, permita a avaliação da qualidade de ajuste do modelo, forneça uma estimativa do erro experimental, forneça estimativas precisas dos parâmetros do modelo empírico proposto e seja robusto contra a presença de *outliers*, dentre outras características (Atkinson; Donev; Tobias, 2007; Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013). Além destas, duas outras características são desejáveis a planos experimentais destinados ao ajuste de modelos polinomiais de segunda ordem – Equação (22) – são a ortogonalidade e a rotabilidade do plano experimental. A primeira destas duas características é diretamente relacionada ao termo  $[B^T B]$

da Equação (17). Um plano experimental é considerado ortogonal quando todos os elementos fora da diagonal da matriz dada por  $[\mathbf{B}^T\mathbf{B}]$  são iguais a zero, resultando em estimativas paramétricas totalmente independentes entre si. Este é o caso dos planos fatoriais a dois níveis para modelos polinomiais de primeira ordem, porém esta propriedade nem sempre é alcançada para os planos experimentais comumente utilizados para os modelos de segunda ordem utilizados na MSR. A rotabilidade, por sua vez, está relacionada à matriz de covariâncias das predições do modelo,  $\hat{\mathbf{V}}_y$ , dada por

$$\hat{\mathbf{V}}_y = \mathbf{B}(\mathbf{x})\mathbf{V}_\theta^{-1}\mathbf{B}^T(\mathbf{x}) \quad (23)$$

onde  $\mathbf{B}(\mathbf{x})$  é a matriz de sensibilidades do modelo avaliada em um valor desejado para as variáveis independentes do sistema (MONTGOMERY, 2013; SCHWAAB; PINTO, 2007a). Um plano experimental será considerado rotacional quando  $\hat{\mathbf{V}}_y$  é a mesma em todos os pontos  $\mathbf{x}$  a uma mesma distância das condições centrais deste plano. Isso significa que, para uma região esférica, a variância das predições do modelo é constante, sendo alterada somente à medida que o tamanho desta esfera é alterado (MONTGOMERY, 2013).

Neste contexto, técnicas de planejamento de experimentos que combinam os planos fatoriais a 2 níveis e blocos em cruz ou do tipo estrela, são boas alternativas para a obtenção de dados experimentais aos quais superfícies de resposta de segunda ordem serão ajustadas. O planejamento de experimentos do tipo composto central é uma destas técnicas de planejamento de experimentos, dado pela combinação de um plano fatorial a 2 níveis com um conjunto de  $2 \cdot NX$  experimentos onde uma das variáveis  $\mathbf{x}$  é deslocada do ponto central por um valor  $\alpha$ , além de réplicas no ponto central do plano experimental para a obtenção de uma estimativa da incerteza experimental, como mostrado na Figura 1(a). Este plano experimental pode ser tornado rotacional quando  $\alpha = NF^{1/4}$ , sendo  $NF$  o número de pontos da porção fatorial deste plano. Para regiões experimentais esféricas, em particular, o uso de  $\alpha = \sqrt{NX}$  faz com que todos os pontos estejam localizados na superfície de uma esfera com raio  $\sqrt{NX}$  (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005; MONTGOMERY, 2013).

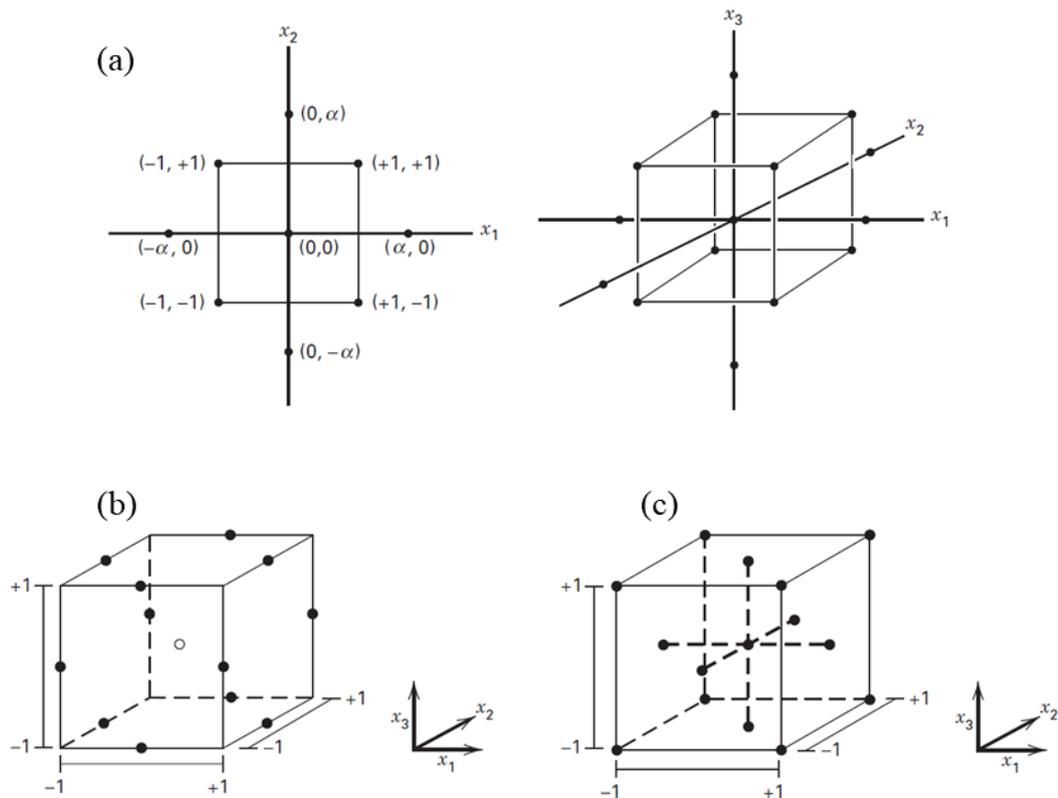


Figura 1: Representações gráficas de: (a) plano composto central (b) plano de Box-Behnken (c) plano composto de face centrada. Fonte: (MONTGOMERY, 2013).

Outra técnica de planejamento de experimentos frequentemente aplicada para o ajuste de modelos polinomiais de segunda ordem é o planejamento de experimentos de Box-Behnken (BOX; BEHNKEN, 1960), representado graficamente na Figura 1(b). Neste caso, o plano experimental é formado pela combinação de planos fatoriais com blocos incompletos aliados a um número de réplicas realizadas no ponto central para a obtenção de uma estimativa do erro experimental. O plano experimental resultante geralmente é eficiente em relação ao número de experimentos necessários e é esférico, com todos os pontos localizados em uma esfera com raio igual à  $\sqrt{2}$ . Ao analisar a Figura 1(b), é possível notar que este tipo de plano experimental não contém nenhum ponto experimental onde todas as variáveis apresentam um valor extremo, ou seja, que estariam contidos nos vértices do cubo apresentado nesta figura. Isso pode ser interessante em aplicações onde a avaliação de condições como estas pode ser muito custosa ou impossível de ser testada (MONTGOMERY, 2013).

Os planos experimentais compostos de face centrada, por sua vez, são uma variação dos planos compostos centrais, onde  $\alpha = 1$ , de forma que os pontos experimentais do bloco em cruz

se encontram nas faces do cubo representado na Figura 1(c). Esta técnica de planejamento de experimentos é útil para regiões experimentais cúbicas, no lugar de regiões esféricas como do caso dos planos compostos centrais, além de exigir apenas três níveis diferente para cada variável independente do sistema. É importante ressaltar, contudo, que este tipo de planejamento de experimentos não é rotacional, ou seja, não garante que as variâncias de predição de um modelo sejam as mesmas para uma determinada distância do ponto central do plano experimental (MONTGOMERY, 2013).

Apesar de ser útil para a construção de modelos empíricos, alguns pontos devem ser levados em consideração ao utilizar a metodologia de superfícies de resposta. Como mencionado por Box e Draper (2007), a metodologia de superfícies de resposta é apropriada para sistemas onde o fenômeno observado não é bem compreendido, não sendo possível a modelagem do sistema por uma abordagem fenomenológica. Pela aplicação da MSR, então, é construído um modelo empírico polinomial que atua como uma aproximação local do comportamento geral da função matemática real e desconhecida para o fenômeno estudado, limitando a aplicação deste modelo empírico a uma faixa de condições operacionais especificada. (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013; Schwaab; Pinto, 2011). Contudo, quando conhecimento suficiente a respeito do funcionamento de um fenômeno físico se encontra disponível, permitindo a elaboração de uma função matemática para a descrição entre as relações entre as variáveis do sistema, basta ajustar tal modelo aos dados experimentais disponíveis para que seja possível prever o comportamento do sistema em uma faixa mais ampla de condições experimentais (Box; Draper, 2007). Nestes casos, outras técnicas de planejamento de experimentos, como as técnicas de planejamento de experimentos D-ótimos, podem ser utilizadas, onde a própria estrutura do modelo fenomenológico desenvolvido é utilizada para determinar as condições experimentais a serem exploradas (SCHWAAB; PINTO, 2011)

### **2.2.2 Aplicações de superfícies de respostas na síntese de Biodiesel**

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquila de ácidos graxos derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, apresentando propriedades similares às do diesel convencional e podendo ser misturado com este último em qualquer proporção (ABBASZAADEH *et al.*, 2012). Comparado ao diesel, o biodiesel é caracterizado por suas propriedades antiespumantes – a qual permite um abastecimento mais rápido de motores veiculares – maior número de cetano e ausência de enxofre e aromáticos em sua composição,

além de ser atóxico, biodegradável e renovável (ABBASZAADEH *et al.*, 2012; CHUA *et al.*, 2020; MA; LIU, 2019). Além disso, o uso de biodiesel leva a uma redução das emissões dos principais gases do efeito estufa, como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e dióxido de carbono, em grande parte devido à captura de carbono pelas oleaginosas utilizadas como matérias-primas, além da redução da emissão de particulados (AVHAD; MARCHETTI, 2016; CHUA *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2020). Uma das desvantagens do uso de biodiesel se deve às maiores emissões de gases NO<sub>x</sub> quando comparadas às geradas na combustão do diesel (AVHAD; MARCHETTI, 2016). Outras desvantagens do biodiesel frente ao diesel são suas propriedades a frio menos adequadas, menor estabilidade à oxidação e maior viscosidade cinemática, que podem trazer dificuldades na injeção do combustível, no armazenamento e no uso em regiões com climas mais frios (ABBASZAADEH *et al.*, 2012; SINGH; SINGH, 2010).

O processo mais utilizado para a produção de biodiesel a nível industrial é, sem dúvidas, a transesterificação (ARANSIOLA *et al.*, 2014; MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013). Nesse processo, mono-, di- e triglicerídeos presentes em matérias graxas reagem com um aceitador de um grupo alquila, como álcoois, formando ésteres e um subproduto. O subproduto formado dependerá da substância aceitadora de grupos alquila utilizada, sendo álcoois de baixa massa molecular, como o metanol, os mais comuns, o que resulta na coprodução de glicerol (MA; HANNA, 1999; MARX, 2016). A reação de transesterificação pode ser descrita em três etapas de reações reversíveis consecutivas, como mostrado na Figura 2, onde cada etapa consiste na liberação e conversão de um ácido graxo presente na molécula de triglicerídeo (TG) em um éster. Portanto, a primeira etapa consiste na reação entre um triglicerídeo e uma molécula de álcool, produzindo uma molécula de éster alquila de ácido graxo (EAAG) e uma molécula de diglicerídeo (DG). Na segunda etapa, por sua vez, cada diglicerídeo formado reage com outra molécula de álcool, gerando mais uma molécula de EAAG e uma molécula de monoglicerídeo (MG). Por fim, os monoglicerídeos formados reagem com o álcool, formando uma terceira molécula de EAAG e uma molécula de glicerol, o qual deve ser removido da mistura de ésteres e purificado para posterior comercialização (AVHAD; MARCHETTI, 2016). Tanto catalisadores ácidos quanto catalisadores básicos podem ser empregados para acelerar a reação e a tornar economicamente viável, os quais podem ser solúveis no meio reacional, formando um sistema homogêneo, ou não, formando um sistema heterogêneo.

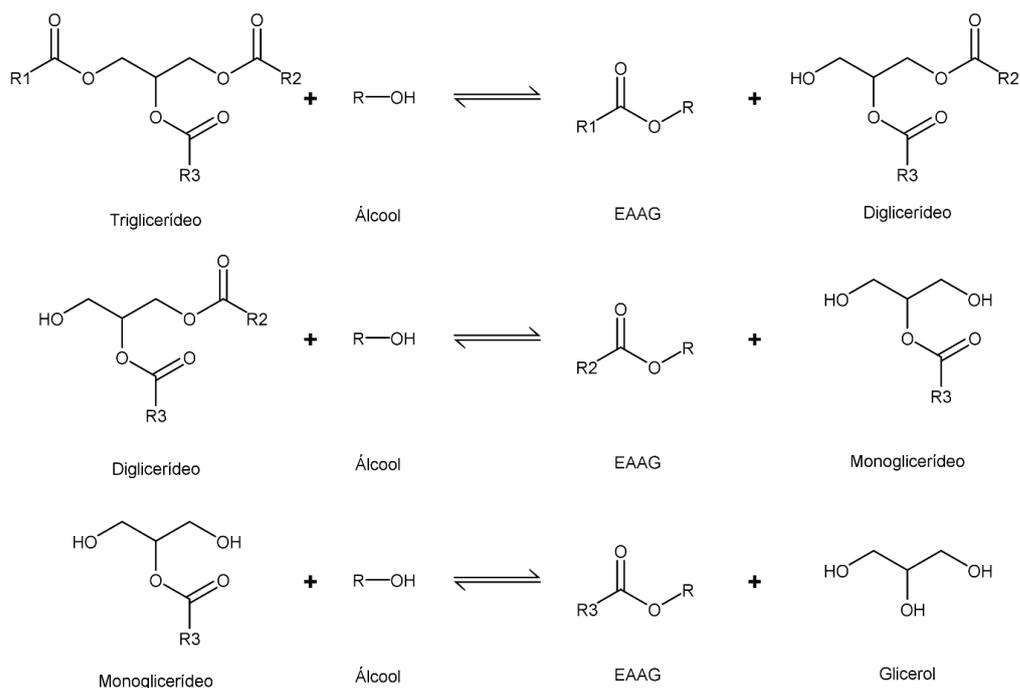


Figura 2: Etapas da reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool Fonte: Adaptado de Meneghetti, Meneghetti e Brito (2013)

Apesar de catalisadores homogêneos serem aplicados na maioria das instalações industriais, o uso de catalisadores heterogêneos vem ganhando destaque em trabalhos na literatura, devido às vantagens de seu uso sobre o uso de catalisadores homogêneos. Algumas destas vantagens são a fácil separação e reutilização do catalisador utilizado e menor geração de efluentes (AVHAD; MARCHETTI, 2016; WONG *et al.*, 2019). Como desvantagens, catalisadores heterogêneos apresentam uma quantidade limitada de sítios ativos, que podem ser de difícil acesso aos reagentes devido à resistência do transporte destes até as superfícies externa e interna do sólido (AVHAD; MARCHETTI, 2016; TAVIZÓN-POZOS *et al.*, 2021). Uma ampla variedade de catalisadores sólidos básicos pode ser utilizada para o processo de transesterificação, como óxidos de metais alcalinos terrosos, óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos suportados em diferentes materiais, óxidos mistos de metais de transição, hidrotalcitas e resinas aniônicas, por exemplo (AVHAD; MARCHETTI, 2016). Dos materiais citados, óxidos de metais alcalinos terrosos tem sido os mais utilizados (TAVIZÓN-POZOS *et al.*, 2021; WONG *et al.*, 2019).

Dentre os óxidos de metais alcalinos terrosos utilizados para a síntese de biodiesel, CaO e MgO são os mais avaliados na literatura (LEE *et al.*, 2014; TAVIZÓN-POZOS *et al.*, 2021). O CaO, em particular, apresenta uma vasta aplicação devido à sua elevada basicidade, baixa solubilidade e baixo custo, possibilitando a obtenção de rendimentos comparáveis aos obtidos

por catalisadores básicos homogêneos (AVHAD; MARCHETTI, 2016; LEE *et al.*, 2014; TAVIZÓN-POZOS *et al.*, 2021; WONG *et al.*, 2019). Óxidos de estrôncio e bário também foram avaliados por diferentes autores, por apresentarem sítios básicos de maior força quando comparados ao cálcio e magnésio, o que possibilita uma maior atividade catalítica (KOUZU; HIDAKA, 2012; TAVIZÓN-POZOS *et al.*, 2021). Contudo, a maior lixiviação das espécies ativas nesse caso, tendo em vista a maior solubilidade de estrôncio e bário nos álcoois comumente utilizados na síntese de biodiesel, dificulta o uso desses metais na síntese de catalisadores aplicáveis à transesterificação (AVHAD; MARCHETTI, 2016). Além dos catalisadores supracitados, vale destacar a síntese e avaliação de catalisadores com estruturas mesoporosas ordenadas.

Apesar de sua ampla aplicação, catalisadores heterogêneos básicos são mais adequados para a transesterificação de matérias primas com baixos teores de ácidos graxos livres (AGLs), como óleos vegetais refinados, por exemplo (LEE; WILSON, 2015). Nesse contexto, pesquisas vêm sendo conduzidas para a avaliação de catalisadores sólidos ácidos para a produção de biodiesel, já que catalisadores desta natureza não são sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres, e permitem a utilização de uma variedade maior de matérias primas (MANSIR *et al.*, 2017). Catalisadores ácidos heterogêneos são capazes de acelerar tanto a reação de transesterificação, quanto a reação de esterificação de AGLs, esta última sendo mostrada na Figura 3. Nesses materiais, sítios ácidos de Brønsted são responsáveis por catalisar a reação de esterificação e os sítios ácidos de Lewis responsáveis pela catálise da reação de transesterificação (AVHAD; MARCHETTI, 2016).

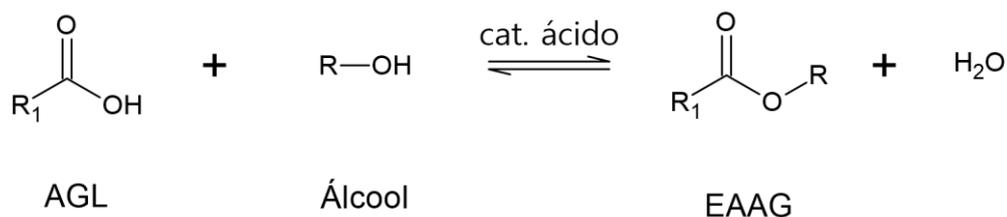


Figura 3: Esterificação de ácidos graxos em meio ácido.

Uma grande variedade de materiais pode ser utilizada como catalisadores ácidos heterogêneos na síntese de biodiesel, contudo, catalisadores desta natureza são menos explorados, principalmente devido à menor atividade quando comparados à catalisadores básicos (LEE; WILSON, 2015). Exemplos destes materiais que podem ser aplicados como catalisadores da reação de transesterificação são heteropoliácidos, resinas catiônicas e espécies

ácidas incorporadas a diferentes suportes como zircônia, zeólitas e estruturas mesoporosas de sílica ou carbono (AVHAD; MARCHETTI, 2016; LEE; WILSON, 2015; MANSIR *et al.*, 2017). Dentre os materiais mesoporosos conhecidos, MCM-41 e SBA-15 são os mais utilizados, sendo ativados pela incorporação de espécies como zinco, ácidos sulfônicos, nióbio, alumínio, dentre outros (AVHAD; MARCHETTI, 2016; LEE *et al.*, 2014).

O processo de produção de biodiesel através da reação de esterificação ou transesterificação é fortemente influenciado pelas condições reacionais utilizadas. Dessa forma, diversos estudos têm como foco a identificação das variáveis com maiores efeitos sobre o rendimento de biodiesel e das condições operacionais que maximizam a produção deste biocombustível, seja pela avaliação do efeito de cada variável de forma individual, seja pela aplicação de técnicas estatísticas como a metodologia de superfícies de respostas (MSR) (MARINKOVIĆ *et al.*, 2016). Nesse contexto, a MSR é utilizada como um método sistemático para a elaboração de relações empíricas entre as variáveis operacionais do processo, fazendo uso de planos experimentais compostos centrais, de Box-Behnken ou fatoriais para a aquisição de dados que permitam a construção de tais relações. Assim, os modelos desenvolvidos permitem determinar as condições operacionais ótimas de um dado processo ou sistema (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013; Schwaab; Pinto, 2011).

Na produção de biodiesel através da esterificação ou transesterificação entre matérias graxas e álcoois, a metodologia de superfícies de respostas é frequentemente aplicada para o estabelecimento da relação entre o rendimento de biodiesel ou conversão do substrato e a temperatura de reação, razão molar entre álcool e substrato (óleo ou ácido graxo livre), concentração de catalisador e tempo de reação. (MANOJKUMAR; MUTHUKUMARAN; SHARMILA, 2020; MARINKOVIĆ *et al.*, 2016). De forma geral, um aumento em qualquer uma destas variáveis é acompanhado pelo aumento do rendimento de biodiesel até um determinado valor, após o qual o aumento das variáveis do processo ou tem pouco impacto sobre o rendimento ou o reduz, mesmo que ligeiramente (DIAS *et al.*, 2012; KENENI; MARCHETTI, 2021; KIRUBAKARAN; ARUL MOZHI SELVAN, 2021; MAHDAVI; MONAJEMI, 2014; MARINKOVIĆ *et al.*, 2016; MOSTAFA MARZOUK *et al.*, 2021; QU *et al.*, 2021; ZABETI; DAUD; AROUA, 2010). Na maioria dos casos, a temperatura de reação, concentração de catalisador e tempo de reação apresentam efeitos significativos sobre o rendimento (DIAS *et al.*, 2012; FOROUTAN *et al.*, 2021; MARES *et al.*, 2021; MOSTAFA MARZOUK *et al.*, 2021; QU *et al.*, 2021); a razão molar entre álcool e óleo, por outro lado, apresenta um efeito considerado significativo por alguns estudos (DIAS *et al.*, 2012; KENENI;

MARCHETTI, 2021; ZABETI; DAUD; AROUA, 2010) e não significativo em outros (HARSHA HEBBAR; MATH; YATISH, 2018; MAHDAVI; MONAJEMI, 2014; QU *et al.*, 2021; SULAIMAN *et al.*, 2020).

No trabalho desenvolvido por Wu *et al.* (2016), por exemplo, os autores utilizaram a MSR para a otimização da produção de biodiesel por esterificação, utilizando um catalisador nanoparticulado com propriedades magnéticas. As variáveis operacionais avaliadas foram o tempo de reação, concentração de catalisador e razão molar entre o substrato – ácido oleico – e etanol, sendo a conversão de ácido oleico a variável de resposta do sistema. Através do modelo obtido com a MSR, um polinômio de segunda ordem, apenas o termo associado à interação entre o tempo de reação e a razão molar entre etanol e ácido oleico pôde ser considerado estatisticamente não significativo. Os autores mostraram que o aumento de todas as variáveis operacionais é acompanhado por um aumento da conversão, seguido de um leve decréscimo à medida que estas variáveis passam por seus valores máximos da região experimental, característico do modelo quadrático utilizado para descrever os dados experimentais. Também buscando otimizar a produção de biodiesel a partir do ácido oleico, (MOSTAFA MARZOUK *et al.*, 2021), por outro lado, observou um comportamento quadrático apenas em relação à temperatura de reação, variável não avaliada no exemplo anterior. Nesse caso, os autores observaram um crescimento contínuo da conversão de ácido oleico à medida que o tempo de reação, a concentração de catalisador e a razão molar entre metanol e ácido oleico aumentaram. Quando a temperatura de reação é aumentada, contudo, é observado um aumento da conversão até um valor máximo, seguido de um decréscimo, o qual foi atribuído à reversibilidade da reação e possível perda de metanol devido à evaporação.

Resultados similares são encontrados ao aplicar a MSR à otimização da reação de transesterificação. Nos trabalhos desenvolvidos por Sulaiman *et al.*(2020) e (KIRUBAKARAN; ARUL MOZHI SELVAN, 2021) superfícies de respostas avaliando os efeitos do tempo de reação, quantidade de catalisador e razão molar entre o álcool utilizado e óleo com comportamentos similares entre si podem ser observados. Nesses trabalhos, um comportamento quadrático é observado para todas as variáveis estudadas, ou seja, um aumento delas resulta em um aumento no rendimento de biodiesel, passando por um ponto de máximo e decrescendo à medida que as variáveis alcançam os limites superiores das regiões experimentais avaliadas. Sulaiman *et al.*(2020) e Kirubakaran, Arul e Mozhi (2021) atribuíram este comportamento ao deslocamento do equilíbrio químico para a formação dos reagentes à medida que quantidades excessivamente elevadas de álcool são utilizadas no meio reacional, segundo

Kirubakaran, Arul e Mozhi (2021), devido à solubilização do glicerol formado em condições como estas, hipótese suportada por outros autores (LATCHUBUGATA *et al.*, 2018; LI; CHEN; ZHU, 2013). Em outros trabalhos onde o aumento excessivo da razão molar entre o álcool e o óleo ocasiona uma redução do rendimento de biodiesel, contudo, esse comportamento é justificado pela diluição do catalisador e/ou do óleo no meio reacional, reduzindo a taxa de reação (QU *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2021). No trabalho desenvolvido por Mares *et al.* (2021), por sua vez, foi observada um comportamento quadrático para o rendimento de biodiesel como função das variáveis temperatura de reação, razão molar entre o álcool e óleo e quantidade de catalisador, esta última apresentando um ponto de mínimo em seus valores intermediários, o que não é observado nos trabalhos citados anteriormente.

Apesar dos diversos exemplos de aplicação da metodologia de superfícies de respostas na produção de biodiesel, vale ressaltar que os modelos desenvolvidos através destes procedimentos atuam apenas como uma representação local da função matemática real, ou seja, é limitado a uma faixa de condições operacionais especificada. Portanto, o modelo desenvolvido desta forma apresenta uma limitação quanto à extrapolação dos resultados para faixas ainda não avaliadas através da experimentação (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013; Schwaab; Pinto, 2011). Esses fatos limitam a confiabilidade dos modelos empíricos desenvolvidos para fornecer explicações sobre as razões do comportamento do rendimento de biodiesel ou conversão do substrato com a variação das variáveis operacionais do processo, como é feito nos trabalhos dedicados à aplicação da MSR à produção de biodiesel citados anteriormente.

### **2.2.3 Modelagem cinética da síntese de biodiesel**

No caso do estudo da síntese de biodiesel, contudo, é possível modelar o sistema com base em teorias sobre a cinética e termodinâmica de reações químicas. Mesmo que o mecanismo reacional para a transesterificação ou esterificação não seja conhecido de forma exata, as aproximações obtidas utilizando estas teorias devem fornecer predições para o rendimento de biodiesel e a conversão dos reagentes mais próximas da realidade. Assim como no caso dos modelos polinomiais utilizados na metodologia de superfícies de respostas, os modelos desenvolvidos dessa forma podem ser usados para determinar as condições operacionais ótimas, mas, nesse caso, utilizando faixas mais amplas de temperatura, concentração de catalisador, razão molar entre álcool e óleo ou ácido graxo livre e tempo de reação. Por fim,

estes modelos não somente permitem a identificação das condições operacionais ótimas, mas também são fundamentais para o projeto de reatores químicos e aumento de escala do processo de produção de biodiesel estudado.

Apesar de haver diversos trabalhos disponíveis na literatura, não há um consenso referente à descrição da cinética reacional para a transesterificação entre mono-, di- e triglicerídeos e álcoois de baixa massa molecular na presença de catalisadores heterogêneos. Isso se deve à gama de diferentes mecanismos reacionais possíveis, os quais podem depender da natureza do catalisador utilizado e são difíceis de serem determinadas por meios experimentais. Nesse contexto, a avaliação dos parâmetros cinéticos da reação de transesterificação catalisada por materiais sólidos frequentemente é realizada pelo uso de modelos cinéticos homogêneos, seguindo uma cinética de ordem zero (YAHYA *et al.*, 2018), pseudo-primeira ordem (BIRLA *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2021; LATCHUBUGATA *et al.*, 2018; PASUPULETY *et al.*, 2013; RAHEEM *et al.*, 2020; VUJICIC *et al.*, 2010; WEI *et al.*, 2014) ou mesmo segunda ordem (GUPTA; YADAV; RATHOD, 2015; YAHYA *et al.*, 2018) e desconsiderando as etapas sequenciais que constituem a reação de transesterificação. Em alguns casos, esses modelos foram associados ao uso da equação de Eyring-Polanyi para determinação de parâmetros termodinâmicos da reação, com a entalpia e entropia de reação (FOROUTAN *et al.*, 2021; HARSHA HEBBAR; MATH; YATISH, 2018; ROY; SAHANI; CHANDRA SHARMA, 2020; YAHYA *et al.*, 2018). Apesar de serem muito aplicados em estudos sobre a produção de biodiesel, estes modelos não levam em consideração alguns fenômenos associados à catálise heterogênea, representando de forma simplificada esta reação.

Em outros estudos, modelos cinéticos baseados em conceitos relacionados à adsorção e/ou transferência de massa, além da cinética reacional, foram desenvolvidos para realizar a modelagem cinética da transesterificação. Um exemplo é o modelo dado pela Equação (24), deduzido para um reator em batelada, considerando que a adsorção dos glicerídeos envolvidos na reação é determinada pela transferência de massa destes compostos até a superfície do catalisador e que a taxa de conversão destes glicerídeos segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (LUKIĆ *et al.*, 2013; VELJKOVIĆ *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2021).

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k \cdot k_{m,A}}{k_{m,A} + k} \cdot C_A \quad (24)$$

Na Equação (24),  $C_A$  é a concentração de triglicerídeos na fase líquida,  $k$  é a constante cinética e  $k_{mt,A}$  é o coeficiente de transferência de massa volumétrico para os triglicerídeos, dado pela Equação (25), onde  $k_{sA}$  é o coeficiente de transferência de massa convectivo,  $\theta$  é a fração de sítios ativos livres,  $a_m$  é a área ativa específica do catalisador,  $m_{cat}$  é a massa de catalisador e  $V$  é o volume da mistura reacional.

$$k_{mt,A} = k_{sA} \cdot \theta \cdot a_m \frac{m_{cat}}{V} \quad (25)$$

O modelo pode ser reescrito como na Equação (26), onde  $k_{ap}$  é o coeficiente de taxa aparente, o qual tende a  $k_{mt,A}$  em situações onde a taxa global de reação é controlada pela transferência de massa e a  $k$  quando a reação química é a etapa limitante (LUKIĆ *et al.*, 2013; VELJKOVIĆ *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2021).

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{ap} \cdot C_A \quad (26)$$

Portanto, o modelo apresenta um comportamento idêntico ao modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando apenas diferenças em relação às possíveis interpretações do parâmetro estimado.

Ao assumir que, para a transesterificação em um reator batelada, a taxa de reação é de ordem zero em elevadas concentrações de triglicerídeos e de pseudo-primeira ordem para concentrações mais baixas, além assumir um comportamento autocatalítico para a taxa de reação devido ao aumento da concentração dos ésteres formados, Miladinovic *et al.* (2014) propuseram que o modelo dado pela Equação (27), onde  $K_{af}$  é um parâmetro que define a afinidade entre os sítios ativos e os triglicerídeos,  $k_m$  é a constante de reação aparente e  $C_{C0}$  é a concentração inicial hipotética de ésteres na mistura reacional.

$$\frac{dX_A}{dt} = k_m \frac{(1 - X_A)(C_{C0} + 3C_{A0}X_A)}{K_{af} + C_{A0}(1 - X_A)} \quad (27)$$

Ainda, segundo os autores, os parâmetros  $k_m$  e  $K_{af}$  são função da concentração inicial de metanol e da concentração de catalisador no meio reacional, apresentando uma relação linear em relação a cada uma destas variáveis. Este modelo foi aplicado para a avaliação da cinética da

transesterificação na presença de diferentes catalisadores baseados em cálcio, mostrando o potencial de aplicação deste modelo nesses casos (KOSTIĆ *et al.*, 2016; MARINKOVIĆ *et al.*, 2016; MILADINOVIC *et al.*, 2016; MILADINOVIĆ *et al.*, 2014; TASIĆ *et al.*, 2015).

Uma abordagem mais rigorosa é obtida ao aplicar modelos cinéticos segundo mecanismos reacionais de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson ou Eley-Rideal, que podem ser definidos com base em análises experimentais ou teóricas do sistema estudado. Alguns exemplos de aplicações destes conceitos para a proposição de modelos cinéticos para a reação de transesterificação são mostrados na Tabela 1, junto com as principais hipóteses levantadas em cada caso. Dos trabalhos apresentados nesta tabela, apenas os desenvolvidos por Hsieh, Kumar e Wu (2010) e Kurhade e Dalai (2019) levam em consideração cada uma das etapas envolvidas na reação de transesterificação (vide Figura 2), enquanto os demais derivaram os modelos apresentados partindo apenas da equação geral para esta reação. Em seu trabalho, Hsieh, Kumar e Wu (2010) propuseram que apenas os triglicerídeos, metanol, ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) e glicerol são adsorvidos nos sítios ativos dos catalisadores, assumindo também que a etapa de reação superficial entre os triglicerídeos e metanol, formando diglicerídeos e uma molécula de EMAG é a etapa limitante do processo. Kurhade e Dalai (2019), por outro lado, propuseram que a reação se dá pela adsorção de metanol, com a formação de monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol adsorvidos aos sítios ativos do catalisador. Nesse último caso, as reações superficiais foram consideradas como a etapa limitante em cada uma das etapas que compõe a reação de transesterificação, resultando em uma equação para a taxa de reação para cada uma destas etapas.

Tabela 1: Exemplos de modelos cinéticos heterogêneos desenvolvidos para a produção de biodiesel por transesterificação.

Modelo	Referência
$r'_1 = \frac{k'_1 K_{MeOH} C_{TG} C_{MeOH} - k'_2 K_{DG} C_{EMAG} C_{DG}}{(1 + K_{MeOH} C_{MeOH} + K_G C_G + K_{DG} C_{DG} + K_{MG} C_{MG})}$	
$r'_2 = \frac{k'_3 K_{MeOH} C_{DG} C_{MeOH} - k'_4 K_{MG} C_{EMAG} C_{MG}}{(1 + K_{MeOH} C_{MeOH} + K_G C_G + K_{DG} C_{DG} + K_{MG} C_{MG})}$	(KURHADE; DALAI, 2019)
$r'_3 = \frac{k'_5 K_{MeOH} C_{MG} C_{MeOH} - k'_6 K_G C_{EMAG} C_G}{(1 + K_{MeOH} C_{MeOH} + K_G C_G + K_{DG} C_{DG} + K_{MG} C_{MG})}$	
$r' = \frac{k' (C_{TG} C_{MeOH}^3 - C_{EMAG}^3 C_G / K_{eq})}{C_{MeOH}^2 (1 + K_{TG} C_{TG} + K_{MeOH} C_{MeOH} + K_{EMAG} C_{EMAG} + K_G C_G)^2}$	(HSIEH; KUMAR; WU, 2010)

$$r' = \frac{k'_1 K_{MeOH} C_{TG} C_{MeOH}^3 - k'_2 K_G C_{EMAG}^3 C_G}{\left(1 + \sqrt[3]{K_{MeOH} C_{MeOH}} + K_G C_G\right)^3} \quad (\text{AL-SAKKARI } et al., 2017)$$

$$r' = \frac{k'_1 \frac{C_{TG} C_{MeOH}^3}{C_{EMAG}^3} - k'_2 C_G}{\left(1 + \sqrt[3]{K_{MeOH} C_{MeOH}} + K_4 \frac{C_{TG} C_{MeOH}^3}{C_{EMAG}^3}\right)^3} \quad (\text{DHAWANE } et al., 2021; \text{DHAWANE; AL-SAKKARI; HALDER, 2019})$$

\*Nesta tabela os subscritos TG, MeOH, EMAG, DG, MG e G representam os triglicerídeos, metanol, ésteres metílicos de ácidos graxos, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol, respectivamente

Nos trabalhos desenvolvidos por Al-Sakkari (2017), Dhawane, Al-Sakkari e Halder (2019) e Dhawane *et al.* (2021), diferentes mecanismos reacionais foram propostos para a obtenção dos modelos cinéticos apresentados pelos autores, sendo estes modelos ajustados aos dados experimentais e comparados entre si para a seleção daquele que melhor representa os sistemas avaliados. Al-Sakkari (2017) demonstraram que, dentre os modelos propostos, o modelo com melhor ajuste aos dados experimentais foi o obtido ao considerar um mecanismo de Eley-Rideal onde apenas o metanol e o glicerol são adsorvidos aos sítios ativos do catalisador e a reação superficial é a etapa limitante do processo. Em contrapartida, os trabalhos Dhawane, Al-Sakkari e Halder (2019) e Dhawane *et al.* (2021) mostraram que, para os matérias-primas e catalisadores utilizados, o modelo com melhor ajuste aos dados experimentais foi aquele partindo do mesmo mecanismo do caso anterior, porém considerando a dessorção do glicerol como a etapa limitante.

Como o estudo da cinética reacional tem como parte fundamental o ajuste de um ou mais modelos a dados experimentais, é importante também considerar as metodologias utilizadas para avaliar a qualidade do ajuste de tais modelos e das estimativas obtidas para os valores de seus parâmetros. Em grande parte dos trabalhos, a avaliação do ajuste dos modelos se dá exclusivamente pelo cálculo do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (DHAWANE *et al.*, 2021; HSIEH; KUMAR; WU, 2010; LATCHUBUGATA *et al.*, 2018; MILADINOVIC *et al.*, 2016; MILADINOVIC *et al.*, 2014; PASUPULETY *et al.*, 2013; ROY; SAHANI; CHANDRA SHARMA, 2020; YAHYA *et al.*, 2018), com a realização de um teste  $F$  para avaliação da significância do modelo e avaliação do valor da soma dos quadrados dos resíduos em outros casos (AL-SAKKARI *et al.*, 2017; DHAWANE; AL-SAKKARI; HALDER, 2019; DOSSIN; MARIN, 2006; VAN DE STEENE; DE CLERCQ; THYBAUT, 2012). Contudo, métodos deste tipo não são apropriados para a avaliação do ajuste de modelos não lineares, como modelos

cinéticos, já que são baseados na divisão da variabilidade total dos dados experimental em dois componentes, resultando na Equação (28), onde  $y_i$  representa a medida experimental da variável de resposta do sistema,  $\hat{y}_i$  representa o valor predito pelo modelo, ambos na  $i$ -ésima condição experimental, e  $\bar{y}$  representa a média para a totalidade do conjunto de medidas experimentais (MONTGOMERY; RUNGER, 2018). Ocorre que, para modelos não lineares, a Equação (28) não é necessariamente verdadeira, invalidando o uso do  $R^2$  para este tipo de modelo (SPIESS; NEUMEYER, 2010).

$$\sum_{i=1}^{NE} (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^{NE} (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^{NE} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (28)$$

Outro ponto relevante acerca dos trabalhos sobre a modelagem cinética da produção de biodiesel é a utilização de ferramentas estatísticas para a avaliação as estimativas paramétricas obtidas. De forma geral, muitos destes estudos não conduzem qualquer avaliação estatística destas estimativas, impossibilitando a avaliação de suas significâncias e incertezas (DHAWANE *et al.*, 2021; HSIEH; KUMAR; WU, 2010; LATCHUBUGATA *et al.*, 2018; MILADINOVIC *et al.*, 2016; MILADINOVIC *et al.*, 2014; PASUPULETY *et al.*, 2013; ROY; SAHANI; CHANDRA SHARMA, 2020; YAHYA *et al.*, 2018). Van de Steene, De Clercq e Thybaut (2012) avaliaram a significância das estimativas paramétricas obtidas para os diferentes modelos heterogêneos propostos para a transesterificação entre acetato de etila e metanol, demonstrando que, em alguns casos, foram obtidas estimativas não significativas. Análises como esta são importantes, tendo em vista a complexidade de alguns dos modelos heterogêneos propostos, auxiliando no processo de discriminação entre modelos e na avaliação da necessidade de planejamento e execução de novos experimentos para estimação de parâmetros com maior precisão.

### 2.3 MODELAGEM DA CINÉTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS

Em muitos processos encontrados na indústria química, a conversão de uma ou mais espécies químicas em outras, com maior valor agregado, é a etapa central do processo. Dessa forma, o projeto dos reatores envolvidos nesta etapa deve ser realizado de forma detalhada e rigorosa, uma vez que seu funcionamento tem um impacto direto sobre a eficiência, segurança e lucratividade do processo como um todo (FOGLER, 2016; ROOT; HILL, 2014).

Independentemente das considerações teóricas e empíricas a respeito dos mecanismos das reações químicas que ocorrem no interior de um reator em particular, o projeto de tal reator é executado através da realização dos balanços material, de energia e de quantidade de movimento em um volume de controle representativo do reator (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011). Considerando um caso idealizado, no qual o processo ocorre isotermicamente e sem efeitos difusivos, o balanço molar de um componente  $i$  presente no meio reacional, na presença de um catalisador sólido, pode ser dado por

$$F_{i0} - F_i + \int_w r'_i \cdot dW = \frac{dN_i}{dt} \quad (29)$$

onde  $F_{i0}$  e  $F_i$  são as taxas molares de entrada e saída do componente  $i$  no volume de controle,  $r'_i$  é taxa de reação do componente  $i$  relativa à massa de catalisador,  $dW$  é um elemento infinitesimal de massa de catalisador presente no reator e  $N_i$  é o número de mols do composto  $i$  presente no reator em um instante de tempo  $t$  qualquer. Através da definição do modo de operação do reator, é possível então adaptar a Equação (29) para que seja realizado o dimensionamento do reator a fim de alcançar os resultados desejados.

Para se obter a solução da Equação (29), ou de quaisquer formas simplificadas obtidas a partir dela, é necessário que seja conhecida a expressão que descreve a taxa de reação. A taxa de reação é a expressão que relaciona a velocidade com que um composto é consumido ou gerado com variáveis operacionais do sistema, como temperatura, composição e pressão, sendo esta relação definida por considerações sobre o mecanismo e observações empíricas da reação química avaliada (BARON, 2017; FOGLER, 2016). Para reações catalisadas por materiais sólidos, uma expressão geral para a taxa de reação de um componente  $i$ , relativa à massa de catalisador, pode ser dada por

$$r'_i = \frac{(\text{fator cinético})(\text{força motriz})}{(\text{termo de adsorção})^n} \quad (30)$$

onde o fator cinético contabiliza o efeito da temperatura sobre a taxa reacional, a força motriz fornece os efeitos da composição e o termo de adsorção contabiliza os efeitos da adsorção dos compostos envolvidos na reação sobre a superfície do catalisador. Na Equação (30), o parâmetro  $n$  é um parâmetro associado ao número de sítios catalíticos envolvidos na reação que

ocorre na superfície do catalisador, o que vai depender do mecanismo representativo da reação química avaliada (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011; SCHMAL, 2017).

A definição de cada um dos termos presentes na Equação (30) depende de considerações a respeito das etapas que constituem uma reação catalisada por materiais sólidos. As etapas fundamentais de reações heterogêneas, onde os reagentes e produtos se encontram em uma fase fluida, são:

1. Transferência de massa do seio do meio fluido até a área externa da partícula de catalisador.
2. Difusão dos reagentes para o interior dos poros do catalisador.
3. Quimissorção de um ou mais reagentes no sítio catalítico do catalisador.
4. Reação na superfície do catalisador, podendo envolver diversas etapas particulares.
5. Dessorção dos produtos adsorvidos na superfície do catalisador.
6. Difusão dos produtos do interior da partícula de catalisador o exterior dos poros.
7. Transferência de massa dos produtos da superfície externa do catalisador para o seio do meio fluido.

As etapas 1, 2, 6 e 7 são de natureza física, sendo influenciadas por fatores como o regime de escoamento ou agitação no reator, tamanho dos poros e, em menor grau, temperatura do sistema, enquanto as etapas 3 a 5 são de natureza química. Apesar de todas estas etapas influenciarem na taxa global de reação, são as etapas 3 a 5 que constituem a cinética intrínseca da reação química e que, desta forma, determinam expressão matemática da taxa de reação dada pela Equação (30) (ROOT; HILL, 2014). Ao se observar experimentalmente, com técnicas analíticas avançadas para o monitoramento *in-situ* das espécies envolvidas na reação superficial (PINTO *et al.*, 2011), ou postular hipóteses a respeito das etapas que constituem a cinética intrínseca da reação, é possível se estipular o mecanismo pelo qual a reação heterogênea ocorre e, com isso, determinar todos fatores presentes na Equação (30) (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Uma metodologia para o desenvolvimento sistemático de expressões para a taxa de reações heterogêneas foi proposta pela primeira vez por Hinshelwood em 1926, assumindo que a adsorção e dessorção das espécies envolvidas na reação ocorre segundo a teoria de Langmuir (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011). Tomando o trabalho de Hinshelwood como base, Hougen e Watson (1947) aplicaram tal metodologia para chegar em expressões em termos das concentrações na superfície catalítica para cada componente da reação, tornando a implementação destas expressões de taxas mais conveniente (FROMENT; BISCHOFF; DE

WILDE, 2011). Os mecanismos reacionais derivados através desta metodologia são denominados de mecanismos Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), os quais determinam que a reação superficial ocorre entre espécies adsorvidas em um ou mais sítios de naturezas diferentes presentes na superfície do catalisador. Além destes, existem mecanismos reacionais onde ao menos um componente envolvido na reação superficial não se encontra adsorvido à superfície do catalisador, caracterizando um mecanismo do tipo Eley-Rideal (ER) (FOGLER, 2016; FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

A aplicação da metodologia desenvolvida por Hinshelwood e posteriormente ampliada por outros pesquisadores, além de fazer uso da isoterma de Langmuir para descrever a fração da área superficial ocupada para cada componente adsorvido, consiste em definir uma das etapas constituintes da cinética intrínseca da reação química como a etapa limitante do processo. Dessa forma, é assumido que as demais etapas estão em um estado de equilíbrio químico. Além disso, é necessário que sejam estabelecidos quais componentes podem ser encontrados dissociados quando adsorvidos à superfície do catalisador, bem como se sítios de diferentes naturezas estão envolvidos em qualquer uma das etapas da cinética intrínseca, etapas estas que são consideradas como sendo etapas de reações elementares. Uma vez que os detalhes do mecanismo da reação heterogênea sejam definidos, é possível determinais a forma de cada um dos termos presentes na equação da taxa de reação mostrada na Equação (30). Diferentes expressões, obtidas partindo de tal metodologia, podem ser encontradas na literatura, além de procedimentos para a elaboração destas expressões de forma sistemática (FOGLER, 2016; FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011; ROOT; HILL, 2014).

Vale ressaltar que, em muitos casos as hipóteses fundamentais por trás dos modelos de LHHW podem não ser verdadeiras, principalmente as que fundamentam a utilização da isoterma de Langmuir, onde é assumida uma superfície energeticamente uniforme para o catalisador. Contudo, argumentações podem ser levantadas em favor do uso de tais taxas de reação em condições reacionais que levam à cobertura completa da superfície do catalisador, situação na qual a não uniformidade deixaria de apresentar um efeito significativo sobre o processo de adsorção. Por fim, a menos que observações empíricas suportem um mecanismo do tipo LHHW ou ER, o uso bem-sucedido de tais modelos em termos de ajuste a dados experimentais disponíveis não comprova a validade do mecanismo proposto, servindo apenas como uma aproximação com base fenomenológica para o problema estudado (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Independentemente das particularidades do mecanismo de uma reação heterogênea em particular, o fator cinético encontrado na Equação (30) é determinante para a contabilização do efeito da temperatura de reação sobre a taxa, tanto para reações heterogêneas quanto para reações homogêneas. Esse efeito é contabilizado pela constante cinética,  $k$  – quando escrita relativa ao volume do meio reacional – a qual é tradicionalmente dada pela equação de Arrhenius (ARRHENIUS, 1889b, 1889a), dada por

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (31)$$

onde  $k_0$  é o fator pré-exponencial (ou fator de frequência),  $E_A$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura de reação dada em Kelvin (FOGLER, 2016).

A equação de Arrhenius é uma relação empírica relacionando a constante cinética com a temperatura de reação, com ampla aplicação em estudos de cinética de reações. Apesar de sua natureza empírica, é possível levantar algumas interpretações físicas para seus parâmetros. A energia de ativação, por exemplo, pode ser compreendida como a barreira energética de conversão de energia cinética dos reagentes para energia potencial que deve ser superada para que a reação ocorra (ATKINS; DE PAULA; KEELER, 2018; FOGLER, 2016). Dessa forma, ela representa a energia mínima que as moléculas dos reagentes devem ter para que a sua interação resulte em uma reação química. O termo exponencial da Equação (31), por sua vez, está relacionado à fração de moléculas com energia igual ou superior à energia de ativação, o que é verificado ao se considerar uma distribuição de Boltzman para a energia cinética das moléculas envolvidas na reação, uma vez estas apresentam uma distribuição de velocidades no meio reacional (ATKINS; DE PAULA; KEELER, 2018; FOGLER, 2016).

Interpretações físicas do fator pré-exponencial podem ser obtidas a partir da Teoria de Colisões e da Teoria dos Estados de Transição, geralmente sendo função da temperatura e dependendo de parâmetros como a constante de Boltzmann,  $\kappa_B$ , e constante de Planck,  $h$  (ATKINS; DE PAULA; KEELER, 2018; BARON, 2017). Segundo a Teoria dos Estados de Transição, as reações químicas são dadas pela formação de um complexo ativado, o qual é formado a partir dos reagentes em um processo reversível e se decompõe nos produtos de forma irreversível. Através desta hipótese, e fazendo o uso de conceitos de termodinâmica estatística a respeito da constante de equilíbrio de reações químicas, é possível chegar em uma expressão para a constante cinética  $k$ , dada por

$$k = \frac{\kappa_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right) \quad (32)$$

onde  $\Delta S_0^\ddagger$  e  $\Delta H_0^\ddagger$  são as variações de entropia e entalpia padrão de ativação, respectivamente (ATKINS; DE PAULA; KEELER, 2018; DAVIS; DAVIS, 2013; FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011). A Equação (32) é conhecida como a equação de Eyring-Polanyi e, ao compara-la com a equação de Arrhenius – Equação (31) – é possível definir o fator pré-exponencial como sendo

$$k_0 = \frac{\kappa_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \quad (33)$$

indicando que este parâmetro apresenta uma relação linear com a temperatura absoluta de reação (BOUDART, 1991; FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011).

Segundo a formulação obtida pela Teoria dos Estados de Transição, portanto, tanto o fator pré-exponencial quando a energia de ativação devem depender da temperatura de reação, vide a Equação (32) e verificando que  $E_A = \Delta H_0^\ddagger$ . Contudo, como há apenas uma fraca dependência da entalpia padrão de ativação com a temperatura de reação, e reconhecendo que a variação de  $k_0$  dado pela Equação (32) com a temperatura é negligenciável frente à variação do termo exponencial presente na equação de Arrhenius, é possível assumir que a Equação (31) é uma boa aproximação para a constante cinética  $k$ , desde que a faixa de temperaturas avaliadas não seja demasiadamente ampla (BOUDART, 1991; DAVIS; DAVIS, 2013).

### 2.3.1 Determinação de parâmetros cinéticos em reações heterogêneas

Para que os parâmetros de qualquer uma das representações da constante cinética sejam determinados, é necessário que o modelo desenvolvido para descrever a reação de interesse seja ajustado a um conjunto de dados experimentais, permitindo que os valores dos parâmetros cinéticos sejam inferidos através de um processo de estimação de parâmetros seguindo as técnicas discutidas na Seção 2.1. Neste contexto, um reator apropriado para a reação investigada deve ser selecionado e, partindo do balanço molar apresentado na Equação (29) e de uma

equação para a taxa de reação, um modelo cinético desenvolvido. A configuração do reator dependerá das características específicas da reação estudada, como o tipo e número de fases envolvidas, além de considerações a respeito do transporte de massa, energia e quantidade de movimento. Diversas considerações sobre os aspectos experimentais da avaliação cinética de reações químicas podem ser encontradas na literatura, auxiliando o experimentador na seleção dos equipamentos e condições operacionais adequados (FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011; ROOT; HILL, 2014; WOJCIECHOWSKI; RICE, 2003).

Uma vez que dados experimentais estejam disponíveis, diferentes metodologias podem ser aplicadas para determinar os parâmetros cinéticos da reação estudada, que podem ser classificadas em dois métodos principais: o Método Diferencial e o Método Integral. O Método Diferencial consiste no uso de informações experimentais a respeito da taxa de reação para a determinação da constante cinética  $k$ . Para isso, é necessário que sistema experimental disponível permita a obtenção de medidas experimentais da taxa de reação, o que pode não ser uma tarefa trivial. Em sistemas onde apenas estão disponíveis medidas da composição do reator ao longo do tempo, por exemplo, medidas experimentais da taxa de reação podem ser obtidas por métodos numéricos ou pelo ajuste de um polinômio aos dados experimentais originais, o qual pode ser diferenciado de forma simples (FOGLER, 2016; ROOT; HILL, 2014). Em reações conduzidas em reatores de leito fixo, por sua vez, frequentemente são utilizados reatores diferenciais, onde a taxa de reação pode ser determinada de forma simples a partir das medidas da composição na corrente de saída do reator ou da conversão de um reagente em particular (FOGLER, 2016; FROMENT, 2001).

Como apontado por Pinto *et al.* (2011), contudo, este método pode não ser o mais apropriado para a avaliação dos parâmetros cinéticos de uma reação, uma vez que a taxa de reação não é medida diretamente, mas apenas inferida a partir de outras variáveis, como a conversão ou concentração de um componente em particular. São estas variáveis que atuam como as verdadeiras variáveis de resposta do sistema, estando, portanto, sujeitas a flutuações aleatórias inerentes ao processo de experimentação. Além disso, quando os parâmetros são determinados através da utilização da função objetivo de mínimos quadrados, as verdadeiras variáveis dependentes são contabilizadas apenas de forma implícita, atuando como variáveis independentes livres de erro, o que é estatisticamente incoerente.

Alternativamente, a constante cinética pode ser estimada através do Método Integral, onde o sistema de equações diferenciais obtido a partir do balanço molar no reator é integrado para que sejam obtidas as predições do modelo para a composição do meio reacional à medida

que a reação progride. Apesar de ser matematicamente mais complexo que o Método Diferencial, o Método Integral tem a vantagem de fornecer uma relação direta entre as variáveis de resposta do sistema e as variáveis independentes do sistema (FOGLER, 2016). Em muitos casos, quando a taxa de reação é dada por uma equação complexa, não é possível a obtenção de uma solução analítica para a integração do balanço molar, de forma que métodos numéricos devem ser empregados. Através da aplicação deste método, é possível ajustar as predições do modelo a medidas diretas das variáveis dependentes do processo, evitando que as hipóteses que fundamentam o processo de estimação de parâmetros sejam invalidadas devido a transformações matemáticas dos dados (PINTO *et al.*, 2011).

Tradicionalmente, os métodos descritos anteriormente são utilizados para a obtenção de estimativas da constante cinética,  $k$ , em diferentes temperaturas de reação, as quais são posteriormente utilizadas para a determinação da energia de ativação e do fator pré-exponencial presentes da equação de Arrhenius (FOGLER, 2016; ROOT; HILL, 2014). Neste contexto, a equação de Arrhenius é ajustada aos valores disponíveis de  $k$ , de forma que possam ser inferidos os valores de  $k_0$  e  $E_A$ . Este procedimento é tradicionalmente realizado pela linearização da equação de Arrhenius, resultando em

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{RT} \quad (34)$$

Dessa forma,  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  podem ser estimados através da utilização da Equação (12), uma vez que este processo é geralmente realizado pela aplicação da função objetivo de mínimos quadrados (RAWLINGS; EKERDT, 2002). Algumas considerações podem ser levantadas para este procedimento. Em primeiro lugar, é possível observar que esta metodologia implicitamente define os valores disponíveis da constante cinética (ou de seu logaritmo) como a variável dependente do sistema, sendo a temperatura a variável independente e livre de erro. Contudo, a constante cinética não é uma variável medida experimentalmente, mas sim inferida a partir de medidas experimentais de outras variáveis, como a conversão ou concentração dos compostos presentes no meio reacional. Dessa forma, a não ser que o modelo utilizado para a obtenção das estimativas de  $k$  seja linear, a distribuição de probabilidades que descreve a constante cinética é desconhecida (SCHWAAB; PINTO, 2007a). Ademais, a linearização da equação de Arrhenius, ou mesmo do modelo cinético usado para estimar os valores de  $k$ , pode

levar à alteração da estrutura dos erros das observações experimentais (BUZZI-FERRARIS, 1999; KLICKA; KUBÁCEK, 1997; SCHWAAB; PINTO, 2007b).

Como destacado acima, a estimação dos parâmetros cinéticos geralmente se dá pela utilização da função objetivo de mínimos quadrados, a qual pressupõe que os erros experimentais da variável dependente apresentam uma variância constante na região experimental avaliada. Contudo, esta hipótese raramente é verificada experimentalmente em testes cinéticos, o que pode comprometer a aplicabilidade desta função objetivo nestes estudos (ALBERTON *et al.*, 2009; PINTO *et al.*, 2011). Na realidade, para uma região experimental ampla o suficiente, é possível observar que a variâncias das medidas experimentais pode variar de acordo com as condições reacionais utilizadas, como demonstrado por Pereira *et al.* (2009) ao estudar a cinética de dissolução de gibbsita em soluções de NaOH. Neste trabalho, os autores demonstram que a variância da conversão de gibbsita está relacionada à conversão mensurada em cada experimento, alcançando um ponto de máximo próximo a uma conversão de 50% e tendendo a zero próximo aos limites de conversão igual a 0 e igual a 100%. Esta tendência tem sentido fenomenológico, uma vez que é impossível que a conversão tenha valores fora dos limites de 0 e 100%, o que poderia ocorrer caso a variância seja constante os dados experimentais sigam uma distribuição normal de probabilidades.

Motivados por observações como essas, Alberton *et al.* (2009) avaliaram o comportamento dos erros experimentais em testes cinéticos devido a oscilações presentes nas variáveis de entrada destes processos, como a temperatura, massa de catalisador e vazão volumétrica em reatores de leixo fixo. Ao aproximar a conversão de um composto qualquer a uma série de Taylor truncada no termo de primeira ordem, assumindo que uma pequena variação é encontrada para as variáveis de entrada mencionadas anteriormente, os autores demonstraram que a variância da conversão pode ser calculada por

$$\sigma_X^2 = [(1-X) \cdot \ln(1-X)]^2 \cdot \left\{ \frac{E_A}{T^4} \sigma_T^2 + \frac{\sigma_v^2}{v^2} + \frac{\sigma_{m_{cat}}^2}{m_{cat}^2} \right\} + \sigma_0^2 \quad (35)$$

onde  $\sigma_T^2$ ,  $\sigma_v^2$ , e  $\sigma_{m_{cat}}^2$  são as variâncias da temperatura de reação, vazão molar,  $v$ , e da massa de catalisador,  $m_{cat}$ , respectivamente, sendo  $\sigma_0^2$  uma variância mínima inerente ao processo de medida da conversão  $X$ . A Equação (35) é obtida para uma reação onde a taxa obedece uma cinética de primeira ordem irreversível, mas a metodologia utilizada para chegar em tal

expressão pode ser utilizada para outras formulações da taxas de reação. Quando os erros relativos nas variáveis de entrada puderem ser considerados constantes, ou quando a faixa experimental destas variáveis for estreita, a Equação (35) pode ser simplificada a

$$\sigma_x^2 = C[(1-X) \cdot \ln(1-X)]^2 + \sigma_0^2 \quad (36)$$

que pode ser ajustada a medidas experimentais da variância da conversão para a determinação das constantes  $C$  e  $\sigma_0^2$ .

A expressão obtida por Alberton *et al.* (2009) não somente auxilia no processo de estimação de parâmetros, devido à possibilidade de caracterização das incertezas experimentais em cada condição experimental avaliada, mas também permite levantar considerações sobre as condições experimentais que resultam nas menores incertezas para as estimativas dos parâmetros cinéticos. Como demonstrado pelos autores, quando a variância da conversão é dada pela Equação (36) as condições operacionais ótimas são as que levam a conversões entre 0 e 63%, o que demonstra que métodos como o Método Diferencial podem não levar à obtenção de estimativas precisas para os parâmetros cinéticos de um modelo, uma vez que este método geralmente é aplicado em condições de baixa conversão. O efeito das variáveis de entrada do sistema sobre a incerteza dos parâmetros cinéticos também foi avaliado, apresentando diferentes comportamentos em cada caso. Portanto, a descrição da conversão como função das condições experimentais pode ser fundamental para o planejamento de experimentos em estudos cinéticos, garantido a obtenção de boas estimativas para os parâmetros envolvidos em modelos cinéticos.

Outra abordagem para avaliar como o erro associado à conversão é alterado à medida que a conversão aumenta foi proposta por Pacheco *et al.* (2018). Em seu trabalho, os autores desenvolveram uma família de distribuições de probabilidade especificamente para modelos cinéticos que, diferente da distribuição normal, evita que intervalos de confiança para as medidas experimentais da conversão se encontram fora dos limites de 0 a 100%. Ao considerar uma cinética reversível de primeira ordem, os autores desenvolveram expressões analíticas para o erro experimental da conversão como função da atividade catalítica, que foram aplicadas para a elaboração de distribuições de probabilidades através de um método estocástico, permitindo determinar os intervalos de confiança para a conversão que não são simétricos, como os que seriam obtidos para uma distribuição normal. Apesar de considerarem uma cinética de primeira ordem para o desenvolvimento das soluções analíticas apresentadas, um procedimento foi

proposto por Pacheco *et al.* (2018) para que métodos numéricos possam ser usados para a elaboração da distribuição cinética para qualquer modelo.

### 2.3.2 Efeito de compensação cinético

Como discutido na Seção 2.3.1, a avaliação do efeito da temperatura de reação sobre a velocidade de uma reação química é comumente realizada através da aplicação equação de Arrhenius e ajuste do modelo cinético proposto à dados experimentais disponíveis. Em alguns casos, contudo, uma série de reações intimamente relacionadas, sendo diferenciadas apenas por um aspecto como um substituinte na molécula de um dos reagentes, o solvente utilizado ou mesmo catalisadores de composição idênticas, mas preparados em diferentes temperaturas, dentre outros exemplos, pode ser identificada e analisada (BOND *et al.*, 2000; BOUDART, 1991; LIU; GUO, 2001). Dessa forma, é possível avaliar os parâmetros da equação de Arrhenius para cada uma das reações envolvidas e, com isso, verificar como o fator pré-exponencial e a energia de ativação variam ao longo da série de reações estudada.

Frequentemente, é observada uma relação linear entre o logaritmo do fator pré-exponencial e a energia de ativação presentes na equação de Arrhenius, onde um aumento do valor de um destes parâmetros é acompanhado por um aumento do valor do outro, mantendo  $k$  relativamente constante para a série de reações relacionadas. Este comportamento é denominado de efeito de compensação, sendo descrito pela primeira vez no contexto da catálise heterogênea por Constable, ao investigar a desidrogenação de etanol na presença de diferentes catalisadores de cobre de mesma composição, mas preparados em diferentes temperaturas (CONSTABLE, 1925). Desde então, esta relação foi identificada em outras reações catalíticas, como a oxidação de CO (BRINDLE; NIGRA, 2021), reforma a vapor do metano (DE OLIVEIRA ROCHA; MARQUES; BUENO, 2019), hidrogenação de benzeno (BRATLIE *et al.*, 2008) e síntese de amônia (BLIGAARD *et al.*, 2003). Além disso, comportamentos como este não são exclusivos de reações catalisadas por materiais sólidos, sendo também encontrados em diferentes campos, como cromatografia gasosa, cromatografia líquida, termodinâmica de solvatação, química de coordenação, dentre outras (LIU; GUO, 2001). Por fim, vale ressaltar que o efeito de compensação também é observado para os parâmetros presentes na equação de Eyring-Polanyi, sendo denominado, neste caso, de compensação de entalpia-entropia (KRUG; HUNTER; GRIEGER, 1976a, 1976b; LIU; GUO, 2001).

O efeito de compensação, quando observado para os parâmetros da equação de Arrhenius, pode ser representado por

$$\ln(k_{0,l}) = a + \frac{E_{A,l}}{Rb} \quad (37)$$

onde  $a$  e  $b$  são parâmetros que determinam a relação entre  $\ln(k_{0,l})$  e  $E_{A,l}$ , avaliados para a  $l$ -ésima reação. Nesta equação, o parâmetro  $b$  é dado em unidades de temperatura, de forma que represente a temperatura para a qual as constantes cinéticas de todas as reações envolvidas na série de reações relacionadas sejam idênticas e iguais ao parâmetro  $a$ , como mostrado na Figura 4 (BARRIE, 2012a; BOND *et al.*, 2000; LIU; GUO, 2001). Este comportamento é denominado de efeito isocinético, obtido naturalmente caso a relação apresentada na Equação (37) seja verdadeira para uma série de reações relacionadas. Contudo, frequentemente resultados que apresentam um efeito de compensação observável, não resultam necessariamente na obtenção de um efeito isocinético, enquanto o oposto também é possível, como discutido por Liu *et al.* (2001), de forma que os dois fenômenos devem ser considerados de forma independente, apresentando critérios de avaliação diferentes para comprovar a sua existência em uma série de reações em particular.

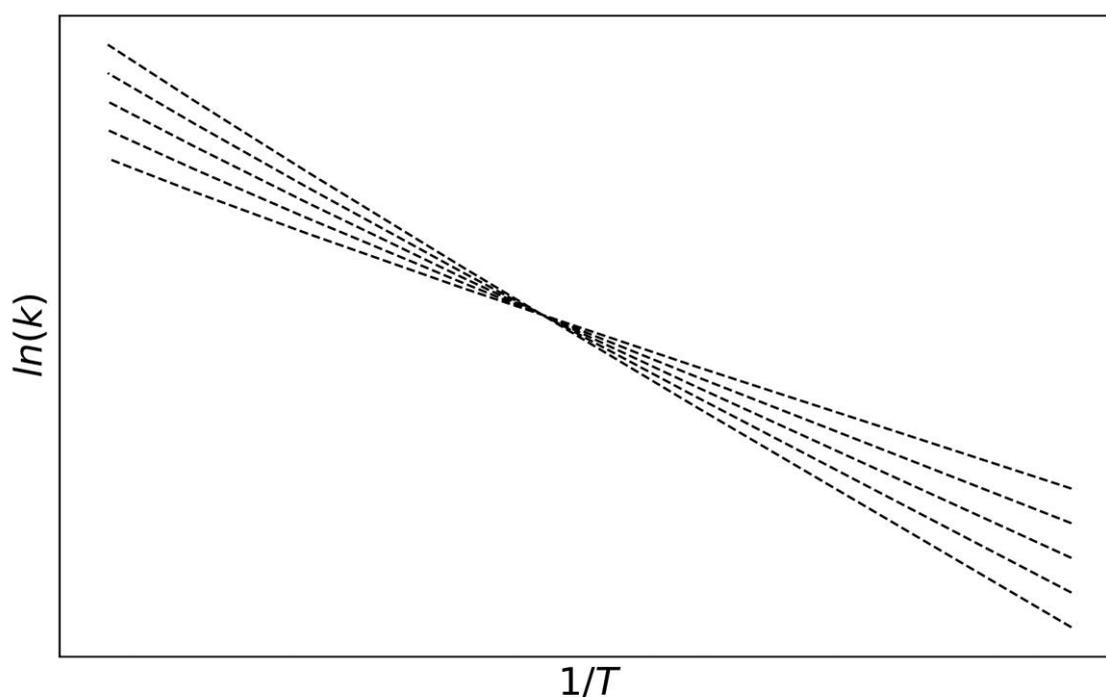


Figura 4: Efeito isocinético para uma série de reações intimamente relacionadas.

Diferentes hipóteses para a existência do efeito de compensação foram propostas na literatura. No contexto de reações heterogêneas, por exemplo, algumas das possíveis razões para o efeito de compensação são a existência de uma superfície catalítica energeticamente heterogênea, variações na disponibilidade de reagentes na superfície ou mesmo a termodinâmica de adsorção dos reagentes e produtos no catalisador (GALWEY, 1977; LIU; GUO, 2001). Além disso, quando a entalpia de ativação  $\Delta H_0^\ddagger$  tem valor elevado, um processo de excitação múltipla é necessário para que os reagentes alcancem o estado de transição antes de serem convertidos nos produtos, o que pode aumentar o valor de  $\Delta S_0^\ddagger$ . Isso implicaria em uma relação entre estes parâmetros, caracterizando um efeito de compensação (YELON; MOVAGHAR; CRANDALL, 2006; YELON; SACHER; LINERT, 2012). Apesar das diferentes explicações propostas, outros trabalhos apontam que, em muitos casos, o efeito de compensação pode ter origem puramente matemática, introduzido pelo uso de modelos cinéticos impróprios (GALWEY, 1977; LIU; GUO, 2001) ou pela existência de erros experimentais aleatórios ou sistemáticos (BARRIE, 2012a, 2012b).

A possibilidade da observação de um efeito de compensação aparente, devido a erros experimentais ou inerentes à formulação matemática da cinética de reações químicas, é reconhecida desde a década de 1950, sendo reavaliada por outros autores posteriormente (BARRIE, 2012a, 2012b; CREMER, 1955; KRUG; HUNTER; GRIEGER, 1976a, 1976b). Krug, Hunter e Grieger (1976a) demonstraram que, ao obter a entropia e a entalpia de ativação através da metodologia de regressão linear, correlações próximas a 1 são obtidas para as estimativas dos parâmetros cinéticos, resultando em regiões de confiança alongadas em que o eixo principal apresenta uma inclinação igual à média harmônica das temperaturas de reação utilizadas para a aquisição dos dados experimentais,  $T_{hm}$ . Dessa forma, os autores propuseram que a possibilidade de ocorrência de um efeito de compensação aparente só deve ser descartada caso a inclinação da relação entre a entropia e a entalpia de ativação possa ser considerada estatisticamente diferente de  $T_{hm}$ . Esse resultado foi corroborado por Barrie (2012a), mas em termos dos parâmetros da equação de Arrhenius, mostrando que o uso do método de regressão linear associado à estrutura matemática da Equação (32), leva a regiões de confiança onde o eixo principal apresenta uma inclinação igual a  $1/T_{hm}$ .

Uma avaliação rigorosa da observação de um efeito de compensação aparente devido às incertezas experimentais e erros sistemáticos foi realizada por Barrie (BARRIE, 2012a, 2012b). Em seu primeiro trabalho, Barrie (2012a) demonstrou de forma teórica e por

simulações que erros aleatórios presentes nas medidas experimentais da variável dependente do sistema, sendo igual a  $\ln(k)$  para o trabalho em questão, podem gerar um efeito de compensação aparente, principalmente devido às correlações encontradas entre os parâmetros da equação de Arrhenius, isto é,  $\ln(k_0)$  e  $E_A$ . Quando estes parâmetros são estimados através de métodos de regressão linear ou regressão não linear, o autor mostrou que, a não ser que uma faixa de temperaturas bastante ampla seja utilizada, as estimativas de  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  tendem a estar quase totalmente correlacionados, gerando uma variação aleatória nas estimativas de  $\ln(k_0)$  que estão aproximadamente relacionadas às variações de  $E_A$  por uma reta com inclinação proporcional ao inverso da média harmônica das temperaturas de reação avaliadas. Desta forma, as variações encontradas para  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  tem origem estatística, se aproximando de uma relação linear devido ao formato encontrado para as regiões de confiança destes parâmetros.

Além de ter origem em flutuações aleatórias para as medidas da variável dependente do sistema, o efeito de compensação pode ser observado quando esta variável apresenta um erro sistemático. Barrie (BARRIE, 2012b) demonstrou que a existência de um erro sistemático em  $\ln(k)$ , considerada como a variável dependente do problema neste caso, leva a uma relação linear entre  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  que também depende da temperatura de reação. Isso ocorre tanto para um caso em que um erro sistemático constante está presente, quanto para situações em que este erro depende da temperatura de reação ou de outra variável, como a concentração inicial de um componente. Ademais, os autores mostram que, em casos em que uma taxa de reação global é utilizada para a estimativa de  $\ln(k_0)$  e  $E_A$ , no lugar de modelos que descrevam a reação de forma mais próxima à realidade, também geram um efeito de compensação aparente. Neste contexto, o autor demonstra que até mesmo relações não lineares entre os valores estimados de  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  a partir de uma taxa de reação global podem ser observadas, quando experimentos são realizados variando a pressão parcial de um componente para um mesmo catalisador, ou para diferentes entalpias de adsorção de um componente específico sobre a superfície do catalisador.

Os apontamentos levantados por Barrie (2012a, 2012b), todavia, não determinam que o efeito de compensação cinético, ou o efeito isocinético, não são fenômenos verdadeiros. Como destacado pelo próprio autor, existem situações onde um efeito de compensação genuíno pode ser observado, como um caso onde diferentes valores para  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  são observados ao utilizar diferentes catalisadores, mas mantendo a entalpia de adsorção constante, desde que os experimentos sejam todos realizados nas mesmas temperaturas e pressões parciais (BARRIE, 2012b). Porém, a ocorrência de um efeito de compensação real só ser considerada após a

realização de uma avaliação estatística rigorosa das estimativas obtidas para os parâmetros da equação de Arrhenius (BARRIE, 2012a, 2012b).

## 2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como discutido nas seções anteriores, o projeto e a otimização de processos químicos são possibilitados pela elaboração de modelos matemáticos que permitam avaliar as relações entre as variáveis operacionais do processo e as variáveis de saída deste. Neste contexto, a metodologia de superfícies de resposta (MSR) é uma técnica bastante difundida para a construção de modelos empíricos, em casos em que pouca ou nenhuma informação a respeito dos mecanismos envolvidos no processo estão disponíveis (BOX; DRAPER, 2007). Tal metodologia tem por finalidade a obtenção de uma aproximação para o modelo real, que descreve as relações entre as variáveis do sistema, geralmente aplicando polinômios de segunda ordem para tal finalidade (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013).

Um exemplo onde a MSR é frequentemente aplicada é a produção de biodiesel através da esterificação ou transesterificação entre matérias graxas e álcoois, onde se busca estabelecer a relação entre o rendimento de biodiesel e a temperatura de reação, razão molar entre álcool e óleo, concentração de catalisador e tempo de reação, permitindo a identificação das condições que resultam em um rendimento máximo (MANOJKUMAR; MUTHUKUMARAN; SHARMILA, 2020; MARINKOVIĆ *et al.*, 2016). Apesar de ser útil, algumas considerações devem ser levantadas sobre a MSR. Como mencionado por Box e Draper (2007), a MSR é apropriada para sistemas onde o fenômeno observado é pouco compreendido, a ponto de não possibilitar a construção de um modelo fenomenológico. Sendo o modelo desenvolvido através da MSR apenas uma aproximação local da função real que descreve o sistema, a extrapolação dos resultados obtidos com tal modelo para faixas ainda não avaliadas através da experimentação é limitada (Box; Draper, 2007; Montgomery, 2013; Schwaab; Pinto, 2011). Adicionalmente, um ponto de máximo para a variável de resposta do sistema frequentemente é obtido devido à natureza polinomial – geralmente de segunda ordem – da maioria dos modelos utilizados na metodologia de superfícies de respostas, sendo necessário verificar experimentalmente para avaliar se este comportamento é de fato confirmado pelos dados adquiridos (MONTGOMERY, 2013; SCHWAAB; PINTO, 2011).

No caso do estudo da síntese de biodiesel, contudo, é possível modelar o sistema com base em teorias bem difundidas sobre a cinética e termodinâmica de reações químicas. Mesmo que o mecanismo reacional para a transesterificação ou esterificação não seja conhecido de

forma exata, as aproximações obtidas utilizando estas teorias devem fornecer previsões para o rendimento de biodiesel e a conversão dos reagentes mais próximas da realidade. Assim como no caso dos modelos polinomiais utilizados na metodologia de superfícies de respostas, os modelos desenvolvidos dessa forma podem ser usados para determinar as condições operacionais ótimas, mas, nesse caso, utilizando faixas mais amplas de temperatura, concentração de catalisador, razão molar entre álcool e óleo ou ácido graxo livre e tempo de reação. Por fim, estes modelos não somente permitem a identificação das condições operacionais ótimas, mas também são fundamentais para o projeto de reatores químicos e aumento de escala do processo de produção de biodiesel estudado.

Diferentes trabalhos disponíveis na literatura estudaram a cinética reacional da transesterificação de óleos para a produção de biodiesel utilizando diferentes matérias primas e catalisadores (DHAWANE *et al.*, 2021; WU; ZHU; ZHANG, 2017; YAHYA *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2021). (DHAWANE *et al.*, 2021), por exemplo, avaliaram a cinética da transesterificação de óleo de sementes de seringueira com metanol na presença de um catalisador heterogêneo preparado a partir de resíduos de biomassa. No estudo, os autores desenvolveram diferentes modelos baseados em leis de potência e mecanismos de reações heterogêneas, como os mecanismos de Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Todavia, a aplicação da MSR para a otimização da produção de biodiesel continua sendo encontrada em trabalhos bastante recentes a respeito do tema, mesmo que modelos cinéticos possam ser desenvolvidos para as reações envolvidas neste processo (KENENI; MARCHETTI, 2021; QU *et al.*, 2021). Portanto, há a necessidade da avaliação aplicabilidade da metodologia de superfícies de respostas para estudos sobre a produção de biodiesel, comparando esta metodologia com modelos cinéticos propostos a partir de teorias bem estabelecidas na literatura.

Como destacado nas seções anteriores, a modelagem cinética de reações químicas catalisadas por sólidos é possível através da definição de expressões matemáticas para a taxa de reação, que podem ser desenvolvidas a partir de observações empíricas do mecanismo reacional ou de hipóteses levantadas a respeito de tal mecanismo. A metodologia para o desenvolvimento de expressões para a taxa de reação em reações heterogêneas já é bem estabelecida na literatura, porém algumas considerações podem ser levantadas sobre a metodologia utilizada para estimação dos parâmetros destes modelos. Em particular, a utilização de múltiplas etapas de estimação de parâmetros, onde primeiro é estimada a constante cinética  $k$  em diferentes temperaturas e depois são estimados os parâmetros associados à equação de Arrhenius (ou à equação de Eyring-Polanyi) tem fraco embasamento estatístico,

uma vez que a verdadeira distribuição de probabilidades para as estimativas de  $k$  não é conhecido (SCHWAAB; PINTO, 2007a). Contudo, esta metodologia continua sendo aplicada na literatura, tanto através do uso de técnicas de estimação de parâmetros lineares quanto não lineares (CHENG *et al.*, 2022; DHAWANE *et al.*, 2021; REHMAN *et al.*, 2021). Taira, Mcinnes e Zhang (2023), por exemplo, realizaram uma discussão detalhada acerca do número de pontos necessários para a aplicação desta metodologia na determinação dos parâmetros da equação de Arrhenius, contudo, esta discussão tem como ponto de partida o ajuste desta equação a estimativas de  $k$ , o que pode levar a resultados errôneos como discutido anteriormente.

Considerações adicionais podem ser realizadas acerca das metodologias de avaliação da qualidade de ajuste dos modelos cinéticos desenvolvidos aos dados experimental disponíveis. Como frequentemente o processo de estimação de parâmetros é realizado pela aplicação da função objetivo de mínimos quadrados, a qual considera constante a variância das medidas experimentais das variáveis de resposta do sistema, a qualidade de ajuste dos modelos é geralmente avaliada através do cálculo da métrica  $R^2$  (DHAWAN; BARTON; YADAV, 2021; ESHRAGHI; MIRZAEI; ATASHI, 2015; TAIRA; MCINNES; ZHANG, 2023). Contudo, sendo os modelos cinéticos não lineares em relação aos parâmetros, de forma geral, as hipóteses que fundamentam a definição da métrica  $R^2$  não são necessariamente válidas neste caso, de forma que esta serve como uma forma de avaliação preliminar da qualidade de ajuste apenas.

Outras formas de avaliação da qualidade de ajuste dos modelos cinéticos podem ser encontradas na literatura, como o uso do critério de informação de Akaike (KETZER; DE CASTILHOS, 2021) ou mesmo da utilização da distribuição  $\chi^2$  (ESHRAGHI; MIRZAEI; ATASHI, 2015; KURHADE; DALAI, 2019; PINTO *et al.*, 2011) dada por

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{y_i} \quad (38)$$

Por definição, uma variável com distribuição  $\chi^2$  é obtida pela soma dos quadrados uma variável que segue distribuição normal e apresenta uma média igual a zero e variância igual a um (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005). Assumindo como verdadeiras as hipóteses de que os desvios entre as medidas experimentais e as previsões do modelo seguem uma distribuição normal – hipótese tida como verdadeira ao realizar a estimação de parâmetros por mínimos quadrados – temos que  $\chi^2$  pode ser calculada pela Equação (39), a qual equivale à função

objetivo de mínimos quadrados ponderados descrita na Equação (8), porém para um problema envolvendo somente uma variável dependente.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sigma_{y_i}^2} \quad (39)$$

Portanto, isso significa que a expressão dada pela Equação (38) não representa uma variável que segue uma distribuição chi-quadrado e assume, de forma implícita, que as variâncias das medidas experimentais são iguais às medidas experimentais da variável de resposta em cada uma das condições experimentais analisadas. Nesse contexto, uma alternativa seria realizar a avaliação as incertezas experimentais em cada condição analisada, permitindo assim a utilização da Equação (8) para a verificação da qualidade de ajuste dos modelos propostos de forma rigorosa (SCHWAAB; PINTO, 2007a). Uma forma de avaliação destas incertezas experimentais pode ser alcançada pela aplicação de metodologias como a desenvolvida por Alberton *et al.* (2009), permitindo que a variância da conversão de reagentes químicos possa ser avaliada para qualquer condição experimental.

Por fim, apesar de ocorrer em diferentes aplicações em catálise heterogênea, a observação de um efeito de compensação entre os parâmetros da equação de Arrhenius pode ter relação direta com a metodologia empregada para a estimação destes parâmetros. Uma vez que os valores destes parâmetros são inferidos a partir de dados experimentais, os quais estão sujeitos a flutuações aleatórias inerentes ao processo de experimentação, estimativas paramétricas com elevadas correlações podem ser obtidas, o que leva à observação de um efeito de compensação aparente (BARRIE, 2012a). O mesmo pode ocorrer ao utilizar modelos cinéticos não representativos do modelo real ou mesmo pela existência de erros sistemáticos no processo de experimentação (BARRIE, 2012b). Ao utilizar ferramentas estatísticas para a estimação e avaliação dos parâmetros de modelos cinéticos, é possível verificar se um efeito de compensação real é observado, ou se este tem origem puramente matemática, resultante das estruturas dos modelos geralmente utilizados neste contexto.

### 3 METODOLOGIA

A avaliação da aplicação da metodologia de superfícies de respostas na descrição de reações químicas foi realizada tomando a síntese de biodiesel como um estudo de caso. Neste contexto, dados experimentais referentes à síntese de biodiesel foram retirados da literatura, permitindo a avaliação da cinética reacional e comparação desta abordagem com a abordagem comumente utilizada na aplicação da metodologia de superfícies de respostas. A avaliação do uso de diferentes técnicas de determinação de parâmetros cinético, por sua vez, foi possibilitada pela utilização de dados referentes à cinética de desidrogenação de cicloexano em um reator de leito fixo.

#### 3.1 DADOS EXPERIMENTAIS DA SÍNTESE DE BIODIESEL

Para a avaliação do uso de superfícies de respostas e modelos cinéticos para a modelagem da síntese de biodiesel, dados experimentais de três trabalhos disponíveis na literatura, dois dos quais consistem na esterificação de ácido oleico com metanol ou etanol (KENENI; MARCHETTI, 2021; MOSTAFA MARZOUK *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2016) e outro consistindo da transesterificação entre óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas L*) e butanol (KENENI; MARCHETTI, 2021), foram utilizados. Em todos os casos, as reações foram realizadas na presença de um catalisador heterogêneo utilizando diferentes técnicas de planejamento de experimentos associadas à metodologia de superfícies de resposta, onde as condições operacionais ótimas foram determinadas pelo ajuste de um modelo polinomial de segunda ordem. É importante mencionar que, no caso do trabalho publicado por Keneni e Marchetti (2021), os dados são divididos em dois conjuntos: um proveniente de experimentos cinéticos realizados com um valor fixo para a temperatura de reação e outro obtido através da aplicação de técnicas de planejamento de experimentos em batelada. Os conjuntos de dados completos em cada caso são apresentados no Anexo A. Os materiais utilizados e detalhes relacionados ao procedimento experimental para a aquisição de cada conjunto de dados podem ser encontrados na literatura (KENENI; MARCHETTI, 2021; MOSTAFA MARZOUK *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2016).

### 3.2 DADOS EXPERIMENTAIS DA DESIDROGENAÇÃO DE CICLOEXANO

Os experimentos para avaliação da cinética de desidrogenação do cicloexano foram realizados no NUCAT, UFRJ, por Barbosa Coutinho *et al.* (2007), utilizando um reator de quartzo em forma de U contendo um leito fixo com a quantidade desejada de catalisador, constituído de  $\gamma$ -alumina impregnada com platina a uma concentração de 5% em massa, e alimentado com uma corrente constituída por  $H_2$  e cicloexano. Em cada experimento, a temperatura do reator foi medida com auxílio de um termopar do tipo K associado a um controlador e acoplado a um forno de resistência elétrica. A corrente de saída do reator, por sua vez, foi direcionada ao um cromatógrafo gasoso, permitindo a avaliação da conversão de cicloexano através do uso da relação dada por

$$X_A = \frac{A_{BZ}}{A_{CH} + A_{BZ}} \cdot 100\% \quad (40)$$

onde  $A_{BZ}$  é a área do cromatograma associada ao benzeno, formado durante a reação, e  $A_{CH}$  é a área do cromatograma associada ao cicloexano. Com estes dados, também foram calculadas as taxas de reação em cada experimento, considerando o reator como diferencial, de forma que a taxa de reação possa ser dada por

$$-r'_A = \frac{F_{A0} X_A}{m_{cat}} \quad (41)$$

onde  $F_{A0}$  é a taxa molar de alimentação de cicloexano no reator e  $m_{cat}$  é a massa total de catalisador presente no reator.

A alimentação do reator foi realizada pela passagem de uma corrente de  $H_2$  puro por um saturador contendo cicloexano a uma temperatura determinada, com auxílio de um banho termostático e um termopar do tipo K. Através do uso de diferentes temperaturas no saturador, foi possível alterar a pressão parcial de cicloexano na corrente de entrada para cada experimento, sendo a pressão parcial calculada pela equação de Antonie, dada por

$$\log P_{A0} = A - \frac{B}{T_{sat} + C} \quad (42)$$

onde  $P_{A0}$  é a pressão parcial de cicloexano na corrente de entrada do reator, dada em bar,  $T_{sat}$  é a temperatura de saturação, dada em °C, e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros da equação de Antonie com valores de 3,93, 1182,774 e 220,618, respectivamente (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNEL, 2001).

As condições experimentais para desidrogenação do cicloexano foram definidas pelo uso de um plano fatorial a dois níveis, com a adição de quadruplicatas no ponto central do plano experimental, variando os valores da massa catalisador e temperatura de saturação entre 10 a 20 mg e 10 a 20 °C, respectivamente. Além disso, foram usadas temperaturas de reação entre 250 °C e 350 °C, variadas em incrementos de 25°C, sendo o plano fatorial definido utilizando a massa de catalisador e a temperatura de saturação como variáveis de interesse repetido para cada temperatura de reação avaliada. O conjunto completo de dados pode ser encontrado no Anexo B.

Os dados da cinética de desidrogenação do cicloexano coletados através destes experimentos foram divididos em três diferentes conjuntos de dados, para que fosse possível avaliar o impacto do uso de diferentes metodologias de modelagem cinética encontrados na literatura. O primeiro caso consiste na separação dos resultados em subconjuntos definidos de acordo com a sua temperatura de reação, possibilitando a aplicação da metodologia onde a constante cinética dos modelos é estimada para cada temperatura de reação que são usados para posterior estimação dos parâmetros presentes da equação de Arrhenius. No segundo caso, subconjuntos de dados foram definidos de acordo com a massa de catalisador e temperatura de saturação utilizados nos experimentos, sendo obtidas estimativas dos parâmetros cinéticos para cada um destes subconjuntos que permitem a verificação da presença de um efeito de compensação cinético na reação estudada. Por fim, os dados experimentais disponíveis foram usados em sua totalidade, possibilitando a estimação de todos os parâmetros do modelo de forma simultânea e em uma única etapa.

### 3.3 MODELAGEM CINÉTICA

Em todos os casos a modelagem cinética foi realizada através da avaliação do balanço molar para, considerando o reator empregado em cada reação avaliada, e proposição de

diferentes equações para a taxa de reação em cada caso. Além disso, a contabilização do efeito da temperatura sobre a taxa de reação foi avaliada através do uso de relações como a equação de Arrhenius e relações para as constantes de equilíbrio da reação e da adsorção de cada componente sobre a superfície do catalisador.

### 3.3.1 Modelagem cinética da síntese de biodiesel

Para a modelagem cinética dos dados relacionados à síntese de biodiesel, primeiro foi realizado um balanço molar para os reatores envolvidos nos processos. Como em todos os casos os reatores consistem de reatores em batelada operando em condições isotérmicas e na presença de uma quantidade definida de catalisador sólido, estes balanços molares foram dados pela Equação (43), onde  $X_A$  é a conversão,  $r'_A$  é a taxa de reação relativa à quantidade de catalisador e  $N_{A0}$  é o número inicial de mols para o componente  $A$ , isto é, ácido oleico para as reações de esterificação e triglicerídeos para a reação de transesterificação, enquanto  $m_{cat}$  representa a massa total de catalisador inserida no reator.

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{-r'_A m_{cat}}{N_{A0}} \quad (43)$$

Através da integração da Equação (43), foi possível obter predições para a conversão do componente  $A$  em função do tempo de reação e composição do meio reacional e massa de catalisador. Os efeitos da temperatura e concentração dos componentes foram incorporados através da taxa de reação, definida de acordo com a reação estudada e hipóteses levantadas para derivar as expressões matemáticas que representam este termo. No caso da reação de esterificação, as taxas de reação foram definidas a partir da equação geral dada pela Equação (44), onde  $A$  é ácido oleico,  $B$  é o álcool utilizado (metanol ou etanol),  $C$  é oleato de metila ou oleato de etila e  $D$  é água.



Baseando-se nesta representação da reação, diferentes equações de taxa de reação foram propostas, assumindo uma reação de caráter pseudo-homogêneo ou heterogêneo, nesse último caso seguindo diferentes mecanismos de Eley-Rideal ou Langmuir-Hinshelwood-Hougen-

Watson, conforme apresentado na Tabela 2. Nessas expressões,  $k'$  é a constante de velocidade de reação,  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  e  $C_D$  são as concentrações na fase bulk de ácido oleico, álcool, ésteres e água, respectivamente. Além disso,  $K_{eq}$  representa a constante de equilíbrio da reação global e  $K_A$ ,  $K_B$ ,  $K_C$  e  $K_D$  são as constantes de equilíbrio de adsorção para os componentes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , respectivamente.

Tabela 2: Equações de taxa para a reação de esterificação.

Modelo	Taxa de reação	Hipóteses
1	$-r'_A = k' C_A C_B$	Reação irreversível pseudo-homogênea
2	$-r'_A = k' (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})$	Reação reversível pseudo-homogênea
3	$-r'_A = \frac{k' K_A (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas adsorção de $A$
4	$-r'_A = \frac{k' K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas adsorção de $B$
5	$-r'_A = \frac{k' K_A (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas adsorção de $A$ e $C$
6	$-r'_A = \frac{k' K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B + K_D C_D)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas adsorção de $B$ e $D$
7	$-r'_A = \frac{k' K_A K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$	Mecanismo de Eley-Rideal com adsorção de $A$ , $B$ e $C$
8	$-r'_A = \frac{k' K_A K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2}$	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

A reação de transesterificação ocorre em três etapas, cada uma formando uma molécula de EAAG e resultando na formação de glicerol ao final da reação, conforme mostrado na Figura 2. Contudo, no estudo realizado por Keneni e Marchetti (2021), os dados experimentais consistem apenas da conversão de óleo e rendimento de biodiesel em diferentes condições operacionais. Portanto, para que estes resultados pudessem ser utilizados, foi assumido que o óleo era composto exclusivamente de triglicerídeos e que a transesterificação é representada por sua equação geral, dada pela Equação (45), onde  $A$  representa o óleo,  $B$  representa o butanol,  $C$  representa os ésteres butíricos de ácidos graxos (EBAGs) e  $D$  representa glicerol.



Como no caso da esterificação, diferentes equações de taxa baseadas na Equação (45) e em diferentes mecanismos reacionais foram definidas, resultando nas equações apresentadas na Tabela 3. Novamente,  $k'$  representa a constante de velocidade de reação,  $K_{eq}$  representa a constante de equilíbrio de reação e  $K_A$ ,  $K_B$ ,  $K_C$  e  $K_D$  são as constantes de equilíbrio de adsorção para os componentes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , respectivamente. Os detalhes sobre a proposição dos mecanismos reacionais e derivação dos modelos apresentados na Tabela 2 e na Tabela 3 estão disponíveis do Anexo C.

Tabela 3: Equações de taxa para a reação de transesterificação.

Modelo	Taxa de reação	Hipóteses
1	$-r'_A = k' C_A C_B^3$	Reação pseudo-homogênea irreversível
2	$-r'_A = k' (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})$	Reação pseudo-homogênea reversível
3	$-r'_A = \frac{k' K_A (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas a adsorção de $A$
4	$-r'_A = \frac{k' K_B (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas a adsorção de $B$
5	$-r'_A = \frac{k K_A (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)^3}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas a adsorção de $A$ e $C$
6	$-r'_A = \frac{k K_B (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B + K_D C_D)^3}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas a adsorção de $B$ e $D$
7	$-r'_A = \frac{k K_A K_B^3 (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^4}$	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

Para realizar a integração da Equação (43), foi realizada a avaliação da estequiometria da reação através da expressão dada pela Equação (46), onde  $V$  é o volume da mistura reacional,  $C_{A0}$  é a concentração inicial do componente  $A$  e  $i$  representa o componente de interesse ( $A$ ,  $B$ ,  $C$  ou  $D$ ), enquanto  $\nu_i$ ,  $N_i$  e  $\Theta_i$  são o coeficiente estequiométrico, o número de mols e a razão do número inicial de mols deste componente em relação ao número inicial de mols do componente  $A$ , respectivamente. Para todos os exemplos retirados da literatura,  $\Theta_C = \Theta_D = 0$ , uma vez que inicialmente o meio reacional se encontra livre dos produtos de reação, enquanto  $\Theta_B$  é fornecido pelas condições operacionais utilizadas pelos autores (KENENI; MARCHETTI, 2021; MOSTAFA MARZOUK *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2016).

$$\frac{N_i}{V} = C_i = C_{A0} (\Theta_i + \nu_i X_A) \quad (46)$$

Nos casos avaliados, o volume da mistura reacional,  $V$ , foi considerado como constante e dado pela Equação (47), onde  $V_0$  é o volume inicial da mistura reacional,  $m_{A0}$  é a massa inicial do componente  $A$ ,  $m_{B0}$  é a massa inicial do componente  $B$ ,  $d_A$  é a densidade de  $A$  e  $d_B$  é a densidade de  $B$ . Para as densidades de ácido oleico, óleo de pinhão manso, metanol, etanol e butanol, foram usados os valores de 0,89, 0,9, 0,79, 0,785 e 0,81 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, conforme dados encontrados na literatura (KENENI; BAHIRU; MARCHETTI, 2021; NCBI, 2021a, 2021d, 2021b, 2021c).

$$V = V_0 = \frac{m_{A0}}{d_A} + \frac{m_{B0}}{d_B} \quad (47)$$

Adicionalmente, em todos os casos as reações foram conduzidas com excesso de álcool, para que o equilíbrio de reação fosse deslocado no sentido de produção de biodiesel e demais subprodutos. Portanto, em alguns casos, a concentração de álcool (componente  $B$ ) foi considerada como sendo constante e dada pela Equação (48), onde  $C_{B0}$  é a concentração inicial de álcool (metanol, etanol ou butanol) na mistura reacional.

$$C_B \approx C_{B0} = C_{A0} \Theta_B \quad (48)$$

### 3.3.2 Modelagem cinética da desidrogenação de cicloexano

A modelagem cinética da reação de desidrogenação do cicloexano foi realizada através da aplicação tanto do método diferencial, quanto do método integral para a obtenção dos parâmetros cinéticos da reação. No método integral, as respostas do modelo para a conversão de cicloexano em benzeno,  $X_A$ , foram obtidas através da integração da Equação (49), dada por

$$\frac{dX_A}{d\eta} = - \frac{m_{cat} r'_A}{F_{A0}} \quad (49)$$

onde  $F_{A0}$  e  $r'_A$  são a taxa molar de alimentação e a taxa de reação de cicloexano, respectivamente,  $m_{cat}$  é a massa total de catalisador no leito catalítico, em gramas, e  $\eta$  é a razão entre a massa de catalisador até um comprimento específico do leito catalítico e a massa total, sendo adimensional e apresentando valores entre 0 e 1. No caso do uso do método diferencial, a modelagem consiste apenas na obtenção de valores preditos para a taxa de reação diretamente das expressões de taxa derivadas para este problema, as quais são comparadas às medidas experimentais desta variável obtidas pelo emprego da Equação (41).

As taxas de reação para a desidrogenação do cicloexano foram derivadas a partir da Equação (30), onde os termos referentes à força motriz, adsorção e cinética foram alterados de acordo com a hipóteses levantadas para o mecanismo reacional. As expressões desenvolvidas para esta reação são mostradas na Tabela 4, onde parâmetros tem as mesmas interpretações dos presentes nos modelos cinéticos da produção de biodiesel (Tabela 2 e Tabela 3), porém aqui os subscritos  $A$ ,  $B$  e  $C$  se referem ao cicloexano, benzeno e  $H_2$ , respectivamente. Os detalhes sobre a proposição dos mecanismos reacionais e derivação dos modelos apresentados na Tabela 4 estão disponíveis do Anexo D. Nestas equações, as variáveis  $P_A$ ,  $P_B$  e  $P_C$  representam as pressões parciais do cicloexano, benzeno e  $H_2$ , respectivamente, e foram determinadas através das Equações (50)-(52), onde  $P_{A0}$  e  $y_{A0}$  são a pressão parcial e a fração molar de cicloexano na alimentação do reator, enquanto  $P_0$  é a pressão total na alimentação do reator, igual a uma atmosfera.

Tabela 4: Equações de taxa para a desidrogenação do cicloexano e hipóteses usadas para suas definições.

Modelo	Taxa de reação	Hipóteses
1	$-r'_A = k'P_A$	Reação pseudo-homogênea irreversível
2	$-r'_A = k'(P_A - P_B P_C^3 / K_{eq})$	Reação pseudo-homogênea reversível
3	$-r'_A = \frac{k'K_A P_A}{1 + K_A P_A}$	Irreversível com adsorção de cicloexano apenas
4	$-r'_A = \frac{k'K_A (P_A - P_B P_C^3 / K_{eq})}{1 + K_A P_A}$	Reversível com adsorção de cicloexano apenas
5	$-r'_A = \frac{k'P_A}{1 + K_B P_B}$	Irreversível com adsorção de benzeno apenas
6	$-r'_A = \frac{k'(P_A - P_B P_C^3 / K_{eq})}{1 + K_B P_B}$	Reversível com adsorção de benzeno apenas

$$P_A = P_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + 3y_{A0}X_A)} \quad (50)$$

$$P_B = P_{A0} \frac{X_A}{(1 + 3y_{A0}X_A)} \quad (51)$$

$$P_H = \frac{P_0 + P_{A0}(3X_A - 1)}{(1 + 3y_{A0}X_A)} \quad (52)$$

### 3.3.3 Efeito da temperatura sobre a taxa de reação

O efeito da temperatura sobre a taxa de reação foi avaliado através da aplicação da equação de Arrhenius, além do uso de expressões que permitem a contabilização da temperatura sobre os valores dos parâmetros associados à adsorção dos componentes da reação na superfície dos catalisadores e sobre a constante de equilíbrio da reação. O efeito da temperatura sobre a constante cinética de reação,  $k'$ , foi avaliada pela equação de Arrhenius em sua forma clássica, descrita na Equação (53).

$$k' = \exp \left[ \ln(k_0) - \frac{E_A}{RT} \right] \quad (53)$$

Alternativamente, a constante  $k'$  também foi calculada com base em sua forma reparametrizada a fim de reduzir correlação entre os parâmetros cinéticos (SCHWAAB; LEMOS; PINTO, 2008; SCHWAAB; PINTO, 2007b), dada por

$$k' = \exp \left[ \ln(k_{ref}) + \frac{E_A}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (54)$$

onde  $k_{ref}$  é a constante cinética de reação avaliada na temperatura de referência,  $T_{ref}$ . Temperaturas de referência iguais a 352,5 K, 353,15 K e 573,15 K foram usadas para as reações de esterificação, transesterificação e desidrogenação de cicloexano, respectivamente.

Em todos os modelos nos quais é considerada a adsorção de um ou mais componentes na superfície do catalisador, a constante de equilíbrio de adsorção para um componente  $i$  qualquer foi determinada por

$$K_i = \exp \left[ A_{ads,i} + \frac{\Delta H_{ads,i}}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (55)$$

onde  $\Delta H_{ads,i}$  é a entalpia de adsorção do componente  $i$  na superfície do catalisador e  $A_{ads,i}$  é um parâmetro dado por

$$A_{ads,i} = \frac{\Delta S_{ads,i}}{R} - \frac{\Delta H_{ads,i}}{RT_{ref}} \quad (56)$$

onde  $\Delta S_{ads,i}$  é a entropia de adsorção do componente  $i$ .

O efeito da temperatura de reação sobre o equilíbrio químico das reações de esterificação e transesterificação foi avaliado através da aplicação da definição da constante de equilíbrio e da variação da energia livre de Gibbs da reação, resultando em

$$K_{eq} = \exp \left[ A_{eq} + \frac{\Delta H_{reação}}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (57)$$

onde  $\Delta H_{reação}$  é a entalpia de reação e  $A_{eq}$  é um parâmetro definido de forma similar à expressão mostrada na Equação (56), porém com parâmetros referentes à reação global, e não associado à adsorção de um composto em particular sobre a superfície do catalisador. No caso da reação de desidrogenação do cicloexano, por outro lado, a constante de equilíbrio foi determinada pela expressão desenvolvida por Kokes, Dorfman e Mathia (1962), Equação (58), onde os parâmetros  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ , apresentam valores iguais a  $-11,823, 4,646 \cdot 10^{-3}, 7,975 \cdot 10^{-6}, 2,537 \cdot 10^{-9}, 7,55 \cdot 10^{-14}, -2,23 \cdot 10^4$  e  $8,165$ , respectivamente.

$$\ln(K_{eq}) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + a_5 T^{-1} + a_6 \ln(T) \quad (58)$$

### 3.4 ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos das reações avaliadas neste trabalho foram todos estimados através de um procedimento de estimação de parâmetros não linear. Para isso, duas funções objetivo foram utilizadas, a depender do problema em questão. Na avaliação das reações de síntese de biodiesel e em alguns casos onde as incertezas das medidas experimentais foram assumidas como sendo constantes para a reação de desidrogenação de cicloexano, os parâmetros de cada modelo foram avaliados através da função objetivo de mínimos quadrados (MQ), dada por

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (59)$$

onde  $y_i$  e  $\hat{y}_i$  são as medidas experimentais e as respostas do modelo para as variáveis de resposta dos sistemas, avaliadas na  $i$ -ésima condição experimental. Para as reações de síntese de biodiesel e para a avaliação da cinética de desidrogenação do cicloexano através do método integral, a variável de resposta do sistema foi a conversão de ácido oleico, óleo ou cicloexano, representadas pela variável  $X_A$ . No caso da avaliação da cinética de desidrogenação do cicloexano através do método diferencial, esta variável é dada pela taxa de reação  $r'_A$ .

Como destacado na literatura, a avaliação das incertezas experimentais é importante não somente para o processo de estimação de parâmetros, mas também para a avaliação estatística do modelo utilizado (ALBERTON *et al.*, 2009; PINTO *et al.*, 2011). Portanto, para a modelagem cinética da desidrogenação do cicloexano, a estimação de parâmetros foi também realizada através da aplicação função objetivo de mínimos quadrados ponderados (MQP), dada por

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sigma_{y,i}^2} \quad (60)$$

onde  $\sigma_{y,i}^2$  é a variância das medidas experimentais de  $X_A$  (método integral) ou  $r'_A$  (método diferencial) avaliadas na  $i$ -ésima condição experimental.

Para as estimativas dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a reação de desidrogenação de cicloexano obtidas através do método diferencial, a variância das medidas experimentais foi calculada a partir das réplicas do ponto central do plano experimental. No caso do método integral, contudo, a variância das medidas experimentais de  $X_A$  foram determinadas utilizando a Equação (61), a qual foi desenvolvida seguindo os procedimentos encontrados no trabalho de Alberton *et al.* (2009). Nessa equação,  $\sigma_{X_{A,i}}^2$  é a variância da conversão de cicloexano avaliada na  $i$ -ésima condição experimental, enquanto  $\sigma_0^2$  é um parâmetro associado às incertezas inerentes ao processo de medição da conversão e  $C$  é um parâmetro associado aos erros relativos encontrados nas variáveis de entrada do sistema, assumindo que estes sejam constantes da região experimental de interesse. Ambos os parâmetros  $\sigma_0^2$  e  $C$  foram estimados através do ajuste da Equação (61) aos valores experimentais de  $\sigma_{X_{A,i}}^2$  obtidos a partir das réplicas do ponto central do plano experimental em cada temperatura de reação. Detalhes podem ser encontrados no Anexo E.

$$\sigma_{X_{A,i}}^2 = C \left[ (1 - X_{A,i}) \cdot \ln(1 - X_{A,i}) \right]^2 + \sigma_0^2 \quad (61)$$

Como as estimativas obtidas através da Equação (60) segue uma distribuição  $\chi^2$ , esta foi utilizada para avaliar a qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais. Nesse contexto, são considerados adequados para explicar os dados experimentais os modelos que levam a valores de  $S(\theta)$ , calculados pela a Equação (60), iguais ou menores do que o valor crítico para a estatística  $\chi^2$  obtida para um nível de confiança de 95% e com  $NE-NP$  graus de liberdade. Nos casos em que a variância das medidas experimentais foi determinada apenas para o ponto central do conjunto de experimentos, a avaliação da qualidade do ajuste dos modelos foi realizada pela comparação do valor crítico para a estatística  $\chi^2$  com a razão entre a função objetivo definida pela Equação (59) e a estimativa disponível para a variância experimental. Por fim, nos casos em que esta variância foi assumida como sendo constante, mesmo havendo estimativas de seu valor em diferentes condições experimentais, a qualidade de ajuste foi determinada de forma similar ao caso descrito anteriormente, porém utilizando como referência uma variância média das observações experimentais dada por

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{\sum_i^{NC} \sigma_{y,i}^2 \cdot (NR_i - 1)}{\sum_i^{NC} NR_i - NC} \quad (62)$$

onde  $\bar{\sigma}^2$  é a variância média das medidas experimentais,  $NR$  é o número de réplicas em uma condição experimental  $i$  e  $NC$  é o número de condições experimentais distintas para as quais foram realizadas estas réplicas e  $\sigma_{y,i}^2$  são as medidas da variância das medidas experimentais avaliada na  $i$ -ésima condição experimental.

A minimização das funções objetivo avaliadas neste trabalho foi alcançada pela aplicação de um procedimento de otimização híbrido, combinando o método heurístico de Enxame de Partículas ao método determinístico de Gauss-Newton em um pacote de softwares chamado ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993), como descrito em trabalhos disponíveis na literatura (SCHWAAB *et al.*, 2008; SCHWAAB; ALBERTON; PINTO, 2010). Neste trabalho, a etapa de minimização da função objetivo através do método de Enxame de Partículas foi realizada 3 vezes consecutivas, com um total de 50 partículas e 1000 iterações. O melhor resultado obtido nesta etapa foi, então, selecionado e utilizado como estimativa inicial para a etapa de minimização através do método de Gauss-Newton. Para que fossem computadas as predições de cada modelo nos casos onde a modelagem cinética foi realizada através do método integral, as Equações (43) e (49) foram integradas numericamente utilizando o algoritmo de integração DASSL (PETZOLD, 1989).

Para possibilitar a avaliação estatística dos resultados, as variâncias e covariâncias dos valores estimados para os parâmetros dos modelos foram determinadas calculando a matriz de covariâncias dada pela Equação (16), quando variância das medidas experimentais pôde ser avaliada em cada condição experimental. Nos demais casos, esta matriz foi dada por

$$\mathbf{V}_\theta = s_{\text{mod}}^2 [\mathbf{B}^T \mathbf{B}]^{-1} \quad (63)$$

onde  $s_{\text{mod}}^2$  é uma aproximação para a variância das medidas experimentais, dada por

$$s_{\text{mod}}^2 = \frac{S(\hat{\theta})}{NE - NP} \quad (64)$$

onde  $NP$  é o número de parâmetros do modelo,  $S(\hat{\theta})$  é o valor da função objetivo em seu ponto mínimo e  $\hat{\theta}$  é o vetor dos valores estimados para os parâmetros do modelo. A partir do cômputo de  $V_{\theta}$ , foi possível também realizar o cômputo da correlação entre as estimativas de cada parâmetro dos modelos avaliados, fazendo

$$\rho_{ij} = \frac{\sigma_{\theta_i\theta_j}^2}{\sigma_{\theta_i}\sigma_{\theta_j}} \quad (65)$$

onde  $\sigma_{\theta_i\theta_j}^2$  é a covariância entre os parâmetros, enquanto  $\sigma_{\theta_i}$  e  $\sigma_{\theta_j}$  são os desvios padrão dos parâmetros  $\theta_i$  e  $\theta_j$ , respectivamente.

Na avaliação da cinética de desidrogenação do cicloexano, a avaliação estatística das estimativas dos parâmetros foi também realizada através do cômputo das regiões de confiança dos parâmetros, através da aplicação da Equação (20) e da Equação (21), resultando em regiões de confiança elípticas e regiões de verossimilhança, respectivamente. No caso da avaliação das regiões de confiança, estas foram obtidas fazendo o uso da metodologia de otimização por Enxame de Partículas, onde os valores obtidos para a função objetivo durante o processo de minimização são avaliados para verificar se satisfazem a Equação (21), conforme o procedimento desenvolvido por Schwaab *et al.* (2008)

Especificamente para os problemas relacionados à síntese de biodiesel, a qualidade do ajuste dos modelos cinéticos propostos aos dados experimentais foi também avaliada através do cálculo do coeficiente de determinação,  $R^2$ , e do  $R^2$  ajustado, conforme apresentado nas Equações (66) e (67), respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{NE} (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{NE} (y_i - \bar{y})^2} \quad (66)$$

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{NE - 1}{NE - NP} (1 - R^2) \quad (67)$$

Adicionalmente, a comparação entre modelos foi realizada por duas outras abordagens. Para modelos não aninhados, foi realizada a comparação entre cada par de modelos através do cálculo da razão dos valores estimadas para a variância experimental em cada caso (dado por  $s_{\text{mod}}^2$ ), seguido da realização de um teste F para avaliar se estas variâncias são estatisticamente iguais ou não, Equação (68), onde  $GL_1$  e  $GL_2$  são os graus de liberdade para os modelos 1 e 2, respectivamente,  $F_0$  é o valor da razão entre as variâncias dos dois modelos e  $\alpha$  é o nível de confiança utilizado.

$$F_{GL_1, GL_2, \left(\frac{1-\alpha}{2}\right)} \leq F_0 = \frac{s_{\text{mod}1}^2}{s_{\text{mod}2}^2} \leq F_{GL_1, GL_2, \left(\frac{1+\alpha}{2}\right)} \quad (68)$$

Nos casos em que dois modelos aninhados são comparados entre si, o valor de  $F_0$  é dado pela Equação (69), onde os subscritos  $k+p$  e  $k$  se referem ao modelo com maior número de parâmetros e ao modelo com menor número de parâmetros, respectivamente (BATES; WATTS, 1988).

$$F_0 = \frac{N - NP_{k+p}}{NP_{k+p} - NP_k} \frac{S(\hat{\theta})_k - S(\hat{\theta})_{k+p}}{S(\hat{\theta})_{k+p}} \quad (69)$$

Nesse caso, o teste F é realizado avaliando a Equação (70)

$$F_0 \leq F_{NP_{k+p} - NP_k, NE - N_{k+p}, \alpha} \quad (70)$$

Se  $F_0$  obedecer à Equação (70), o modelo com menor número de parâmetros pode ser aceito. Caso contrário, o modelo com maior número de parâmetros é o mais apropriado para descrever os dados experimentais disponíveis, dentre os dois modelos aninhados avaliados (BATES; WATTS, 1988). As metodologias utilizadas para a análise da síntese de biodiesel podem ser encontradas de forma resumida na Figura 5, enquanto a análise da cinética da desidrogenação de cicloexano através do método integral e diferencial pode ser encontrada de forma resumida na Figura 6 e Figura 7, respectivamente.

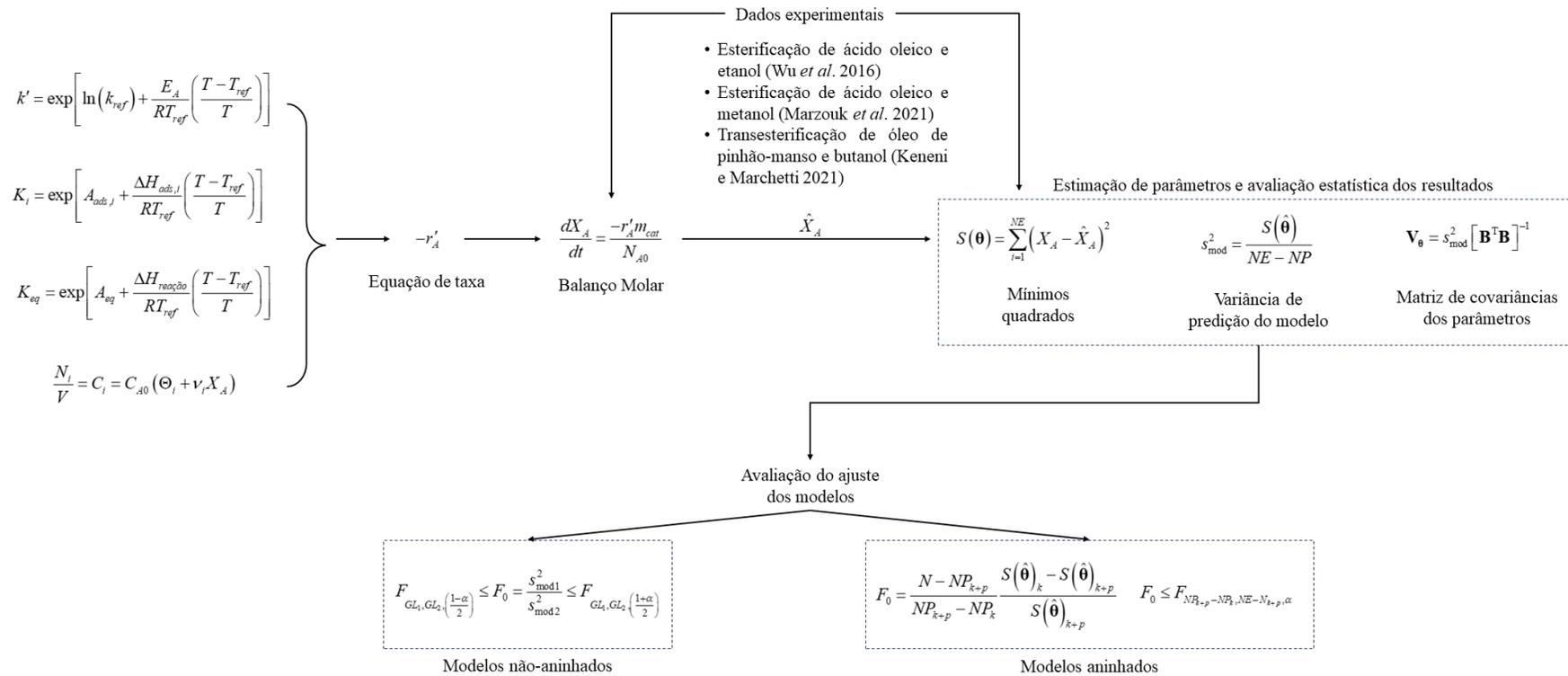


Figura 5: Resumo das metodologias utilizadas para a modelagem e avaliação estatística dos resultados obtidos para a síntese de biodiesel

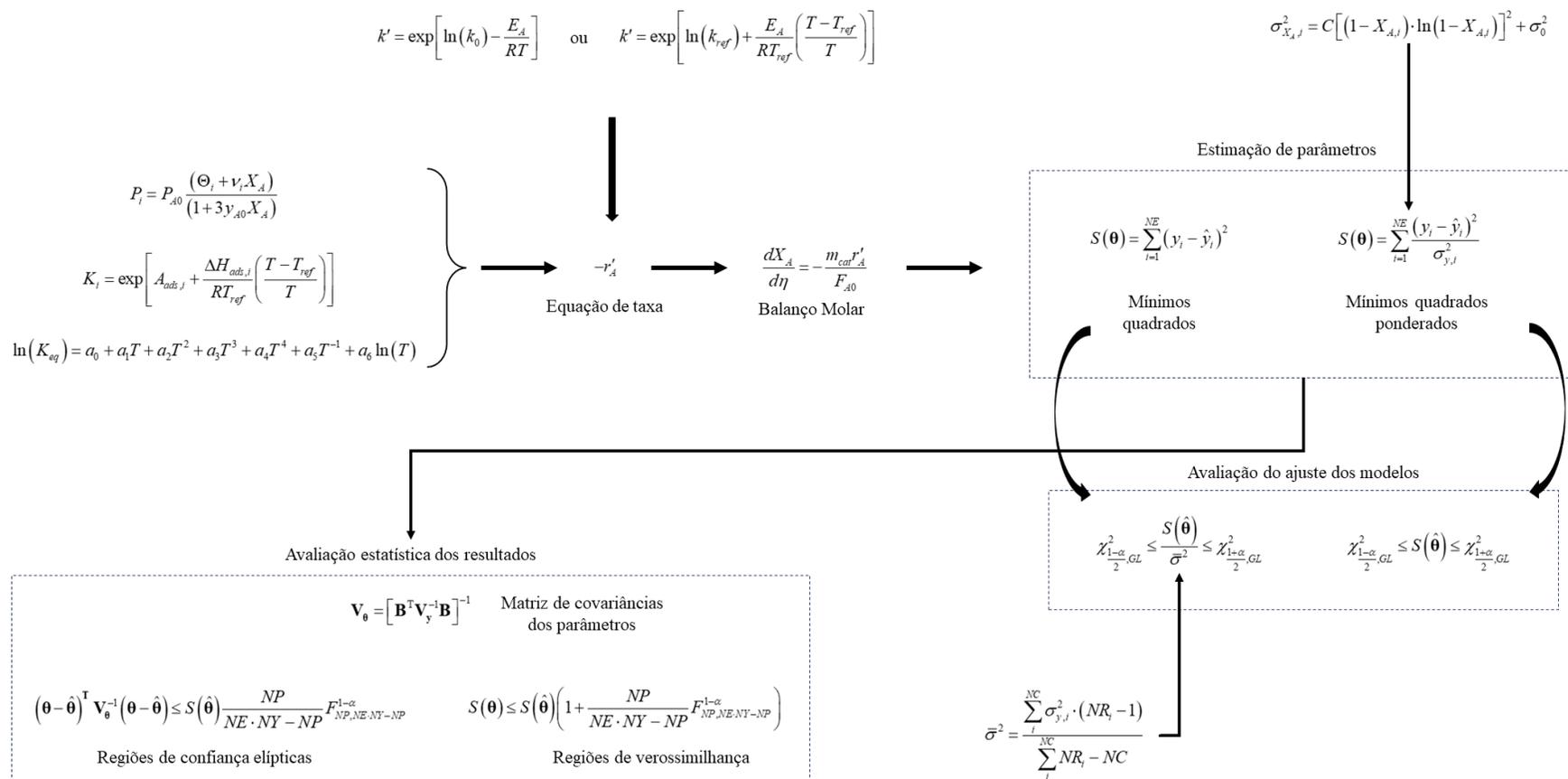


Figura 6: Resumo das metodologias utilizadas para a modelagem cinética da desidrogenação de cicloexano e avaliação estatística dos resultados através do método integral.

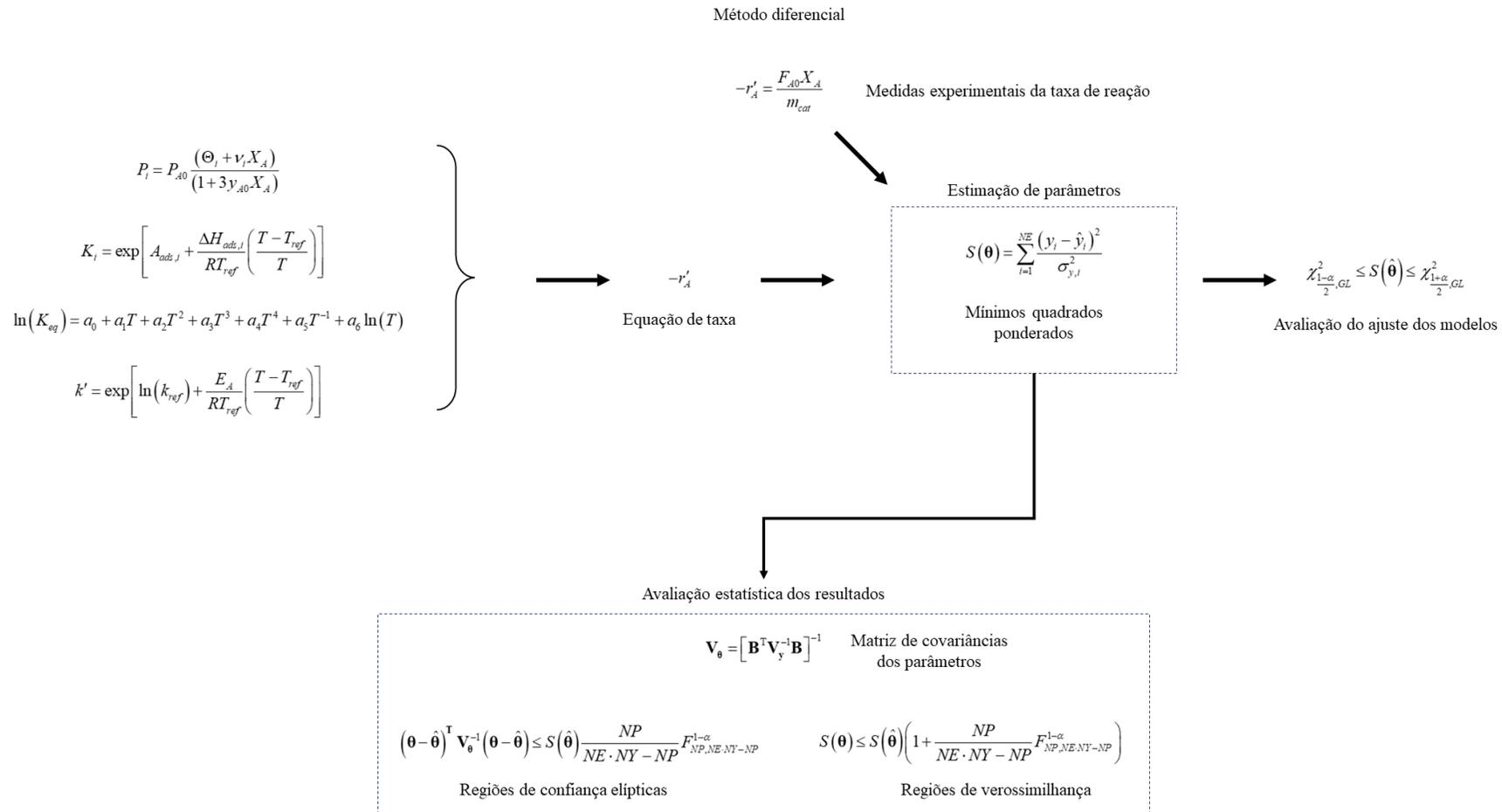


Figura 7: Resumo das metodologias utilizadas para a modelagem cinética da desidrogenação de cicloexano e avaliação estatística dos resultados através do método diferencial.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser divididos naqueles referentes à avaliação crítica de superfícies de respostas para a modelagem de reações químicas, e naqueles que avaliam diferentes técnicas de estimação de parâmetros de modelos cinéticos. No primeiro caso, foram usados dados experimentais referentes à síntese de biodiesel através da esterificação ou transesterificação de fontes graxas, enquanto no segundo caso dados experimentais da cinética de desidrogenação de cicloexano foram utilizados para possibilitar a realização das análises desejadas.

### 4.1 SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA A MODELAGEM DE REAÇÕES QUÍMICAS

Para avaliar a aplicação de superfícies de respostas na descrição da síntese de biodiesel, três exemplos onde os dados experimentais se fizeram disponíveis foram selecionados da literatura. No Exemplo 1, dados experimentais referentes à esterificação entre ácido oleico e etanol foram avaliados, enquanto dados experimentais referentes à esterificação entre ácido oleico e metanol foram avaliados no Exemplo 2. O Exemplo 3, por sua vez, refere-se à análise da transesterificação entre óleo de pinhão-manso e metanol.

#### 4.1.1 Exemplo 1: Esterificação entre ácido oleico e etanol

Os resultados obtidos para a função objetivo,  $R^2$ ,  $R^2$  ajustado após a estimação dos parâmetros dos modelos 1 a 9 (Tabela 2) para os dados disponíveis no trabalho desenvolvido por Wu *et al.* (2016) são apresentados na Tabela 5. Nesse caso, como todos experimentos foram realizados na mesma temperatura de reação, foi possível apenas realizar a estimação das constantes de velocidade de reação e de equilíbrio de reação e de adsorção de cada componente da mistura reacional, resultando em modelos com um número de parâmetros variando entre um e seis. É possível observar, ao inspecionar os resultados obtidos para os modelos 1 e 2, que piores ajustes aos dados experimentais são obtidos ao assumir uma concentração constante para o etanol devido ao excesso deste composto no meio reacional, evidenciado pelos maiores valores para a função objetivo e, conseqüentemente,  $s_{\text{mod}}^2$  obtidos nestes casos. Portanto, para as demais equações de taxa, a concentração do componente  $B$  (ou seja, etanol) foi calculada com base na Equação (46). Vale também ressaltar que, como todas variâncias para as medidas experimentais

fornecidas pelo artigo original podem ser consideradas estatisticamente equivalentes entre si (vide resultados apresentados no Anexo A), o processo de estimação de parâmetros foi realizado através da função objetivo de mínimos quadrados.

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que os modelos que consideram a adsorção de ao menos um componente da mistura reacional apresentam um melhor ajuste aos dados disponíveis. Analisando-se os modelos 3 e 8, é possível observar que os modelos que levam em consideração a adsorção do ácido oleico (componente A) apresentam um melhor ajuste quando comparado àqueles que não consideram a adsorção deste componente. Entre os modelos avaliados, os modelos 5, 7 e 8 são os que apresentam os melhores ajustes aos dados experimentais, com base nos valores finais da função objetivo e valores do  $R^2$ . Contudo, como o  $R^2$  tende a aumentar com o aumento do número de parâmetros presente no modelo, seu uso para a avaliação da qualidade do ajuste de modelos pode levar a conclusões errôneas (MONTGOMERY; RUNGER, 2018). Nesse caso, o  $R^2$  ajustado pode servir como uma alternativa, já que o número de parâmetros do modelo avaliado é contabilizado para o seu cálculo. Ao comparar o  $R^2$  ajustado de cada modelo, é possível observar que o modelo 5 apresenta o melhor ajuste aos dados, mesmo não sendo o modelo com menor valor para a função objetivo.

Tabela 5: Resultados para a função objetivo,  $s_{\text{mod}}^2$ ,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado utilizando os dados fornecidos por Wu *et al.* (2016)

ID	$S(\hat{\theta})$	$s_{\text{mod}}^2$	$R^2$	$R^2$ ajustado
1	2649.31	178.98	-0.0393	-0.0393
1*	2863.74	165.58	-0.1234	-0.1234
2	1047.84	74.13	0.5890	0.5616
2*	1111.92	69.86	0.5638	0.5347
3	956.64	68.33	0.6247	0.5711
4	1047.89	74.85	0.5889	0.5302
5	665.37	51.18	0.7390	0.6788
6	789.70	60.75	0.6902	0.6187
7	644.87	53.74	0.7470	0.6627
8	644.88	58.63	0.7470	0.6321

\*Modelos assumindo  $C_B = C_{B0}$ .

É importante observar que tanto o  $R^2$  quanto o  $R^2$  ajustado apresentam valores negativos para o modelo 1, devido a seu ajuste inadequado aos dados experimentais em comparação com a média e estrutura não-linear. Na realidade, como às hipóteses fundamentais que levam à

definição do  $R^2$  e do  $R^2$  ajustado podem não ser verdadeiras para modelos não-lineares, estas não são métricas válidas para a avaliação do ajuste de modelos desta natureza, mesmo que sejam frequentemente utilizadas em estudos sobre a cinética reacional para a produção de biodiesel (DHAWANE *et al.*, 2021; HARSHA HEBBAR; MATH; YATISH, 2018; PAVLOVIĆ *et al.*, 2020; TASIĆ *et al.*, 2015; WU; ZHU; ZHANG, 2017).

Um método alternativo para a comparação entre o ajuste de diferentes modelos consiste na realização de um teste  $F$ , para testar se as variâncias das predições – dada pela Equação (64) – para um par de modelos são estatisticamente equivalentes entre si. Ao aplicar esta metodologia, é importante identificar a presença de modelos aninhados já que, nesse caso, a variável  $F_0$  é calculada pela Equação (69). Os resultados obtidos para os testes  $F$  para a comparação entre cada par de modelos são apresentados na Tabela 6 (os resultados completos são apresentados no Anexo F). É possível observar que, apesar do modelo 5 apresentar o maior  $R^2$  ajustado, ele não apresenta variância de predição estatisticamente diferente dos modelos 7 e 8, que apresentam menor valor para a função objetivo e menores valores para o  $R^2$  ajustado (devido ao maior número de parâmetros nestes modelos). Adicionalmente, é possível observar que o  $s_{\text{mod}}^2$  do modelo 2 pode ser considerado equivalente a todos os demais, exceto quando comparado ao modelo 1. Contudo, apesar de ser possível considerar que os modelos 2 e 5 apresentam ajustes equivalentes, o valor de  $F_0$  nesse caso é bastante próximo do valor crítico do teste estatístico realizado. Dessa forma, já que o modelo 5 apresenta o menor valor de  $s_{\text{mod}}^2$ , ele foi escolhido para a construção das superfícies de resposta para a avaliação dos efeitos de cada variável sobre a conversão de ácido oleico.

Tabela 6: Testes F ao utilizar os dados fornecidos por Wu *et al.* (2016).

Modelos	$F_0$	$F_{\text{min}}$	$F_{\text{max}}$	Observações
1 e 2*	22.925	-	4.543	Não equivalentes
2 e 3*	1.335	-	4.600	Equivalentes
2 e 4*	0.00	-	4.600	Equivalentes
2 e 5*	3.736	-	3.806	Equivalentes
2 e 6*	2.125	-	3.806	Equivalentes
2 e 7*	2.500	-	3.490	Equivalentes
2 e 8*	1.718	-	3.357	Equivalentes
3 e 5*	5.691	-	4.667	Não equivalentes
4 e 6*	4.250	-	4.667	Equivalentes
5 e 7	0.952	0.317	3.239	Equivalentes
5 e 8	0.873	0.313	3.392	Equivalentes
7 e 8*	0.000	-	3.982	Equivalentes

\*Modelos aninhados:  $F_0$  calculado usando a Equação (69).

As superfícies de resposta obtidas utilizando o modelo 5 são apresentadas na Figura 8. A conversão de ácido oleico ( $X_A$ ) foi avaliada como função de duas variáveis, enquanto a terceira foi mantida fixa no valor central do plano experimental utilizado por Wu *et al.* (2016). Nessa figura, é possível observar que todas superfícies de resposta apresentam um comportamento similar, com um crescimento acentuado na conversão em regiões de menores valores de tempo de reação ( $t$ ), concentração de catalisador ( $C_{cat}$ ) e razão molar entre etanol e ácido oleico ( $\Theta_B$ ), alcançando um platô à medida que estas variáveis aumentam, o que é bastante diferente dos resultados apresentados por Wu *et al.* (2016), onde um comportamento quadrático é obtido para todas as variáveis. Portanto, com os modelos utilizados aqui, a conversão máxima de ácido oleico é obtida ao utilizar os valores máximos permitidos para cada variável, resultando em uma conversão de 90.02% para  $t$ ,  $C_{cat}$  e  $\Theta_B$  iguais a 6 h, 15 % em massa e 14 mol/mol, respectivamente. É importante notar que, utilizando um modelo quadrático, Wu *et al.* (2016) identificaram o ponto ótimo para um tempo de reação de 4,98 h, concentração de catalisador de 13,44 % em massa e razão molar igual a 11,62, resultando em uma conversão de 93,5%, que foi confirmada experimentalmente.

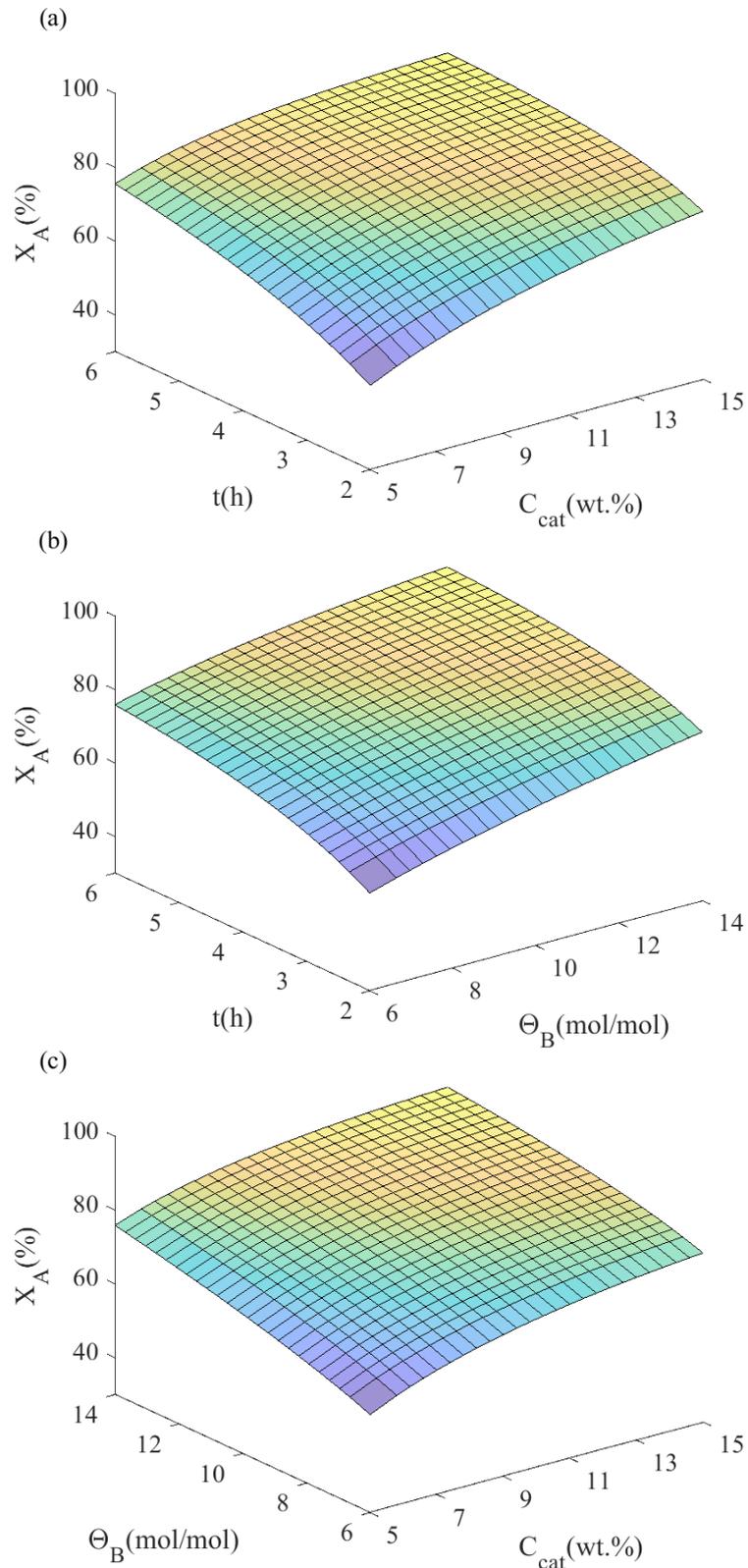


Figura 8: Superfícies de resposta para a esterificação de ácido oleico e etanol como função de: (a)  $C_{cat}$  (% em massa) e  $t$  (h); (b)  $\Theta_B$  (mol/mol) e  $t$  (h); (c)  $C_{cat}$  (% em massa) e  $\Theta_B$  (mol/mol).

Ao avaliar os efeitos da concentração de catalisador e tempo de reação sobre a conversão de ácido oleico, os resultados apresentados por Wu *et al.* (2016) sugerem que elevadas

concentrações de catalisador e curtos tempos de reação levam a uma pequena redução da conversão, com o mesmo ocorrendo quando longos tempos de reação são combinados com pequenas concentrações de catalisador. Sabe-se, contudo, que um aumento da concentração de catalisador deve resultar em maiores conversões, devido à disponibilidade de um maior número de sítios ativos para os reagentes, como observado na Figura 8(a) e Figura 8(c). Em relação ao tempo de reação, por outro lado, não há qualquer razão fenomenológica para que a conversão diminua com o uso de elevados tempos de reação. Mesmo que reações de degradação térmica do ácido oleico e/ou do oleato de etila possam ocorrer, estas reações levariam a uma redução do rendimento de biodiesel, não da conversão de ácido oleico.

O mesmo comportamento foi observado pelos autores para o aumento da razão molar entre etanol e ácido oleico, resultando em uma redução da conversão para valores suficientemente grandes do teor de álcool na mistura reacional. De acordo com (WU *et al.*, 2016), esse decréscimo na conversão de ácido oleico se deve à ocupação dos sítios ativos com moléculas de etanol, desacelerando a protonação das moléculas de ácido oleico. Realizando-se a modelagem da cinética de reação da esterificação, o aumento da quantidade de álcool no meio reacional tende a aumentar a taxa de reação para valores baixos de  $\Theta_B$  e reduzir a taxa para valores elevados desta variável devido a um efeito de diluição do reagente limitante. A definição do ponto onde há uma taxa máxima com a variação da quantidade de álcool dependerá da lei de taxa de reação seguida pela reação estudada e das estimativas obtidas para os parâmetros cinéticos. Portanto, como os dados apresentados por Wu *et al.* (2016) não mostram uma redução acentuada da conversão com o uso dos valores máximos permitidos para  $\Theta_B$ , o comportamento quadrático das superfícies de respostas obtidas pelos autores se deve principalmente pela estrutura matemática do modelo empírico utilizado.

Ao se realizar uma inspeção cuidadosa dos dados experimentais (dados completos no Anexo A), é possível observar que, ao fixar duas variáveis e aumentar o valor da terceira desde o valor mínimo ao valor máximo na faixa experimental utilizada, a conversão de ácido oleico sempre aumenta. Devido ao plano experimental utilizado por Wu *et al.* (2016) (plano experimental de Box-Behnken), as condições experimentais sempre apresentam uma das variáveis em seu ponto central, não permitindo a avaliação da conversão em condições experimentais onde todas variáveis se encontram em seu valor máximo ou mínimo. Posto que os dados mostram que os experimentos realizados nos pontos centrais são estatisticamente equivalentes aos dados obtidos nos casos onde duas variáveis estão nos valores máximos (o que evidenciado pelos erros experimentais apresentados no Anexo A), isso pode resultar em um

bom ajuste de um modelo quadrático, mas poderia não ser o caso se outro plano experimental fosse utilizado. Portanto, as superfícies de resposta mostradas na Figura 8 apresentam comportamentos mais razoáveis do ponto de vista teórico.

#### 4.1.2 Exemplo 2: Esterificação entre ácido oleico e metanol

Os valores obtidos para a função objetivo, variância de predição do modelo,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado na avaliação da esterificação de ácido oleico com metanol, utilizando os dados experimentais disponíveis no trabalho desenvolvido por Marzouk et al. (2021) são apresentados na Tabela 7. Nesse caso, como os experimentos exploram os efeitos da temperatura de reação ( $T$ ), tempo de reação ( $t$ ), razão molar entre metanol e ácido oleico ( $\Theta_B$ ) e concentração de catalisador ( $C_{cat}$ ) sobre a conversão de ácido oleico ( $X_A$ ), é possível realizar a estimação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a equações de taxa propostas, resultando em modelos com um número de parâmetros variando entre 2 a 12.

Tabela 7: Resultados para a função objetivo,  $s_{mod}^2$ ,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado utilizando os dados fornecidos por Marzouk et al. (2021).

ID	$S(\hat{\theta})$	$s_{mod}^2$	$R^2$	$R^2$ ajustado
1	6844.28	273.77	0.63507	0.62103
1*	7682.75	334.03	0.59036	0.57461
2	3567.79	169.89	0.80977	0.78599
2*	3826.97	182.24	0.79595	0.77044
3	2908.11	153.06	0.84494	0.80970
4	3300.13	173.69	0.82404	0.78405
5	1646.86	96.87	0.91219	0.88146
6	2067.40	137.83	0.88977	0.85119
7	1619.40	59.98	0.91366	0.87048
8	1257.96	46.59	0.93293	0.88681

\*Modelos assumindo  $C_B = C_{B0}$ .

Ao se analisar a Tabela 7, é possível observar que os resultados obtidos com este conjunto de dados são bastante similares aos obtidos no exemplo anterior. Novamente, os resultados mostram que os modelos onde a adsorção de ácido oleico (componente A) é considerada apresentam um maior ajuste aos dados experimentais, quando comparados aos modelos que não contabilizam a adsorção deste componente. Além disso, é possível notar que, ao analisar os resultados obtidos para os modelos 1 e 2, piores ajustes são obtidos quando a concentração de álcool é considerada constante devido ao excesso deste componente no meio

reacional. Dessa forma, todos demais modelos foram ajustados assumindo que a concentração de álcool seja dada pela Equação (46). Novamente os modelos com melhor ajuste são os modelos 5, 7 e 8, apresentando uma função objetivo menor e maiores valores de  $R^2$ . Contudo, diferentemente do Exemplo 1, a análise do  $R^2$  ajustado leva à conclusão de que o modelo 8 é aquele com melhor ajuste aos dados experimentais.

Com base nos dados disponíveis, foi identificado que o experimento realizado em condições de máxima temperatura de reação e todas outras variáveis em seus valores centrais (os dados completos estão disponíveis no Anexo A) resultou em uma conversão de ácido oleico menor do que os experimentos do ponto central do plano experimental, o que não é consistente com os outros experimentos realizados por Marzouk et al. (2021), onde o aumento na temperatura de reação sempre resultou em um aumento em  $X_A$ . Portanto, optou-se pela remoção deste ponto do conjunto de dados experimentais, repetindo-se o processo de estimação dos parâmetros. Os resultados obtidos nesse caso são apresentados na Tabela 8, onde o modelo 7 passa a apresentar um  $R^2$  ajustado maior do que o obtido com o modelo 5.

Tabela 8: Resultados para a função objetivo,  $s_{\text{mod}}^2$ ,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado utilizando os dados fornecidos por Marzouk et al. (2021) após a remoção do experimento número 8.

ID	$S(\hat{\theta})$	$s_{\text{mod}}^2$	$R^2$	$R^2$ ajustado
1	5498.33	219.93	0.70673	0.69500
2	3112.66	135.33	0.83397	0.81232
3	2014.39	95.92	0.89256	0.86697
4	2803.50	133.50	0.85047	0.81486
5	1180.37	62.12	0.93704	0.91384
6	1266.52	66.66	0.93245	0.90756
7	964.42	56.73	0.94856	0.92133
8	824.79	54.99	0.95601	0.92375

Assim como no caso anterior, comparações adicionais entre os modelos podem ser realizadas através de um teste  $F$  para a comparação entre suas variâncias ( $s_{\text{mod}}^2$ ), como mostrado na Tabela 9. Diferentemente do Exemplo 1, aqui a maior parte dos modelos aninhados foram identificados como não sendo estatisticamente equivalentes ao modelo com maior número de parâmetros (os resultados completos estão disponíveis no Anexo F), mostrando que a inclusão de parâmetros adicionais levou a ajustes estatisticamente melhores. Ao realizar a comparação entre modelos não aninhados, contudo, é possível observar que todos os modelos podem ser considerados equivalentes, ou seja, não é possível rejeitar a hipótese de que os valores de  $s_{\text{mod}}^2$  para estes modelos sejam iguais entre si, os quais são diretamente relacionados

ao valor da função objetivo ao final do processo de estimação de parâmetros. Dessa forma, é possível concluir que os modelos 5, 6, 7 e 8 apresentam valores de  $s_{\text{mod}}^2$  equivalentes entre si, enquanto os modelos 5, 7 e 8 também são equivalentes ao modelo 4 e os modelos 6, 7 e 8 são equivalentes ao modelo 3.

Tabela 9: Testes F ao utilizar os dados fornecidos por Marzouk et al. (2021).

Modelos	$F_0$	$F_{\min}$	$F_{\max}$	Observações
1 e 2*	8.814	-	3.422	Não equivalente
1 e 5*	11.584	-	2.628	Não equivalente
1 e 7*	9.990	-	2.548	Não equivalente
1 e 8*	8.499	-	2.544	Não equivalente
2 e 5*	7.776	-	2.895	Não equivalente
2 e 7*	6.311	-	2.699	Não equivalente
2 e 8*	5.201	-	2.641	Não equivalente
3 e 4	0.719	0.415	2.409	Equivalente
3 e 5*	6.712	-	3.522	Não equivalente
3 e 6	1.439	0.409	2.493	Equivalente
3 e 7	1.691	0.403	2.600	Equivalente
3 e 8	1.745	0.395	2.740	Equivalente
4 e 5	2.149	0.409	2.493	Equivalente
4 e 6*	11.529	-	3.522	Não equivalente
4 e 7	2.353	0.403	2.600	Equivalente
4 e 8	2.428	0.395	2.740	Equivalente
5 e 6	0.932	0.396	2.526	Equivalente
5 e 7	1.095	0.390	2.633	Equivalente
5 e 8	1.130	0.382	2.773	Equivalente
6 e 7	1.175	0.390	2.633	Equivalente
6 e 8	1.212	0.382	2.773	Equivalente
7 e 8*	1.270	-	3.682	Equivalente

\*Modelos aninhados:  $F_0$  calculado usando a Equação (69)

É possível notar que a definição de qual modelo melhor se ajusta aos dados experimentais pode ser difícil com base nos resultados apresentados na Tabela 8 e Tabela 9, já que eles parecem se contradizer, isto é, a Tabela 8 indica que o modelo 8 apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais devido ao seu elevado  $R^2$  ajustado, enquanto a Tabela 9 mostra que este modelo não é melhor do que outros modelos mais simples. Para contornar este problema, é necessário avaliar como se dá o cálculo do  $R^2$  e do  $R^2$  ajustado. Ambos o  $R^2$  e o  $R^2$  ajustado são baseados na razão entre a soma dos quadrados dos resíduos do modelo, o qual é calculado pela Equação (59), e a soma de quadrados total, a qual é a soma dos desvios entre as medidas experimentais e a média do conjunto de dados experimentais (MONTGOMERY,

2013; MONTGOMERY; RUNGER, 2018). Portanto, estas métricas estabelecem o quão bem o modelo explica a variação da variável de resposta quando comparado à média. Assim, valores elevados podem ser alcançados, especialmente com modelos com elevado número de parâmetros, já que eles tendem a explicar os dados experimentais consideravelmente melhor do que a média. Isso não significa, necessariamente, que estes modelos podem ser considerados estatisticamente melhores do que outros com menor número de parâmetros, o que pode ser determinado ao realizar o teste  $F$  apresentado na Tabela 9.

Baseando-se nisso, o modelo 5 foi selecionado para a construção das superfícies de resposta para esta reação, tendo em vista que ele é equivalente ao modelo 8, mas apresenta um menor número de parâmetros, que podem ser estimados com uma maior precisão. As superfícies de respostas obtidas nesse caso, ao fixar a temperatura de reação em 80°C, são apresentadas na Figura 9. É possível observar que as superfícies de resposta apresentam comportamentos similares, com um crescimento da conversão de ácido oleico acentuado para valores baixos do tempo de reação, razão molar entre metanol e ácido oleico e concentração de catalisador, e alcançando um platô para valores suficientemente elevados destas variáveis. É interessante observar que, apesar de os resultados obtidos por Marzouk et al. (2021) apresentarem um aumento contínuo de  $X_A$  com o aumento destas variáveis, o modelo obtido pelos autores estabelece uma relação linear entre elas, o que não é observado ao utilizar modelos baseados na cinética da reação de esterificação. É esperado que o aumento de  $t$ ,  $\Theta_B$  e  $C_{cat}$  resulte em um aumento de  $X_A$ , já que a reação teria maior tempo para converter os reagentes em produtos, enquanto o aumento da quantidade de álcool e de catalisador resulta em uma maior taxa de reação. Por outro lado, também é esperado que um aumento contínuo destas variáveis resulte em um aumento menos pronunciado em  $X_A$ , já que a reação eventualmente se aproximará das condições de equilíbrio, o que não é predito pelos modelos empíricos desenvolvidos por Marzouk et al. (2021), o qual prediz um aumento contínuo da conversão que ultrapassa o limite físico de 100% quando todas variáveis apresentam seu valor máximo.

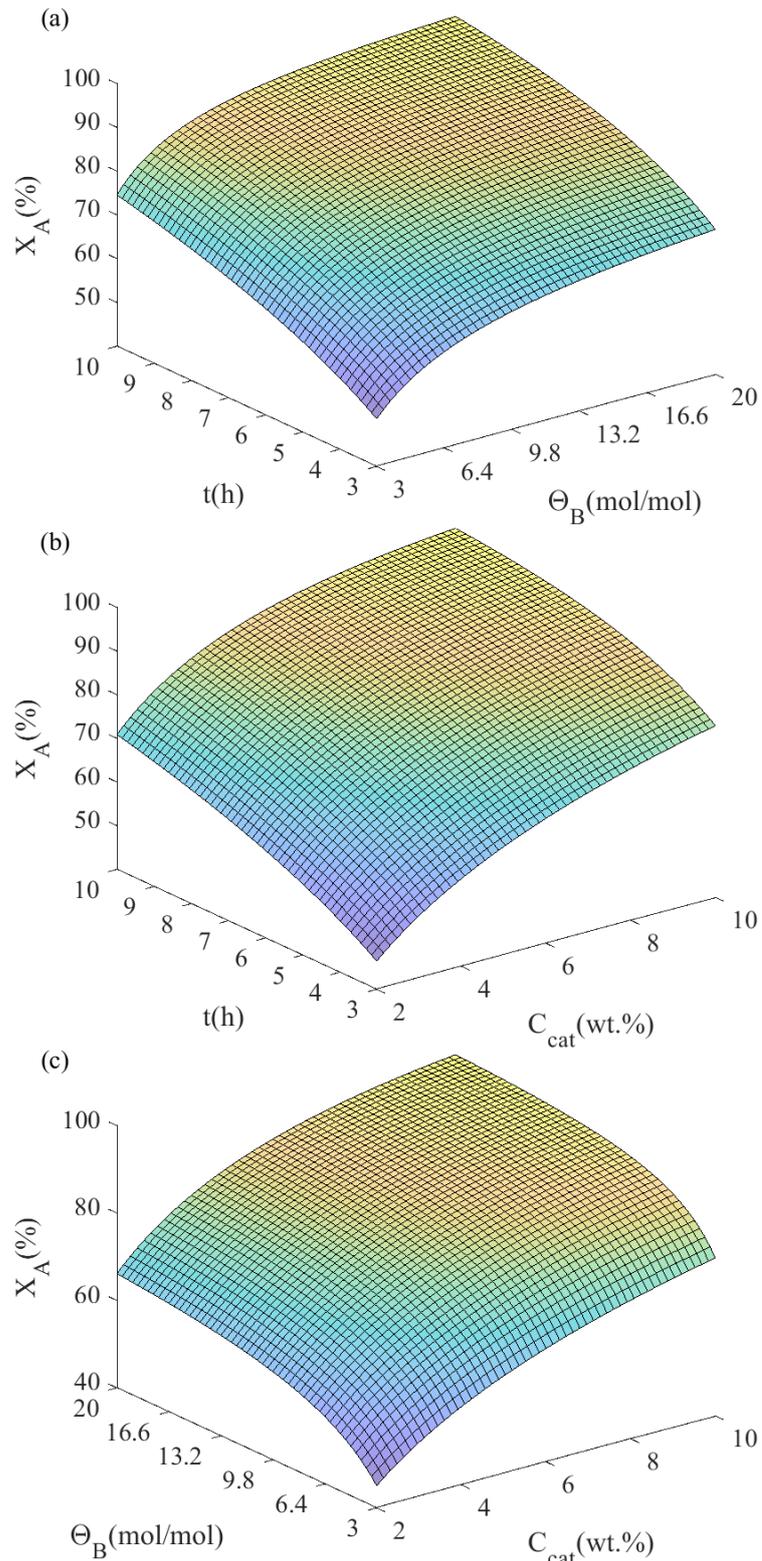


Figura 9: Superfícies de resposta para a esterificação de ácido oleico e metanol como função de: (a)  $\Theta_B$  (mol/mol) e  $t$  (h); (b)  $C_{cat}$  (% em massa) e  $t$  (h); (c)  $C_{cat}$  (wt.%) e  $\Theta_B$  (mol/mol).

As superfícies de resposta para a avaliação do efeito da temperatura sobre a conversão de ácido oleico são apresentadas na Figura 10, mostrando um crescimento assintótico para  $X_A$  com o aumento de  $C_{cat}$ ,  $t$  e  $\Theta_B$ . Nesse caso, é possível observar que a conversão de ácido oleico

aumenta com o aumento da temperatura, alcançando um ponto de máximo e decrescendo acentuadamente em seguida. Alguns trabalhos atribuem esse comportamento à perda de álcool devido à sua evaporação (FOROUTAN *et al.*, 2021; LATCHUBUGATA *et al.*, 2018; MAHDAVI; MONAJEMI, 2014; QU *et al.*, 2021), contudo, é importante frisar que este comportamento pode ter uma relação direta com os modelos utilizados para a descrição do sistema.

Nos dados apresentados pelos autores no estudo original, a única instância onde um aumento da temperatura de reação leva a uma redução em  $X_A$  é quando – comparado com os experimentos no ponto central do plano experimental – a temperatura é levada ao valor máximo enquanto as demais variáveis são mantidas no ponto central. Esse único experimento é responsável pelo comportamento quadrático do modelo empírico desenvolvido por Marzouk *et al.* (2021), comportamento que deixa de ser obtido, mesmo ao ajustar aos dados experimentais um modelo empírico de segunda ordem (as superfícies de resposta para o modelo empírico, neste caso, são mostradas no Anexo G). Em relação ao modelo 5, esse comportamento está relacionado às estimativas obtidas para os parâmetros do modelo, que poderiam ser melhor determinados caso um procedimento sequencial de planejamento de experimentos para a estimação de parâmetros precisos fosse utilizado (ATKINSON; BOGACKA; BOGACKI, 1998). As condições operacionais ótimas, nesse caso, foram obtidas para uma temperatura de 118,4°C, razão molar entre metanol e ácido oleico igual a 20 mol/mol, concentração de catalisador de 10 % em massa e tempo de reação 10 h, resultando em uma conversão de ácido oleico de 100 %.

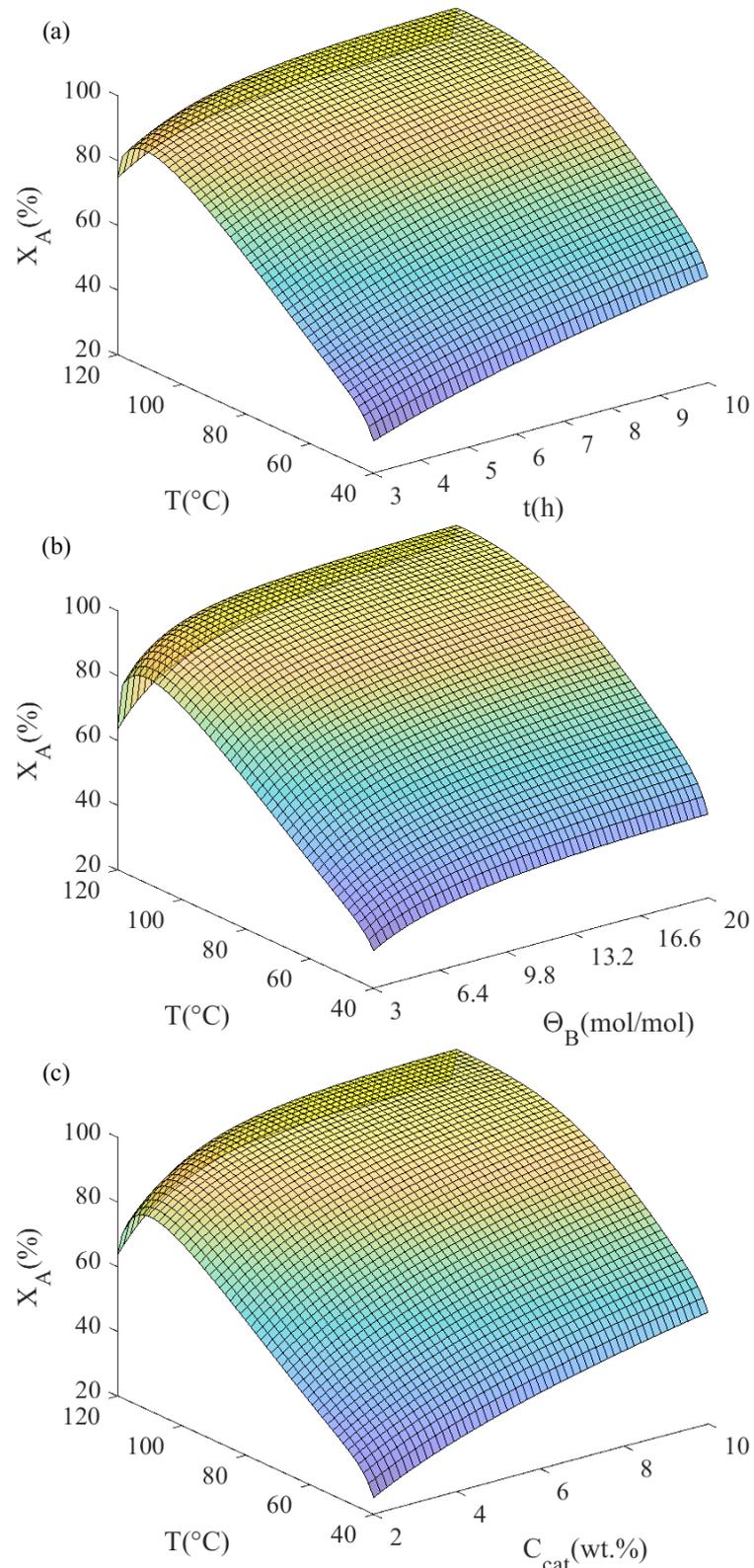


Figura 10: Superfícies de resposta para a esterificação de ácido oleico e metanol como função de: (a)  $T$  (°C) e  $t$  (h); (b)  $T$  (°C) e  $\Theta_B$  (mol/mol); (c)  $T$  (°C) e  $C_{cat}$  (% em massa).

### 4.1.3 Exemplo 3: Transesterificação entre óleo de pinhão-manso e metanol

Como um terceiro exemplo da aplicação de modelos cinéticos para o desenvolvimento de superfícies resposta na produção de biodiesel, foi realizado o ajuste dos modelos cinéticos propostos na Tabela 3 aos dados experimentais disponíveis no trabalho desenvolvido por Keneni e Marchetti (2021), no qual a transesterificação entre óleo de pinhão-manso e butanol foi estudada. Nesse caso, o plano experimental utilizado pelos autores avalia apenas os efeitos da temperatura de reação ( $T$ ) e da razão molar entre butanol e o óleo ( $\Theta_B$ ) sobre a conversão de óleo ( $X_A$ ), permitindo a estimação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação. Os resultados obtidos para a função objetivo,  $s_{\text{mod}}^2$ ,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado são mostrados na Tabela 10, mostrando que melhores ajustes são obtidos ao considerar o excesso de álcool no meio reacional, como observado nos resultados obtidos para os modelos 1 e 2. Portanto, para todos os demais modelos (modelos 3 ao 7), a concentração de butanol foi considerada como sendo constante e igual ao seu valor inicial.

Tabela 10: Resultados para a função objetivo,  $s_{\text{mod}}^2$ ,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado utilizando os dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021).

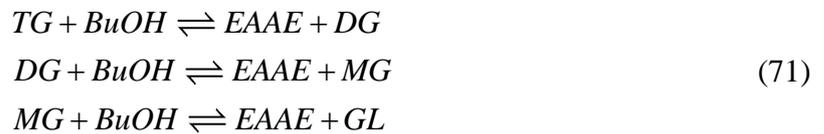
ID	$S(\hat{\theta})$	$s_{\text{mod}}^2$	$R^2$	$R^2$ ajustado
1*	4274.31	237.46	0.77688	0.76448
1	5742.81	319.05	0.70022	0.68356
2*	4166.18	260.39	0.78252	0.74174
2	5646.19	352.89	0.70526	0.65000
3*	4100.40	292.89	0.78595	0.70951
4*	1808.96	129.21	0.90557	0.87184
5*	4166.18	347.18	0.78252	0.65566
6*	1781.85	148.49	0.90698	0.85273
7*	762.88	95.36	0.96018	0.90542

\*Modelos assumindo  $C_B = C_{B0}$ .

Apesar dos resultados demonstrarem que o uso de uma concentração de butanol constante leva a um ajuste melhor do modelo aos dados experimentais, é possível observar que, ao menos para parte dos modelos, são obtidos valores elevados para as somas dos quadrados dos resíduos, que diminuí à medida que modelos com maior número de parâmetros são utilizados. Isso resulta em elevados valores de  $s_{\text{mod}}^2$  e baixos valores de  $R^2$  para a maioria dos modelos. Além disso, é possível notar que os modelos onde a adsorção do álcool é contabilizada apresentam os menores valores para a função objetivo e, conseqüentemente, maiores valores de

$R^2$  e  $R^2$  ajustado. Baseando-se nos valores do  $R^2$  ajustado e  $s_{\text{mod}}^2$ , os modelos 4, 6 e 7 são os que melhor descrevem os dados experimentais, com o modelo 7 apresentando o melhor ajuste.

É importante apontar que a transesterificação ocorre em três etapas, cada uma resultando na conversão de uma molécula de butanol e na produção de uma molécula de éster. Portanto, uma descrição realista da cinética desta reação poderia ser obtida ao contabilizar cada uma destas etapas, o que não é possível com os dados disponíveis no trabalho desenvolvido por Keneni e Marchetti (2021), já que não são dadas informações sobre os compostos formados nas etapas intermediárias da reação. É possível, contudo, fazer a modelagem cinética da reação ao assumir que a transesterificação é dada pela Equação (25), em que a primeira reação é a etapa limitante da reação.



Nesse caso, é possível se assumir que a segunda e terceira etapa ocorrem de forma instantânea, resultando em três moléculas de éster para cada molécula de triglicerídeo consumida. Os modelos resultantes desta hipótese são mostrados na Tabela 11 e os resultados obtidos com estes modelos para a função objetivo,  $s_{\text{mod}}^2$ ,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado são mostrados na Tabela 12, mostrando que estes modelos apresentam um melhor ajuste aos dados experimentais quando comparados aos modelos apresentados na Tabela 10.

Tabela 11: Equações de taxa simplificadas para a reação de transesterificação.

ID.	Modelo	Hipóteses
1	$r = kC_A C_B$	Reação pseudo-homogênea irreversível
2	$r = k(C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})$	Reação pseudo-homogênea reversível
3	$r = \frac{kK_A (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas a adsorção de A
4	$r = \frac{kK_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas a adsorção de B
5	$r = \frac{kK_A (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas a adsorção de A e C
6	$r = \frac{kK_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B + K_D C_D)}$	Mecanismo de Eley-Rideal com apenas a adsorção de B e D
7	$r = \frac{kK_A K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2}$	Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 12, é possível observar que neste caso os modelos onde a adsorção do componente A é contabilizada apresentam menores valores para a função objetivo e maiores valores para o  $R^2$  e o  $R^2$  ajustado. De acordo com os valores encontrados para estas duas métricas de avaliação de modelos, o modelo 7 pode ser considerado como aquele com melhor ajuste aos dados experimentais, seguido do modelo 3 e do modelo 5, respectivamente. Vale notar que estes três modelos apresentam funções objetivo com valores menores do que o valor obtido pelo modelo empírico desenvolvido por Keneni e Marchetti (2021), mesmo que o número de medidas experimentais utilizadas aqui seja maior (detalhes disponíveis no Anexo A), o que tende a aumentar o valor da função objetivo de mínimos quadrados. Portanto, estes modelos foram capazes de descrever bem dos dados experimentais e devem levar a uma representação mais realista da reação, já que foram desenvolvidos com base em conceitos fenomenológicos bem estabelecidos.

Tabela 12: Resultados para a função objetivo,  $s_{\text{mod}}^2$ ,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado utilizando os dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021) após a simplificação dos modelos

ID	$S(\hat{\theta})$	$s_{\text{mod}}^2$	$R^2$	$R^2$ ajustado
1*	1115.61	69.73	0.92130	0.91638
2*	984.08	70.29	0.93058	0.91571
3*	579.71	48.31	0.95911	0.94207
4*	923.40	76.95	0.93486	0.90772
5*	569.62	56.96	0.95982	0.93169
6*	923.40	92.34	0.93486	0.88927
7*	198.28	33.05	0.98601	0.96037

\*Assumindo  $C_B = C_{B0}$ .

Assim como nos casos anteriores, um teste  $F$  foi realizado para a comparação entre cada par de modelos, mostrando que – como apresentado na Tabela 13 – todos modelos apresentam valores estatisticamente equivalentes de  $s_{\text{mod}}^2$ , exceto no caso dos modelos 2 e 3, onde o primeiro apresentou um valor estatisticamente superior ao segundo. Neste caso, os modelos 1 e 2 estão aninhados em todos outros modelos, enquanto o modelo 3 está aninhado no modelo 5 e o modelo 4 está aninhado no modelo 6. Como, para modelos aninhados,  $F_0$  é calculado com a Equação (69), ele decresce à medida que parâmetros são adicionados ao modelo inicial devido à perda de graus de liberdade. Portanto, com a exceção da comparação entre o modelo 3 e 2, não foi observada uma redução suficiente na função objetivo ao se utilizar modelos com maior número de parâmetros. Para os modelos não aninhados, por outro lado, esta comparação é realizada exclusivamente pela razão entre os valores de  $s_{\text{mod}}^2$ , que podem ser considerados estatisticamente iguais entre si com um nível de confiança de 95%.

Tabela 13: Testes F ao utilizar os dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021).

Modelos	$F_0$	$F_{min}$	$F_{max}$	Observações
1 e 2*	0.936	-	3.739	Equivalente
1 e 3*	2.773	-	3.259	Equivalente
1 e 4*	0.624	-	3.259	Equivalente
1 e 5*	1.598	-	3.217	Equivalente
1 e 6*	0.347	-	3.217	Equivalente
1 e 7*	2.776	-	4.060	Equivalente
2 e 3*	4.185	-	3.885	Não equivalente
2 e 4*	0.394	-	3.885	Equivalente
2 e 5*	1.819	-	3.478	Equivalente
2 e 6*	0.164	-	3.478	Equivalente
2 e 7*	2.972	-	4.147	Equivalente
3 e 4	0.628	0.305	3.277	Equivalente
3 e 5*	0.089	-	5.456	Equivalente
3 e 6	0.523	0.296	3.621	Equivalente
3 e 7	1.462	0.268	5.366	Equivalente
4 e 5	1.351	0.296	3.621	Equivalente
4 e 6*	0.000	-	5.456	Equivalente
4 e 7	2.329	0.268	5.366	Equivalente
5 e 6	0.617	0.269	3.717	Equivalente
5 e 7	1.724	0.246	5.461	Equivalente
6 e 7	2.794	0.246	5.461	Equivalente

\* Modelos aninhados:  $F_0$  calculado usando a Equação (69)

De forma similar ao exemplo discutido na Seção 4.1.2, os resultados apresentados na Tabela 13 parecem contradizer os resultados para  $R^2$  e  $R^2$  ajustado apresentados na Tabela 12. Como ambos o  $R^2$  e o  $R^2$  ajustado são uma medida de quão bem um modelo explica os dados experimentais em comparação ao valor médio das medidas experimentais, o modelo com maior  $R^2$  e  $R^2$  ajustado pode não ser estatisticamente melhor que os demais, especialmente para modelos com elevado número de parâmetros. Com base nessas observações, o modelo 3 foi selecionado para a geração da superfície de respostas, já que ele é equivalente ao modelo 7 e apresenta o segundo menor valor para  $s_{mod}^2$ .

A superfície de respostas obtida para um tempo de reação igual a 90 min é apresentada na Figura 11, onde é possível observar que um aumento da razão molar entre o álcool e o óleo resulta em um crescimento assintótico da conversão, para todas as temperaturas de reação. Esse comportamento é drasticamente diferente dos resultados obtidos por Keneni e Marchetti (2021), onde, para baixas temperatura de reação,  $X_A$  decresce à medida que  $\Theta_B$  aumenta, enquanto o oposto ocorre quando a temperatura é suficientemente elevada.

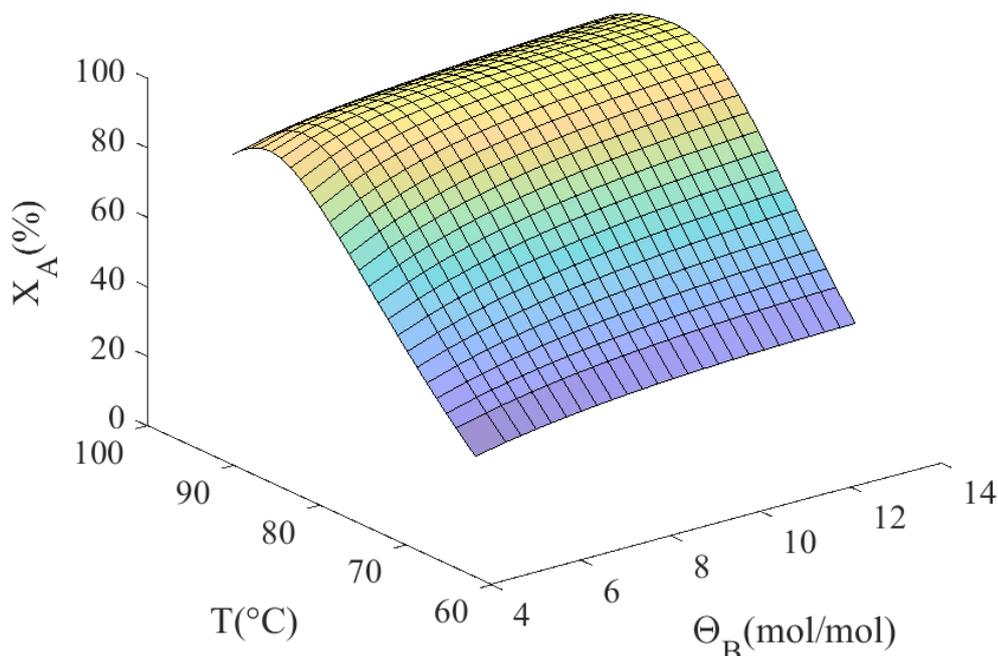


Figura 11: Superfície de resposta como função de  $T$  (°C) e  $\Theta_B$  (mol/mol) para a reação de transesterificação, ao utilizar o modelo número 3.

Com uma análise mais aprofundada destes resultados, é possível observar um aumento de  $X_A$  com o aumento da temperatura, alcançando um ponto de máximo entre 85°C e 90°C, e decrescendo após isso. Nesse caso, a redução da conversão para temperaturas suficientemente elevadas é resultado das estimativas obtidas para os parâmetros do modelo 3, resultando em valor negativo para  $\Delta H_{reação}$  e valor positivo  $\Delta H_{ads,A}$ . Isso resulta em uma redução contínua em  $K_{eq}$  e um aumento contínuo em  $K_A$  à medida em que a temperatura aumenta, reduzindo a taxa de reação. É importante apontar que estes resultados contradizem os obtidos por outros autores, os quais identificam a transesterificação com sendo uma reação endotérmica (FOROUTAN *et al.*, 2021; KURHADE; DALAI, 2019; ZHU *et al.*, 2021), significando que uma maior exploração da cinética da transesterificação entre o óleo de pinhão-manso e o butanol deve ser realizada através da experimentação, para que os parâmetros termodinâmicos desta reação sejam melhor determinados. Utilizando o modelo 3 e fixando o tempo de reação em 90 min, como realizado por Keneni e Marchetti (2021), a conversão máxima foi obtida para uma temperatura de 85,6°C e uma razão molar entre álcool e óleo igual a 13,23, resultando em uma conversão igual a 98,72 %, a qual é próxima das condições ótimas encontradas pelos autores do trabalho de referência. Quando o tempo de reação também varia, a máxima conversão é obtida a 77,8°C e com a mesma razão molar, resultando em uma conversão de 99,8 %.

#### 4.1.4 Discussões adicionais

Os exemplos apresentados aqui mostram que a otimização da produção de biodiesel não é um processo trivial. Como discutido anteriormente, os modelos são frequentemente avaliados quanto ao seu ajuste aos dados experimentais através do cálculo do  $R^2$  e do  $R^2$  ajustado, porém, estes coeficientes apenas medem o quão melhor o modelo descreve os dados quando comparado à média das medidas experimentais disponíveis. Além disso, o ajuste dos modelos empíricos de segunda ordem normalmente usados nas aplicações da metodologia de superfícies de resposta para a otimização da produção de biodiesel é frequentemente verificado através da ANOVA (CHAKRABORTY; BEPARI; BANERJEE, 2010; KENENI; MARCHETTI, 2021; LIAO; CHUNG, 2013; MOSTAFA MARZOUK *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2016), que também apresenta algumas limitações. Apesar de permitir a avaliação da significância de cada parâmetro do modelo de forma individual, esta última metodologia também se baseia em uma comparação entre as predições do modelo e a média do conjunto de dados (MONTGOMERY, 2013; MONTGOMERY; RUNGER, 2018). Portanto, mesmo que um modelo seja considerado significativo pela ANOVA, isso não significa, necessariamente, que ele é apropriado para a realização de predições para futuras observações.

Na maioria das aplicações da metodologia de superfícies de respostas, é comumente observado o uso de modelos empíricos de segunda ordem para a discussão de aspectos teóricos ocasionando a variação do rendimento de biodiesel como função das variáveis operacionais do processo, como a temperatura, tempo de reação, razão molar entre o álcool e a matéria graxa (óleo ou ácidos graxos livres) e concentração de catalisador (MANOJKUMAR; MUTHUKUMARAN; SHARMILA, 2020; MARINKOVIĆ *et al.*, 2016). Algumas conclusões encontradas na literatura referentes à redução da conversão de óleo/ácidos graxos livres ou rendimento de biodiesel são a perda de álcool pela evaporação em elevadas temperaturas (FOROUTAN *et al.*, 2021; LATCHUBUGATA *et al.*, 2018; MAHDAVI; MONAJEMI, 2014; MOSTAFA MARZOUK *et al.*, 2021; QU *et al.*, 2021), dispersão insuficiente das partículas de catalisador devido à quantidades excessivas deste material no meio reacional (CHAKRABORTY; BEPARI; BANERJEE, 2010; KIRUBAKARAN; ARUL MOZHI SELVAN, 2021; SULAIMAN *et al.*, 2020; ZABETI; DAUD; AROUA, 2010) e a diluição da matéria graxa pelo excesso de álcool (FOROUTAN *et al.*, 2021; QU *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2021). Apesar destas serem explicações razoáveis, o comportamento quadrático para a conversão ou rendimento com o aumento de uma ou mais variáveis pode ser apenas um

resultado da natureza matemática dos modelos empíricos desenvolvidos, que predizem um ponto de máximo que pode não ser verdadeiro.

Como discutido na Seção 4.1.2, o comportamento quadrático para as superfícies de respostas obtidas por Marzouk et al. (2021) é observado devido a uma única medida experimental, onde o aumento da temperatura de reação resulta em uma redução da conversão de ácido oleico quando comparado aos resultados obtidos para o ponto central do plano experimental. Se esta medida é retirada do conjunto de dados, o comportamento quadrático não é observado ao ajustar o mesmo modelo aos dados experimentais remanescentes (mais detalhes no Anexo G). Além disso, em alguns casos, condições experimentais diferentes resultam em medidas experimentais estatisticamente equivalentes, como demonstrado na Tabela 14, onde parte dos dados encontrados no trabalho desenvolvido por Wu *et al.* (2016) e seus intervalos de confiança são apresentados. É possível observar que as observações centrais parecem resultar em conversões ligeiramente maiores, o que não é verdadeiro quando estas medidas são avaliadas estatisticamente. O uso destes dados sem qualquer consideração estatística quanto ao erro associado à cada experimento pode resultar em um comportamento quadrático para o modelo empírico que não corresponde com o comportamento real do sistema. Portanto, estes modelos não devem ser utilizados para a identificação e discussão das razões fenomenológicas que levam a um aumento ou redução do rendimento de biodiesel como função das variáveis operacionais do processo.

Tabela 14: Conjunto parcial dos dados experimentais disponibilizados por Wu *et al.* (2016).

$t$ (h)	$\Theta_B$ (mol/mol)	$C_{cat}$ (wt.%)	$X_A$ (%)	$X_{Amin}$	$X_{Amax}$
0	0	0	86.9	86.3	87.5
0	0	0	87.0	86.5	87.4
0	0	0	87.1	86.3	87.8
0	0	0	87.4	86.5	88.2
0	0	0	87.9	87.4	88.4
0	1	1	86.4	85.8	87.0
1	0	1	87.1	86.5	87.7
1	1	0	87.3	86.7	87.8

Algumas observações também devem ser realizadas referentes à modelagem da cinética das reações de esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel. Como demonstrado pelos exemplos apresentados, uma série de modelos diferentes podem ser propostos para estas reações, que podem apresentar relações matemáticas complexas entre as variáveis do sistema. Para que seja possível a identificação do modelo que melhor descreve os

dados experimentais, é importante a estimação de parâmetros precisos, associada ao uso de ferramentas estatísticas para a avaliação da qualidade de ajuste de cada modelo. Nesse contexto, é importante identificar o comportamento dos erros associados a cada medida experimental da variável de resposta, permitindo o uso da função de mínimos quadrados ponderados (MQP), dada de forma genérica pela Equação (60).

Se esta variância a apresentar o mesmo valor em todas condições experimentais, a função de MQP pode ser simplificada e descrita pela função de mínimos quadrados (MQ) – Equação (59) – o que não é sempre o caso (ALBERTON *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2009). Ao utilizar a função de mínimos quadrados para a estimação de parâmetros, é possível realizar um teste  $\chi^2$  para a avaliação da qualidade de ajuste de cada modelo de forma independente, permitindo identificar aqueles que se ajustam apropriadamente aos dados com base em considerações estatísticas rigorosas (BARD, 1974; PINTO *et al.*, 2011; SCHWAAB; PINTO, 2007a). Portanto, resultados melhores para o estudo da cinética de esterificação e transesterificação poderiam ser obtidos caso uma caracterização detalhada das incertezas experimentais também fosse realizada.

Por fim, grande parte das aplicações da metodologia de superfície de respostas para a otimização da produção de biodiesel são baseadas em planos experimentais desenvolvidos levando em consideração a aplicação de modelos de segunda ordem. Dessa forma, o uso de tais planos experimentais pode resultar em estimativas imprecisas para parâmetros de modelos não lineares como os modelos cinéticos propostos neste trabalho, afetando as conclusões obtidas a partir de tais modelos. Uma abordagem mais apropriada seria o uso de técnicas de planejamento sequencial de experimentos baseadas nos modelos cinéticos propostos para cada reação. Como uma abordagem inicial, um planejamento sequencial de experimentos para a discriminação entre modelos poderia ser aplicado, utilizando uma das várias metodologias disponíveis na literatura (ALBERTON *et al.*, 2012; ATKINSON; BOGACKA; BOGACKI, 1998; BUZZI-FERRARIS, 1999; BUZZI-FERRARIS; FORZATTI, 1983; SCHWAAB; MONTEIRO; PINTO, 2008), seguido pelo planejamento de experimentos para a estimação de parâmetros precisos, como, por exemplo, planos D-ótimos, para o aperfeiçoamento das estimativas paramétricas caso necessário (ATKINSON; BOGACKA; BOGACKI, 1998; SCHWAAB; PINTO, 2011).

## 4.2 AVALIAÇÃO CRÍTICA DE TÉCNICAS DE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS PARA MODELOS CINÉTICOS

A fim de avaliar o efeito do uso de diferentes técnicas para a determinação de parâmetros cinéticos sobre as estimativas obtidas, dados experimentais da desidrogenação de cicloexano foram utilizados. Para que fosse realizada a avaliação da utilização de técnicas de determinação de parâmetros cinéticos em diferentes temperaturas, para que, então, sejam determinados os parâmetros da equação de Arrhenius, o conjunto de dados foi dividido em diferentes subconjuntos de acordo com a temperatura de reação avaliada. A avaliação da existência de um efeito de compensação entre os parâmetros da equação de Arrhenius foi possibilitada através da divisão do conjunto completo de dados experimentais em subconjuntos definidos de acordo com a massa de catalisador e temperatura de saturação utilizados em cada experimentos, esta última alterando a pressão parcial de cicloexano na alimentação do reator utilizado. As demais análises foram realizadas com o conjunto completo de dados, sem a separação destes de acordo com qualquer uma das variáveis avaliadas nos experimentos realizados.

### 4.2.1 Determinação de parâmetros cinéticos em diferentes temperaturas

Um método tradicional para a determinação dos parâmetros cinéticos presentes na equação de Arrhenius, tanto em sua forma original quanto em alguma das formas parametrizadas possíveis para esta equação, se dá pelo ajuste do modelo cinético disponível a conjuntos de dados experimentais adquiridos em diferentes temperaturas de reação. Dessa forma, diferentes estimativas para o valor do parâmetro cinético  $k'$  são obtidas, as quais são usadas com sendo medidas experimentais às quais a equação de Arrhenius é ajustada e seus parâmetros determinados. Portanto, para avaliar o impacto desta metodologia, os parâmetros cinéticos  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  foram determinados através do ajuste da Equação (54) aos valores estimados de  $k'$  obtidos ao se dividir o conjunto completo de dados em subconjuntos definidos de acordo com a temperatura de reação utilizada em cada experimento.

Os valores estimados para  $k'$  obtidos ao utilizar as funções objetivo de mínimos quadrados (MQ) e mínimos quadrados ponderados (MQP), dadas pelas Equações (59) e (60), respectivamente, são mostrados na Tabela 15. Nesta tabela, são mostrados apenas os resultados obtidos com os modelos 2 e 6, sendo os demais ados apresentados no Anexo J. No caso dos

resultados obtidos com a função objetivo de mínimos quadrados, a qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliada pela razão entre o valor mínimo obtido para a função objetivo e a variância das medidas experimentais obtidas pelas réplicas realizadas em cada temperatura de reação, razão esta que deve seguir uma distribuição  $\chi^2$ . Para o caso do uso da função objetivo de mínimos quadrados ponderados, por outro lado, a avaliação da qualidade de ajuste dos modelos é realizada de forma direta, já que esta função objetivo segue uma distribuição  $\chi^2$  sem a necessidade de qualquer modificação.

Analisando-se os resultados mostrados na Tabela 15, é possível observar que o modelo 2 apresenta um ajuste considerado adequado apenas aos dados experimentais obtidos a uma temperatura de 250 °C, enquanto o modelo 6, que contabiliza a adsorção de benzeno, tem ajuste adequado a todos os dados experimentais, independentemente da função objetivo utilizada. Dessa forma, em uma primeira análise, estes resultados levariam à conclusão de que o modelo somente é capaz de fornecer predições adequadas para a conversão de benzeno quando o efeito da adsorção de benzeno é incorporado à taxa de reação. Contudo, ao inspecionar-se as estimativas obtidas para  $k'$ , é possível observar que apenas o modelo 2, dentre os modelos mostrados na Tabela 15, leva estimativas estatisticamente significativas para a constante cinética, uma vez que incertezas muito elevadas foram obtidas com o modelo 6. Esse fato é estendido para os demais modelos com número de parâmetros maiores do que o encontrado no modelo 2, conforme apresentado no Anexo J.

Tabela 15: Estimativas de  $k'$  e valores da função objetivo obtidos em diferentes temperaturas.

Função objetivo	Modelo	$T$ (°C)	$S(\hat{\theta})$	$S(\hat{\theta})/\sigma_{x_A}^2$	$\chi_C^2$	$k'$
MQ	2	250	1.73	11.91	12.59	$0.011 \pm 0.002$
		275	26.85	26.71	14.07	$0.035 \pm 0.006$
		300	118.29	27.45	14.07	$0.074 \pm 0.013$
		325	242.52	61.18	14.07	$0.136 \pm 0.024$
		350	319.97	30.81	14.07	$0.235 \pm 0.040$
	6	250	0.55	3.79	11.07	$9.8 \cdot 10^9 \pm 2.0 \cdot 10^6$
		275	6.47	6.44	12.59	$1.7 \cdot 10^5 \pm 1.1 \cdot 10^{10}$
		300	28.36	6.58	12.59	$2.7 \cdot 10^5 \pm 5.2 \cdot 10^4$
		325	52.81	13.32	12.59	$9.9 \cdot 10^9 \pm 5.5 \cdot 10^{13}$
		350	85.85	8.27	12.59	$3.1 \cdot 10^{12} \pm 9.7 \cdot 10^8$
MQP	2	250	7.53	–	12.59	$0.011 \pm 0.002$
		275	32.84	–	14.07	$0.034 \pm 0.007$
		300	43.91	–	14.07	$0.074 \pm 0.014$
		325	40.47	–	14.07	$0.135 \pm 0.025$
		350	35.50	–	14.07	$0.235 \pm 0.040$
	6	250	2.26	–	11.07	$5.9 \cdot 10^8 \pm 1.8 \cdot 10^{12}$
		275	7.47	–	12.59	$4.2 \cdot 10^4 \pm 1.5 \cdot 10^9$

300	10.16	–	12.59	$1.8 \cdot 10^7 \pm 5.2 \cdot 10^{11}$
325	8.66	–	12.59	$2.4 \cdot 10^{12} \pm 5.3 \cdot 10^{12}$
350	9.51	–	12.59	$1.5 \cdot 10^{12} \pm 8.4 \cdot 10^8$

Além de apresentarem incertezas muito elevadas, é possível observar que, ao estimar os valores de  $k'$  em diferentes temperaturas com o modelo 6, as estimativas não seguem a tendência esperada, ou seja, um aumento exponencial com o aumento da temperatura. Isso se deve ao fato de que, para este modelo, foram obtidos valores estimados para  $k'$  e para a constante de adsorção de benzeno,  $K_B$ , com ordens de grandeza entre  $10^8$  e  $10^{15}$ . Em situações como essa, a taxa de reação pode ser simplificada a

$$-r_A = \left( \frac{k'}{K_B P_B} \right) (P_A - P_B P_C^3 / K) \quad (72)$$

levando a um termo dado por  $k'/K_B P_B$  com ordem de grandeza comparável aos valores estimados para  $k'$  com os demais modelos, com exceção do modelo 5, que apresenta resultados similares ao modelo 6.

Os resultados apresentados na Tabela 15 também mostram que o uso das funções objetivo de MQ ou MQP não teve impacto significativo nas estimativas obtidas para a constante cinética  $k'$ . Como a temperatura de reação é uma variável com grande efeito sobre a taxa de reação, devido à sua relação exponencial com a constante cinética, o aumento do valor desta variável também apresenta um efeito significativo sobre a variância das medidas experimentais (vide resultados apresentados no Anexo B). Contudo, ao se realizar a estimação de  $k'$  em diferentes temperaturas utilizando a função de MQP, os valores calculados para a variância das medidas experimentais, dadas pela Equação (61), acabam por ser próximos uns dos outros, de forma que esta função objetivo passa a ser aproximadamente igual à função objetivo de MQ. Dessa forma, sendo a temperatura uma variável com grande impacto sobre a variância das medidas experimentais, a estimação de  $k'$  de forma isolada para cada temperatura leva à conclusão de que as hipóteses que fundamentam o uso da função de MQ seriam satisfeitas, o que não ocorreria caso os parâmetros cinéticos dos modelos fossem estimados utilizando o conjunto completo de dados experimentais.

Como estimativas razoáveis para  $k'$  foram obtidas apenas para o modelo 2, este modelo foi utilizado para a estimação dos parâmetros da equação de Arrhenius em sua forma reparametrizada, dada pela Equação (54). As regiões de confiança obtidas para os parâmetros

$\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  utilizando a função de MQ ou MQP são mostradas na Figura 12. Nesta figura, também é apresentada a região de confiança obtida para as estimativas dos parâmetros  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  obtidas ao substituir a equação de Arrhenius diretamente na equação da taxa de reação e utilizar o conjunto completo de dados experimentais, indicada por MQP\*. Os valores estimados em cada caso, seus intervalos de confiança e correlações são mostrados na Tabela 16.

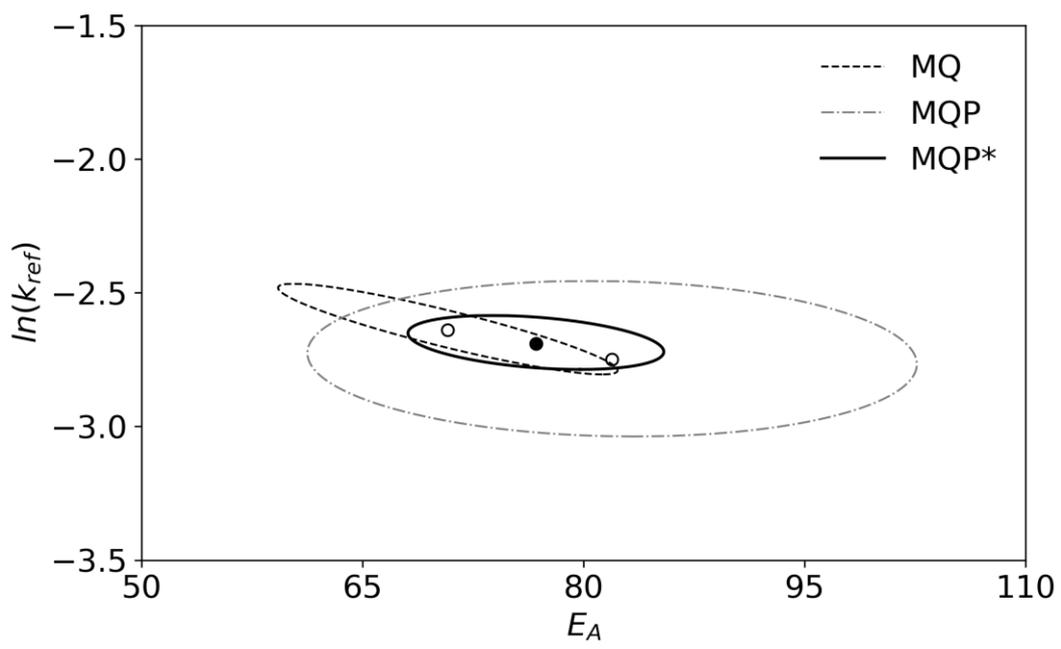


Figura 12: Comparação entre as regiões de confiança obtidas para estimativas de  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  obtidas a partir de estimativas de  $k'$  obtidas em diferentes temperaturas.

Os resultados apresentados na Figura 12 mostram que, quando  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  são estimados utilizando a função de mínimos quadrados a partir de estimativas de  $k'$  obtidas em diferentes temperaturas, o que é comumente encontrado na literatura, uma região de menor tamanho e com formato alongado é obtida, característico de estimativas com baixos desvios padrão e elevadas correlações. Ao utilizar a função de mínimos quadrados ponderados, contudo, uma região de confiança maior, porém menos alongada, é obtida, o que indica a obtenção de valores estimados para  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  com maiores incertezas, mas menores correlações. Por fim, quando os parâmetros  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  são estimados diretamente a partir das medidas experimentais da conversão de cicloexano, sem uma etapa intermediária para a estimação  $k'$ , é possível observar que uma região de confiança menor e menos alongada é obtida, mostrando que, nesse caso, são obtidas estimativas que apresentam ao mesmo tempo menores incertezas e correlações. Estes resultados são corroborados pelos resultados apresentados na Tabela 16,

onde é possível observar que a obtenção de estimativas para de  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  em uma única etapa levou às menores incertezas e a um valor intermediário para a correlação paramétrica, quando comparado às outras duas abordagens.

Tabela 16: Valores estimados de  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  obtidos a partir de estimativas de  $k'$  obtidas em diferentes temperaturas.

Função objetivo	$\ln(k_{ref})$	$E_A$	$\rho_{\ln k_{ref}, E_A}$
MQ	$-2.64 \pm 0.12$	$70.79 \pm 8.39$	-0.910
MQP	$-2.75 \pm 0.21$	$81.94 \pm 15.06$	-0.072
MQP*	$-2.69 \pm 0.08$	$76.76 \pm 6.90$	-0.344

\*Parâmetros  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  estimados diretamente do ajuste do modelo ao conjunto completo de medidas experimentais de  $X_A$ , ao invés de valores estimados de  $k'$  em diferentes temperaturas.

Vale ressaltar que, ao usar a função objetivo de MQ, as incertezas das medidas experimentais da conversão de cicloexano e das estimativas de  $k'$  não são consideradas, o que pode levar a uma subestimação destes erros ao realizar o cômputo das variâncias das estimativas de  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$ , uma vez que estas variâncias são dadas pela matriz de covariâncias dos parâmetros representada na Equação (63). Esse não é o caso do uso da função de MQP, onde as variâncias da variável de resposta do sistema ( $k'$ , no caso em que os dados são separados de acordo com a temperatura de reação) é contabilizada no cômputo da função objetivo.

#### 4.2.2 Efeito de compensação cinético

O efeito de compensação cinético, caracterizado por uma relação linear entre o valor estimado de  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  da equação de Arrhenius, é um fenômeno observado ao determinar os parâmetros cinéticos de uma série de reações homólogas. Dessa forma, as medidas experimentais da conversão de cicloexano em benzeno através da reação de desidrogenação foram analisados em relação à existência de um efeito de compensação entre os parâmetros da equação de Arrhenius. Para isso, os dados experimentais foram divididos em subconjuntos diferenciados pela massa de catalisador ( $m_{cat}$ ) e temperatura de saturação ( $T_{sat}$ ) utilizados em cada experimento, permitindo a estimação de  $\ln(k_0)$ ,  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$ . Na Tabela 17, são apresentados os valores obtidos para a função objetivo após o processo de estimação dos parâmetros da equação de Arrhenius utilizando cada um dos modelos apresentados na Tabela 4 e a função de MQP, mostrando que neste caso, todos os modelos, exceto o modelo 1, apresentam ajustes adequados aos dados experimentais. Dessa forma, o modelo 2 foi selecionado para a avaliação do efeito de compensação cinético, uma vez que ele é um modelo

com menor número de parâmetros do que os demais e somente não se ajusta adequadamente aos dados experimentais do experimento 4. Resultados similares são obtidos ao utilizar a função objetivo de MQ, conforme mostrado no Anexo I, ressaltando que o uso da equação de Arrhenius em sua forma clássica ou reparametrizada não tem efeito sobre o valor final da função objetivo.

Tabela 17: Valores da função objetivo obtidos para a estimação dos parâmetros cinéticos em diferentes valores de  $m_{cat}$  e  $T_{sat}$  utilizando a função objetivo de MQP.

Experimento	$S(\hat{\theta})$						$\chi^2_c$
	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5	Model 6	
1	12.20	5.73	0.06	0.05	0.04	0.06	7.81
2	7.65	3.23	0.02	0.02	0.004	0.03	7.81
3	15.03	4.82	0.03	0.03	0.06	0.004	7.81
4	15.89	8.77	0.05	0.05	0.02	0.05	7.81
5a	6.57	2.39	0.01	0.01	0.17	0.02	7.81
5b	12.68	5.23	0.26	0.37		0.28	7.81
5c	2.22	1.43	-	-	-	-	5.99
5d	14.12	5.33	$1.63 \cdot 10^{-5}$	$5.91 \cdot 10^{-4}$	0.03	0.04	7.81

Os valores estimados para  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  através da minimização da função de MQ, utilizando o modelo 2, são mostrados na Figura 13, além do resultado encontrado para a relação linear entre estes parâmetros. É possível observar que, há uma clara relação entre os parâmetros estimados, onde o aumento de  $E_A$  levou ao aumento de  $\ln(k_0)$ . Isso também é evidenciado pelo valor positivo da inclinação da reta resultante e do valor alto encontrado para o  $R^2$ , indicando, portanto, um efeito de compensação entre estes parâmetros.

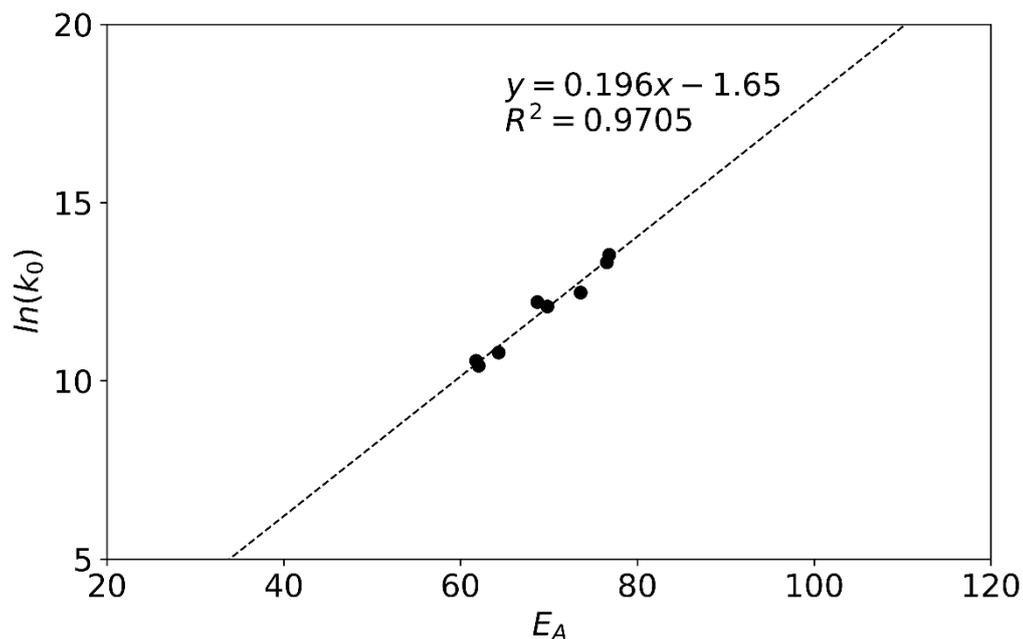


Figura 13: Efeito de compensação entre  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  estimados pela minimização da função de mínimos quadrados.

Uma avaliação mais rigorosa das estimativas dos parâmetros da equação de Arrhenius e da existência de um efeito de compensação entre eles pode ser realizada através da avaliação de regiões de confiança dos parâmetros, como mostrado na Figura 14, onde as linhas tracejadas delimitam a área de cada região de confiança e os pontos representam os valores estimados para  $\ln(k_0)$  e  $E_A$ . É possível observar que, ao usar a função objetivo de mínimos quadrados para a estimação dos parâmetros cinéticos, regiões de confiança bastante alongadas são obtidas, características de situações em que as estimativas dos parâmetros são altamente correlacionadas. Além disso, é possível observar que estas regiões se sobrepõem umas às outras, de forma que os diferentes valores estimados para os parâmetros  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  sejam, na realidade, estatisticamente equivalentes entre si. Isso significa que o efeito de compensação observado na Figura 13 é resultado de flutuações aleatórias nos valores estimados dos parâmetros delimitadas pelas regiões de confiança apresentadas na Figura 14, as quais se aproximam de linhas retas (BARRIE, 2012a). Ou seja, o efeito de compensação observado na Figura 13 é um efeito de compensação aparente, com origem na propagação dos erros através da equação de Arrhenius.

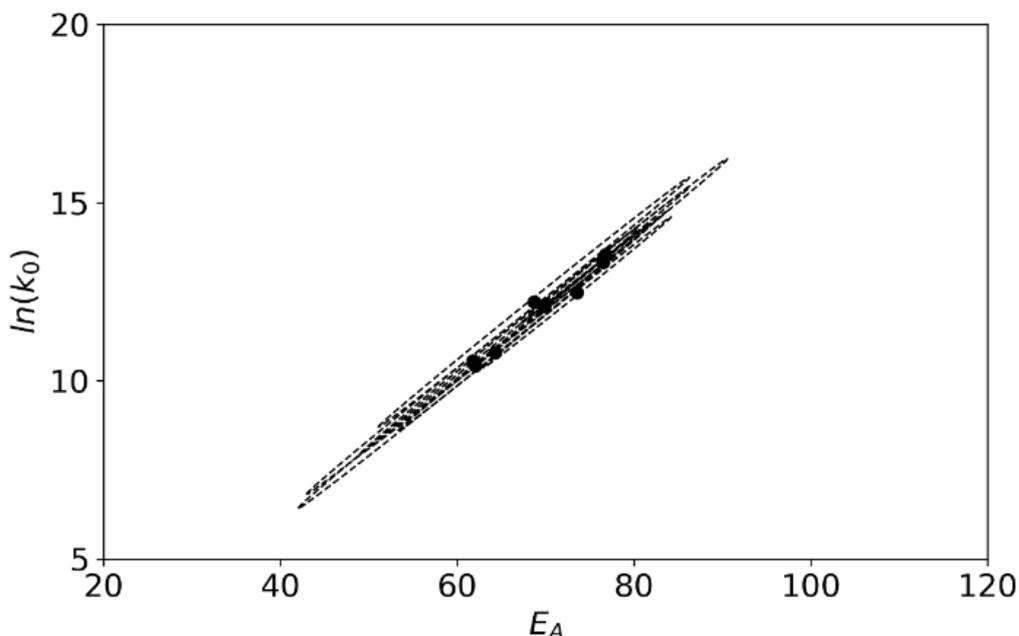


Figura 14: Regiões de confiança para as estimativas de  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  obtidas em diferentes valores de  $T_{sat}$  e  $m_{cat}$ .

Uma análise similar pode ser realizada ao se utilizar a forma reparametrizada da equação de Arrhenius, dada pela Equação (54), e a função objetivo de mínimos quadrados ponderados, onde as variâncias das medidas experimentais da conversão de cicloexano são contabilizadas. Os valores estimados para  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  neste caso são mostrados na Figura 15, mostrando que agora não há uma relação clara entre estes dois parâmetros, como fora observado no caso anterior. Estas observações são corroboradas pela inclinação da reta de  $\ln(k_{ref})$  versus  $E_A$ , com valor estimado de  $-0,006 \pm 0,04$ , resultando em um parâmetro estatisticamente não significativo. É importante ressaltar que, caso houvesse um real efeito de compensação entre  $\ln(k_0)$  e  $E_A$ , este deveria também ser observado entre  $\ln(k_{ref})$  e, considerando que a relação entre  $\ln(k_0)$  e  $E_A$  seja dada pela Equação (37), dado por

$$\ln(k_{ref}) = a + \frac{E_A}{RT_{ref}} \left( \frac{T_{ref} - b}{b} \right) \quad (73)$$

o que resultaria em uma inclinação igual a  $-0,014$ , caso a relação mostrada na Figura 13 fosse verdadeira.

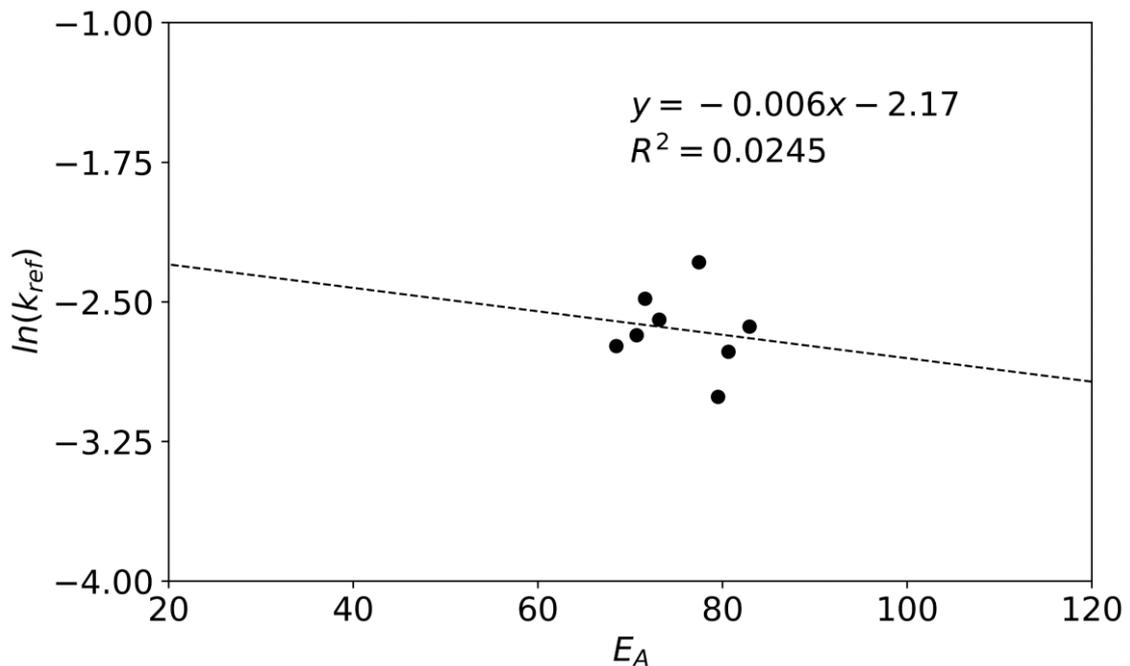


Figura 15: Efeito de compensação para  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  estimados utilizando a função de mínimos quadrados ponderados.

Assim como no caso anterior, é possível analisar as regiões de confiança para as estimativas de  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  mostradas na Figura 15, a fim de avaliar estatisticamente os resultados obtidos. As regiões de confiança para  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  são mostradas na Figura 16, onde é possível observar que, devido à estrutura matemática da forma reparametrizada da equação de Arrhenius, são obtidas regiões de confiança com geometria menos alongadas, característico de estimativas paramétrica menos correlacionadas. De fato, ao se comparar as correlações obtidas no caso anterior, que variaram entre 0,959 e 0,999, o uso de forma reparametrizada da equação de Arrhenius levou a correlações entre -0,439 e -0,307. Contudo, ainda é observável uma sobreposição entre as regiões de confiança da maioria das estimativas obtidas para  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$ , de forma que estas sejam estatisticamente equivalentes entre si. Esse exemplo mostra que a simples reparametrização da equação de Arrhenius e utilização de uma função objetivo apropriada – nesse caso, MQP – pode eliminar a existência de um efeito de compensação aparente, quando este é fruto principalmente das incertezas e correlações das estimativas paramétricas.

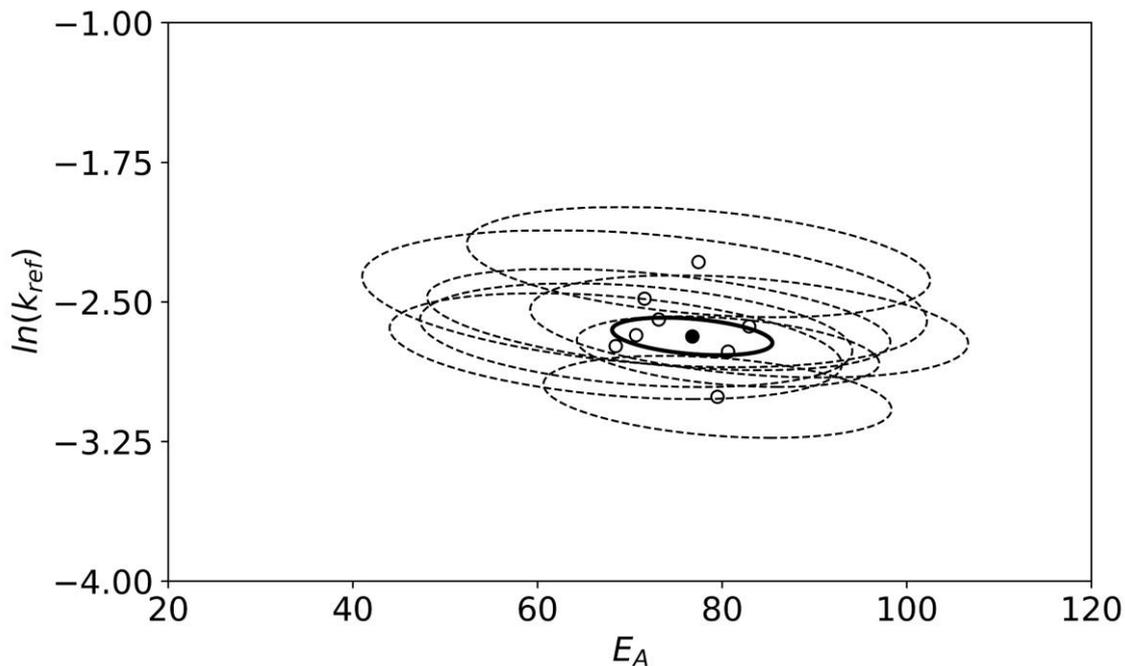


Figura 16: Regiões de confiança para as estimativas de  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  obtidas com diferentes valores de  $T_{sat}$  e  $m_{cat}$ .

Nos casos apresentados, as estimativas de  $\ln(k_0)$ ,  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  foram obtidas a partir de subconjuntos de dados definidos a partir do conjunto completo de medidas experimentais diferenciados pela massa de catalisador e temperatura de saturação utilizada em cada experimento, sendo esta última variável relacionada diretamente com a pressão parcial de cicloexano na corrente de entrada do reator. Casos similares são encontrados na literatura, como o trabalho desenvolvido por Bratlie *et al.* (2008), onde diferentes estimativas dos parâmetros da equação de Arrhenius foram obtidas para diferentes condições iniciais no reator. Como discutido por Barrie *et al.* (2012a, 2012b), contudo, a existência de erros sistemáticos para experimentos realizados em diferentes condições experimentais também pode levar à observação de um efeito de compensação aparente, como o observado na Figura 13.

De acordo com as observações levantadas, é possível discutir se os dados experimentais disponíveis deveriam de fato ser divididos com base nas condições iniciais ou de entrada do reator, constituindo uma série de reações homólogas para as quais um efeito de compensação poderia ser observado. Na realidade, para os dados disponíveis neste trabalho, uma única estimativa de  $\ln(k_{ref})$  – ou  $\ln(k_0)$  – e  $E_A$  pode ser obtida utilizando o conjunto completo de medidas experimentais da conversão de cicloexano. Para isso, é necessário substituir a forma da equação de Arrhenius desejada diretamente na equação da taxa de reação e prosseguir com o procedimento de estimação de parâmetros normalmente. A região de confiança e os valores

estimados para  $\ln(k_{ref})$  e  $E_A$  obtidos a partir do conjunto total de dados experimentais e através da minimização da função objetivo de MQP são mostrados na Figura 16, onde a linha cheia delimita a área da região de confiança deste caso. Comparado aos casos anteriores, é possível observar que uma região de confiança menor é obtida neste caso, devido ao maior número de graus de liberdade disponíveis para a estimação dos parâmetros cinéticos, mantendo a correlação entre os parâmetros baixa, como mostrado na Tabela 16. Portanto, os resultados mostram que a estimação dos parâmetros da equação de Arrhenius em sua forma reparametrizada, quando realizada em uma única etapa e utilizando a totalidade dos dados experimentais disponíveis, leva a estimativas paramétricas com menores incertezas e correlações, o que impacta diretamente a incerteza das predições realizadas com o modelo utilizado. Assim, os dados devem ser separados em diferentes conjuntos somente se for possível definir uma série de reações relacionadas de forma clara e inequívoca. É importante destacar que estes resultados não provam que o efeito de compensação não seja um fenômeno verdadeiro em alguns processos, mas eles mostram que uma análise estatística detalhada deve ser realizada para evitar a obtenção de conclusões errôneas sobre a reação estudada.

### 4.2.3 Método diferencial

Outra metodologia bastante difundida para a avaliação da cinética de reações químicas é o uso do método diferencial, no qual o modelo é ajustado a medidas experimentais da taxa de reação, no lugar de observações experimentais da conversão ou concentrações das espécies químicas no meio reacionais. Essa abordagem é muito encontrada em livros dedicados à cinética de reações químicas e engenharia de reatores químicos (FOGLER, 2016; FROMENT; BISCHOFF; DE WILDE, 2011; ROOT; HILL, 2014), além de alguns artigos científicos encontrados na literatura (BRATLIE *et al.*, 2008; CHOI *et al.*, 2021; KHUENPETCH *et al.*, 2022), porém, uma vez que taxas de reação dificilmente são medidas diretamente, sendo inferidas a partir de outras variáveis de resposta do sistema, alguns autores criticam o seu uso para a determinação dos parâmetros cinéticos de reações químicas (PINTO *et al.*, 2011). Visando comparar o uso deste método com o método proposto neste trabalho, o qual consiste da integração da equação diferencial do balanço de massa no reator e da avaliação da variância das medidas experimentais por meio da Equação (61), os parâmetros cinéticos da reação de desidrogenação do cicloexano foram também determinados a partir do método diferencial.

Os resultados obtidos para a avaliação do ajuste dos modelos 1 ao 6 (Tabela 4) ao utilizar o método diferencial para a estimação dos parâmetros cinéticos são mostrados na Tabela 18, onde os subscritos *diff* e *int* se referem ao uso dos métodos diferencial e integral, respectivamente. Analisando os resultados apresentados na Tabela 18, é possível observar que, ao utilizar o método diferencial, não é identificado nenhum caso em que o ajuste do modelo aos dados experimentais possa ser considerado adequado. Estes resultados contrastam com os resultados obtidos através do método integral, onde somente o modelo 6, que leva em consideração a reversibilidade da reação e a adsorção de benzeno, pode ser considerado satisfatório para representar os dados disponíveis.

Tabela 18: Comparisons between the objective values obtained for the integral and differential methods.

Modelo	$S(\hat{\theta})_{diff, MQP}$	$S(\hat{\theta})_{int, MQP}$	$S(\hat{\theta})_{int, MQ} / \bar{\sigma}^2$	$\chi_c^2$
1	467.94	250.59	186.29	52.19
2	390.34	186.61	171.66	52.19
3	334.89	167.39	160.52	49.80
4	315.21	150.47	153.09	49.80
5	282.07	50.43	43.81	49.80
6	285.54	44.79	43.11	49.80

Mais comparações podem ser realizadas ao se avaliar estatisticamente as estimativas obtidas para os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação. Como mostrado na Tabela 19, onde são apresentados os resultados obtidos apenas para o modelo 6, maiores incertezas são obtidas ao fazer uso do método diferencial, resultado em estimativas de  $E_A$ ,  $A_{ads,B}$  e  $\Delta H_{ads,B}$  que são estatisticamente equivalentes aos obtidos com o método integral. No caso do parâmetro  $\ln(k_{ref})$ , por outro lado, estimativas estatisticamente diferentes são obtidas com cada método, o que não seria esperado caso os métodos diferencial e integral fossem igualmente válidos para a estimação dos parâmetros cinéticos dos modelos propostos para descrever a reação de desidrogenação do cicloexano. Por fim, estes resultados também mostram que a entalpia de adsorção,  $\Delta H_{ads,B}$ , obtida através do método diferencial é estatisticamente não significativo, ou seja, não é possível descartar a hipótese de que o valor estimado para este parâmetro seja igual a zero, o que não ocorre ao se usar o método integral.

Tabela 19: Estimativas dos parâmetros do modelo 6 obtidas através do método diferencial e integral.

Método	$\ln(k_{ref})$	$E_A$	$A_{ads,B}$	$\Delta H_{ads,B}$
Diferencial	$-4.57 \pm 2.38$	$175.26 \pm 109.79$	$5.73 \pm 2.87$	$54.37 \pm 88.50$
Integral	$0.42 \pm 0.29$	$232.63 \pm 20.57$	$7.61 \pm 0.29$	$109.92 \pm 22.54$
Integral*	$-2.9 \cdot 10^{-4} \pm 0.48$	$222.53 \pm 55.20$	$7.09 \pm 0.51$	$106.68 \pm 57.29$

\*Estimativas paramétricas obtidas através da função objetivo de mínimos quadrados

Os resultados apresentados na Tabela 19 são corroborados pelas regiões de confiança obtidas para as estimativas dos parâmetros do modelo 6. Na Figura 17(a), são mostradas as regiões de confiança para o par  $\ln(k_{ref})-E_A$ , mostrando que uma região de confiança alongada e maior é obtida ao utilizar o método diferencial, devido às maiores incertezas e correlações obtidas para as estimativas destes parâmetros, enquanto uma região de confiança menor é obtida através do método integral. Como as estimativas de  $\ln(k_{ref})$  são estatisticamente diferentes entre si, as regiões de confiança mostradas nesta figura não se sobrepõem, diferente do que é observado para as regiões de confiança que não envolvem o parâmetro  $\ln(k_{ref})$ , como é o caso das apresentadas na Figura 17(b). As demais regiões de confiança obtidas para o modelo 6 são apresentadas no Anexo I.

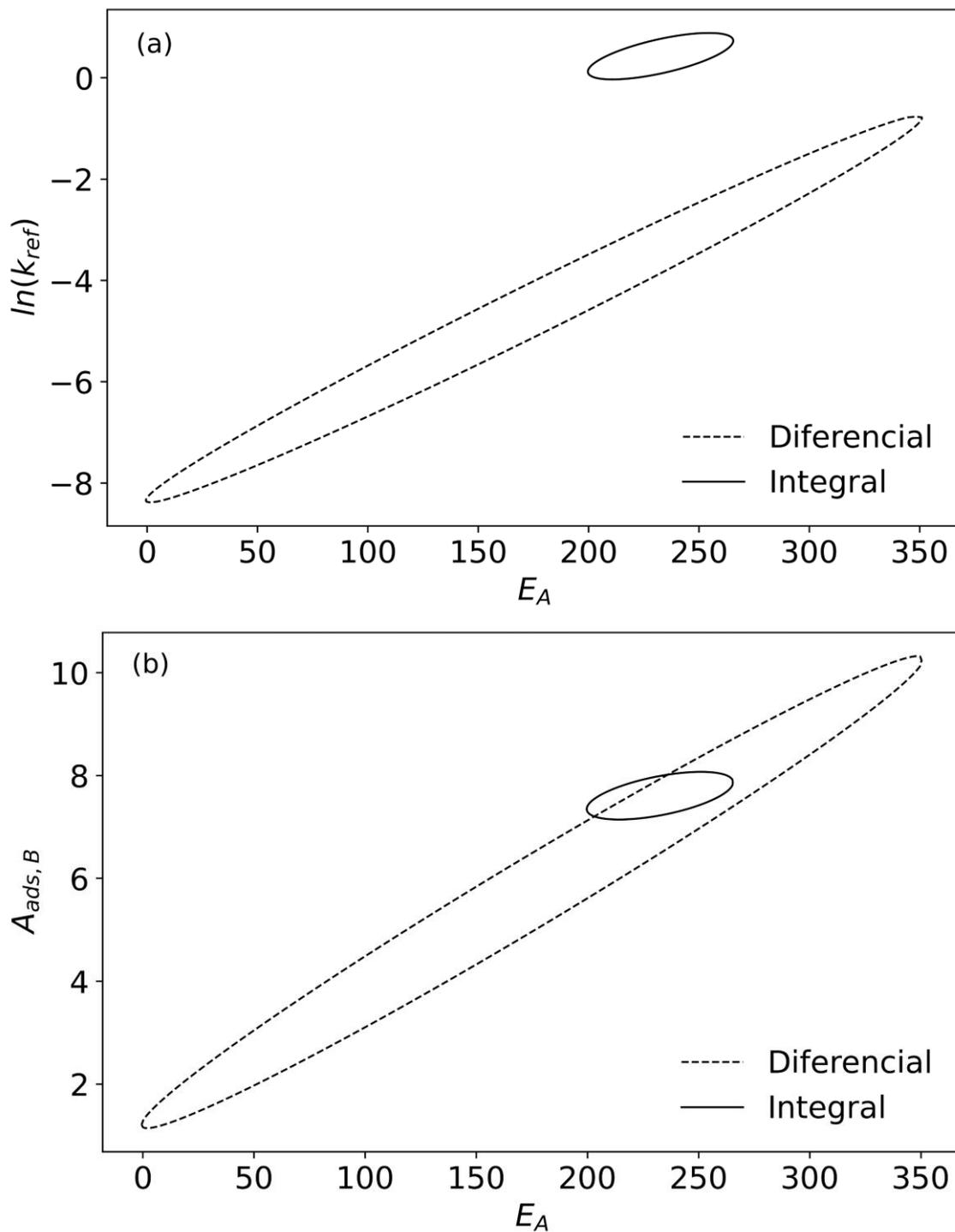


Figura 17: Regiões de confiança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $E_A$  e  $A_{ads,B}$  versus  $E_A$  utilizando os métodos diferencial e integral.

Uma comparação adicional pode ser realizada ao se avaliar as respostas do modelo 6 obtidas com as estimativas paramétricas determinadas por cada método, como mostrado na Figura 18. Na Figura 18(a) são mostradas as previsões da taxa de reação,  $-\hat{r}$ , em função do valor experimental desta variável, onde é possível observar que maiores desvios entre o valor

predito e o valor experimental são encontrados à medida que a taxa de reação aumenta. Quando o método integral é utilizado, por outro lado, é possível notar que os valores preditos pelo modelo são mais próximos dos valores experimentais, como observado na Figura 18(b). Isso é corroborado pela Figura 19, onde são mostrados os valores calculados para a conversão de cicloexano com base nas estimativas paramétricas obtidas através do método diferencial, que se distanciam bastante dos valores experimentais da conversão de cicloexano. Portanto, o método integral levou à obtenção de estimativas paramétricas que resultaram em predições mais acuradas para o modelo 6.

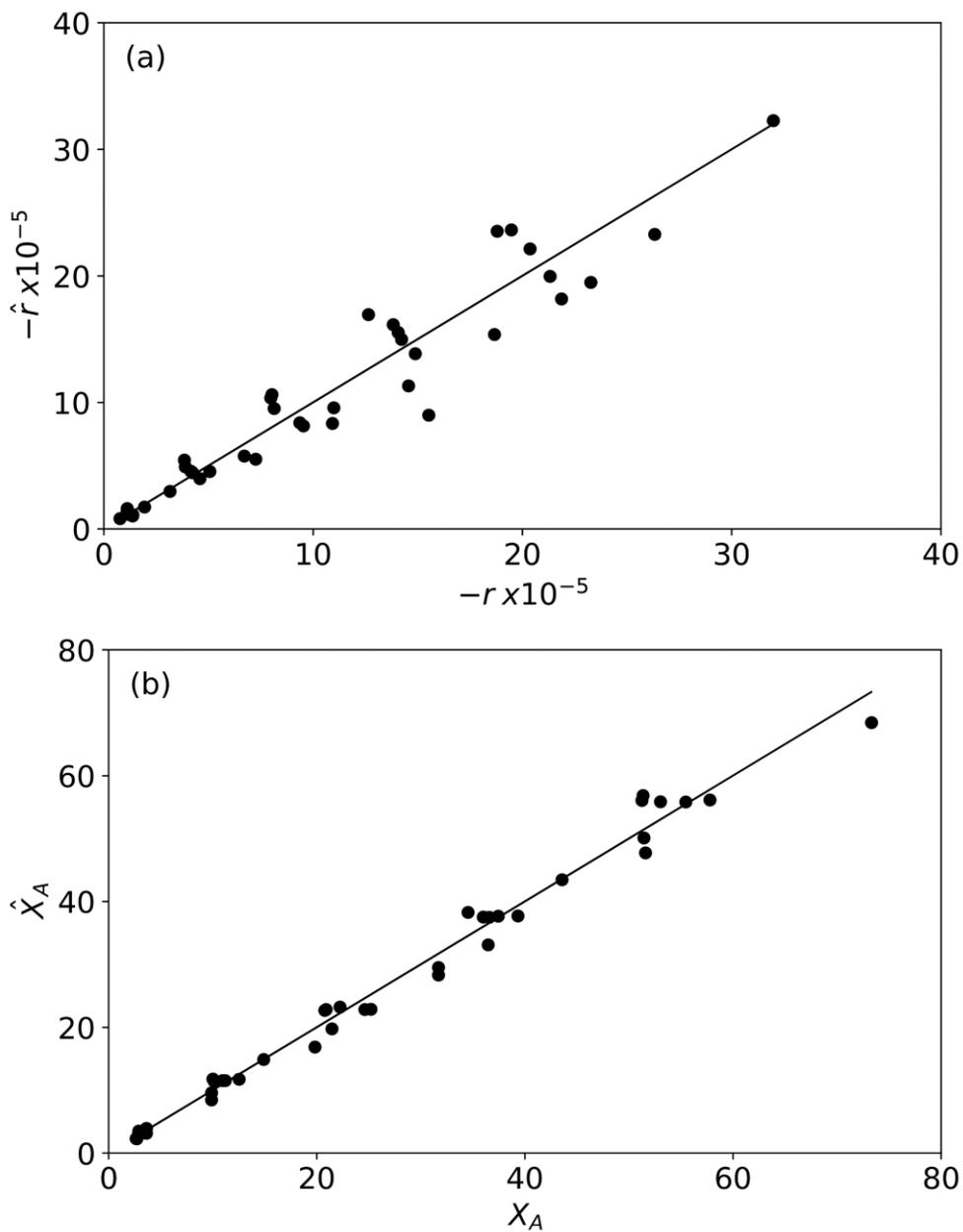


Figura 18: Respostas do modelo para os métodos diferencial(a) e integral(b) comparadas aos valores experimentais das variáveis de resposta em cada caso.

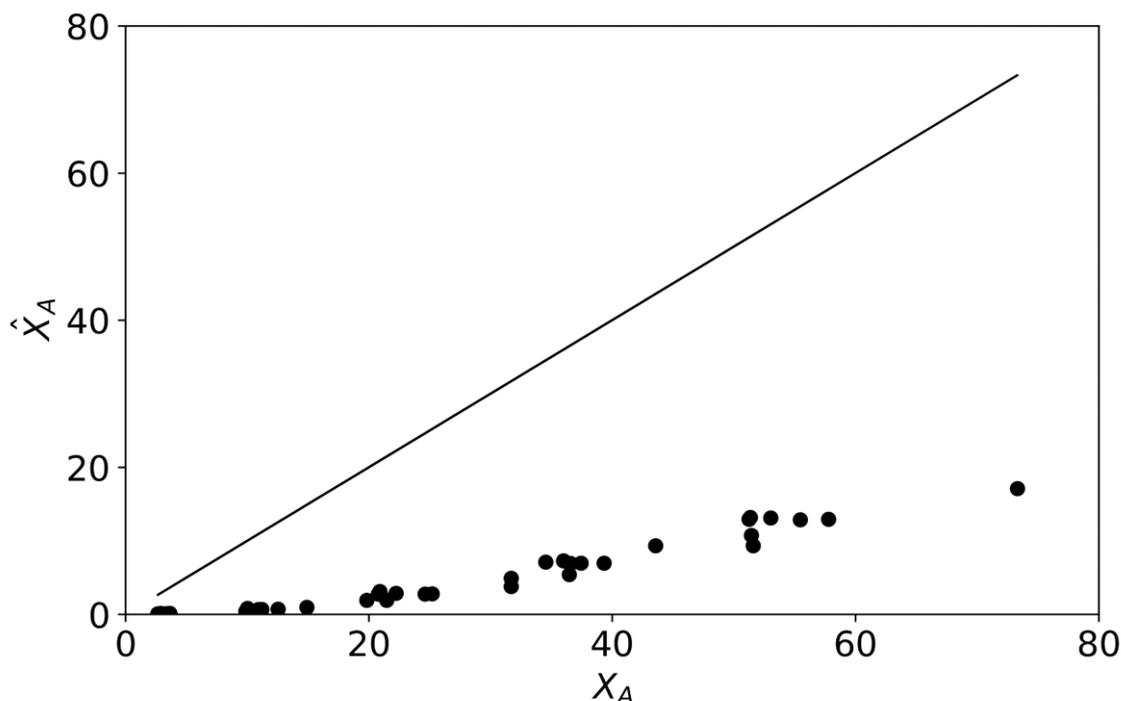


Figura 19: Predições da conversão de cicloexano obtidas a partir dos parâmetros determinados pelo método diferencial em função das medidas experimentais desta variável.

#### 4.2.4 Caracterização das incertezas experimentais

Em alguns dos casos avaliados até então, o processo de estimação de parâmetros realizado com o conjunto completo de medidas experimentais da conversão de cicloexano foi possível através do uso da Equação (60), uma vez que ela fornece uma forma direta de avaliação da qualidade de ajuste de cada modelo. Todavia, uma vez que a estimação dos parâmetros presentes em modelos cinéticos é frequentemente realizada através do uso da função objetivo de mínimos quadrados, uma comparação entre o uso das funções de MQ e MQP foi realizada a fim de avaliar o impacto destas funções sobre os valores estimados para os parâmetros cinéticos da reação de desidrogenação do cicloexano. Em todos os casos discutidos a seguir, todos parâmetros foram estimados de forma simultânea através da substituição das Equações (54) e (55) nas expressões das taxas de reação mostradas na Tabela 4. A avaliação da qualidade de ajuste dos modelos, ao utilizar a função objetivo de mínimos quadrados, foi realizada através da determinação da razão entre o valor mínimo da função objetivo e a variância média das medidas experimentais, calculada pela Equação (62), uma vez que esta razão deve seguir uma distribuição  $\chi^2$ .

Os resultados obtidos para a avaliação da qualidade de ajuste em cada caso são apresentados na Tabela 18, onde é possível observar que, em ambos os casos, apenas os modelos que consideram a adsorção de benzeno sobre a superfície do catalisador, modelos 5 e 6, apresentam um ajuste adequado aos dados experimentais. É possível observar que há pouca diferença em considerar a reversibilidade da reação de desidrogenação do cicloexano neste caso, contudo, como apenas o modelo 6 apresentou um ajuste satisfatório com ambas as funções de MQ e MQP, ele foi selecionado para a realização de comparações adicionais entre estas duas abordagens.

Uma forma de avaliar se as hipóteses que fundamentam a utilização da função objetivo de mínimos quadrados são válidas é a análise dos resíduos obtidos para o modelo 6, como mostrado na Figura 20. Para um caso em que a variância das medidas experimentais pode ser considerada como sendo constante em todo espaço experimental, estes resíduos deveriam estar igualmente distribuídos ao redor de zero ao longo de toda faixa de valores preditos para a variável de resposta do sistema, neste caso, a conversão de cicloexano. Contudo, ao analisar a Figura 20, fica evidente que o aumento da conversão de cicloexano é acompanhado por um aumento da dispersão dos resíduos do modelo. O mesmo comportamento é observado quando os resíduos são plotados em função das observações experimentais da conversão, no lugar dos valores preditos pelo modelo, ou em função da temperatura de reação, como mostrado no Anexo L. Estes resultados indicam que a variância das medidas experimentais aumenta à medida que a conversão de cicloexano aumenta, significando, portanto, que a função objetivo de MQ não seria apropriada para a estimação dos parâmetros dos modelos propostos neste trabalho. Neste caso, caracterização das incertezas experimentais deve ser realizada e considerada durante o procedimento de cômputo dos valores estimados dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos presentes nos modelos, como é o caso do uso da função de mínimos quadrados ponderados.

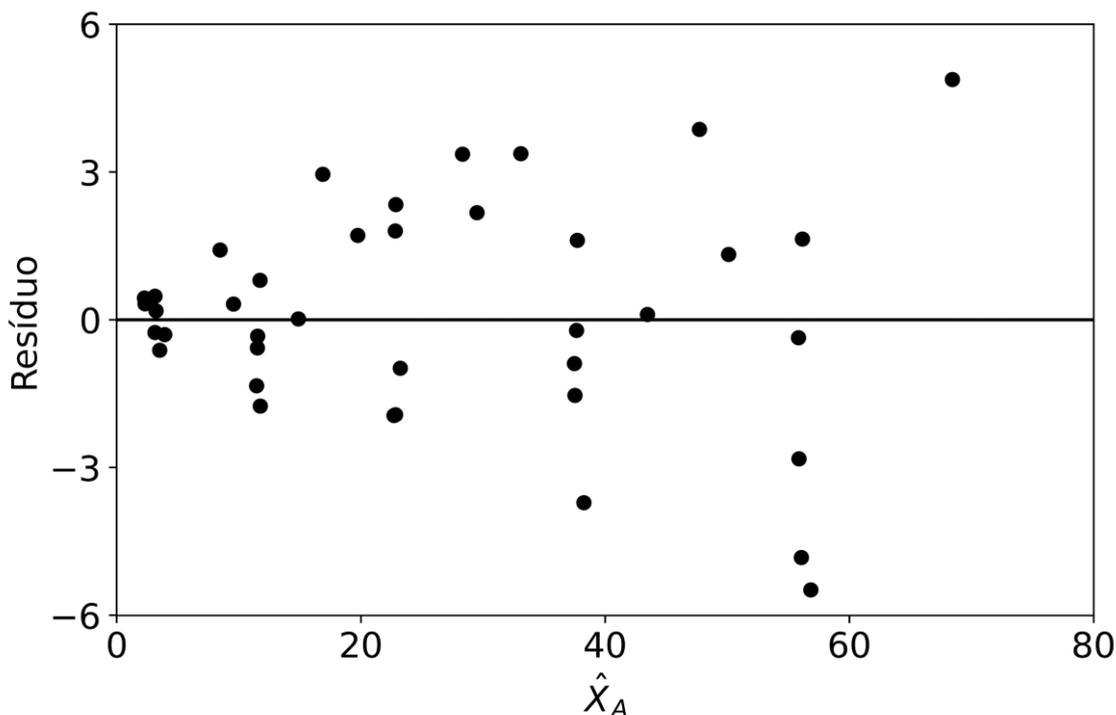


Figura 20: Resíduos obtidos com o modelo 6 ao utilizar a função objetivo de mínimos quadrados para a estimação de parâmetros.

Algumas considerações adicionais podem ser realizadas ao se avaliar os valores estimados para  $\ln(k_{ref})$ ,  $E_A$ ,  $A_{ads,B}$  e  $\Delta H_{ads,B}$ . Como mostrado na Tabela 19, maiores incertezas são obtidas para todos os parâmetros estimados através do uso da função de MQ, mesmo quando os valores estimados em si são próximos dos obtidos com o uso da função de MQP. Isso também é evidenciado ao se determinar as regiões de confiança destes parâmetros, como as mostradas na Figura 21. Analisando as regiões de confiança presentes nesta figura, é possível observar que que regiões maiores são obtidas quando a função objetivo de mínimos quadrados é utilizada, ou seja, quando as variâncias das medidas experimentais da conversão de cicloexano não são consideradas no processo de estimação de parâmetros. Dessa forma, ambas as funções objetivo levam à obtenção de parâmetros estatisticamente equivalentes, mas menores incertezas para estas estimativas são obtidas através do uso da função de MQP, uma vez que esta contabiliza as incertezas das medidas experimentais em cada condição experimental avaliada. Resultados similares são observados para as regiões de confiança dos demais parâmetros deste modelo, como mostrado no Anexo M. Como consequência, as predições do modelo obtidas com as estimativas dos parâmetros calculadas a partir da função de MQ também apresentarão maiores incertezas, devido à propagação dos erros nos parâmetros aos erros de predição.

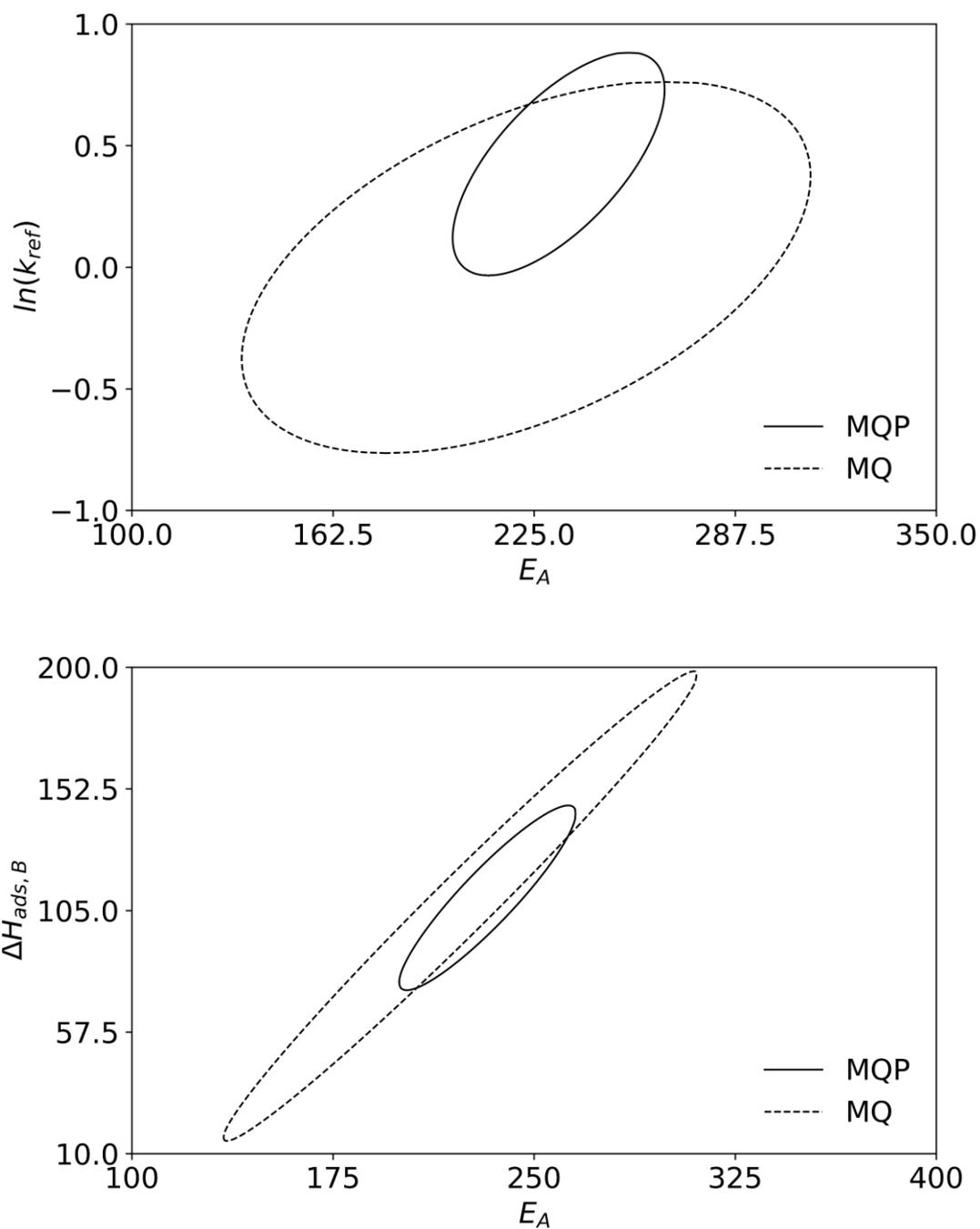


Figura 21: Regiões de confiança obtidas para estimativas paramétricas obtidas com o conjunto completo de dados e utilizando as funções objetivo de MQ e MQP.

Como demonstrado na literatura, muitas vezes as regiões de confiança obtidas para modelos não lineares em relação a seus parâmetros podem apresentar geometrias bastante distintas das obtidas através da Equação (19). Nesses casos, é interessante avaliar a região de confiança através da aplicação da razão de verossimilhança, dada pela Equação (21), que não delimita a forma geométrica da região de confiança, apesar de ser fundamentada nas mesmas

hipóteses utilizadas para a definição da Equação (19). Na Figura 22 são mostrados alguns exemplos das regiões de confiança obtidas com a Equação (21), e utilizando a função objetivo de MQP para a estimação dos parâmetros do modelo 6. É possível observar que estas regiões de confiança têm geometrias que se assemelham a regiões elípticas, porém apresentam formatos mais alongados e maior tamanho do que as mostradas na Figura 21.

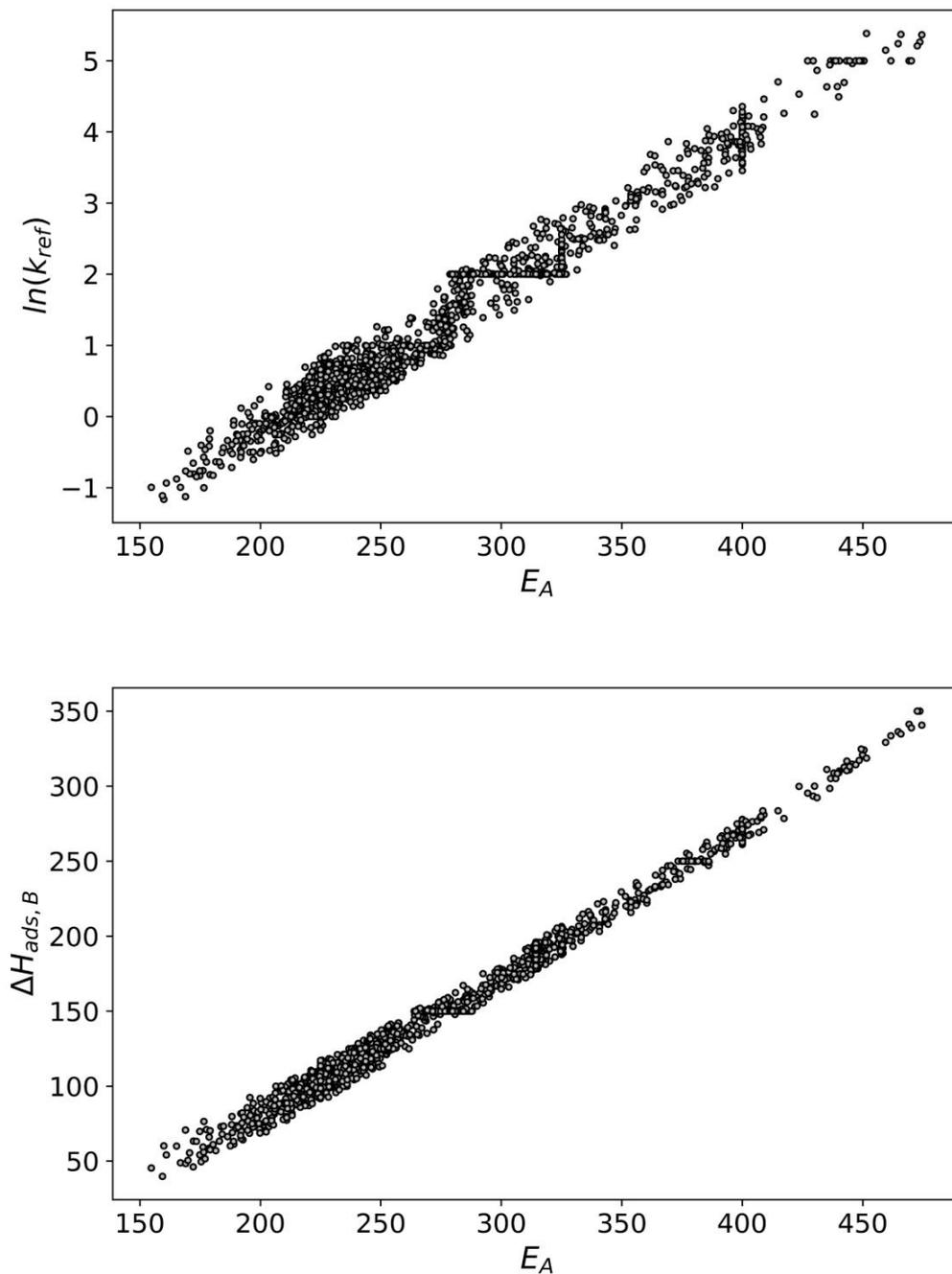


Figura 22: Regiões de verossimilhanças obtidas ao utilizar a função objetivo de MQP para a estimação de parâmetros.

Fazendo a mesma análise para os resultados obtidos através do uso da função objetivo de MQ, são obtidas as regiões de confiança apresentadas na Figura 23. Neste caso, nota-se que há uma maior diferença entre as regiões de confiança elípticas e as obtidas pela Equação (21) para o par de parâmetros  $\ln(k_{ref})-E_A$ , quando comparado aos resultados presentes na Figura 21, não havendo uma delimitação clara para a região de confiança. Ainda, é possível observar que a região de confiança obtida para o par de parâmetros  $\ln(k_{ref})-E_A$ , presente na Figura 23, são maiores do que as mostradas na Figura 22, corroborando o fato de que o uso da função objetivo de MQ levou à obtenção de maiores incertezas para as estimativas dos parâmetros cinéticos. Ao avaliar as regiões de confiança obtidas para o par de parâmetros  $\ln(k_{ref})-\Delta H_{ads,B}$ , contudo, é possível observar que geometrias similares foram obtidas com ambas as funções objetivo utilizadas, apenas apresentando diferentes tamanhos em cada caso. Em suma, os resultados apresentados nas Figura 22 e Figura 23 mostram que a consideração das incertezas experimentais durante o processo de estimação de parâmetros, possibilitada pela aplicação da Equação (61), levou à obtenção de regiões de verossimilhança ligeiramente mais próximas de uma geometria elíptica, além de resultar em estimativas paramétricas mais precisas.

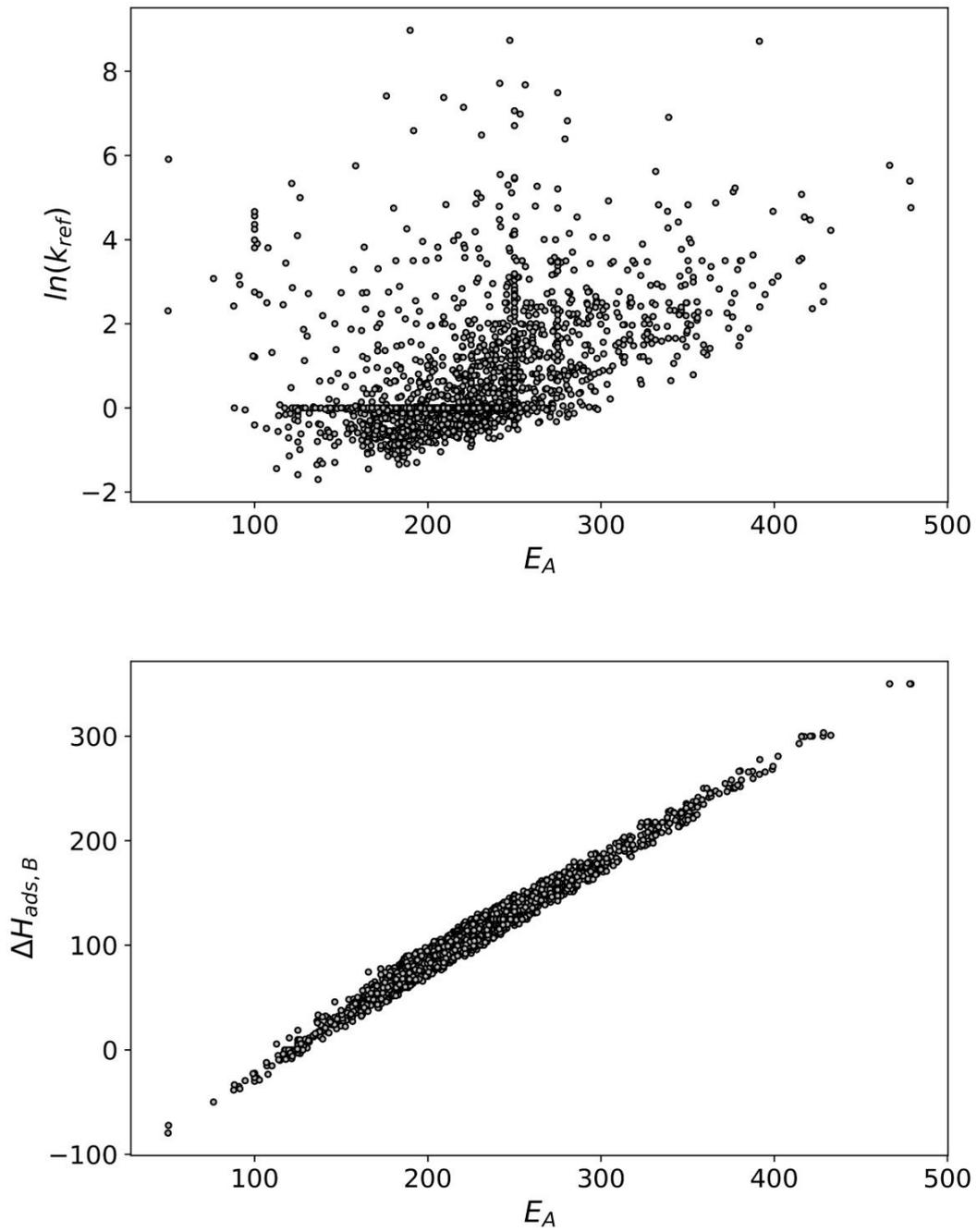


Figura 23: Regiões de verossimilhanças obtidas ao utilizar a função objetivo de MQ para a estimação de parâmetros.

## 5 CONCLUSÕES

Modelos cinéticos foram aplicados para a descrição de três conjuntos de dados experimentais coletados dos trabalhos publicados por Wu et al. (2016), Marzouk et al. (2021) e Keneni e Marchetti (2021), comparando os resultados com as superfícies de respostas geradas nos trabalhos de referência, baseadas em modelos empíricos de segunda ordem. Inicialmente, o uso do  $R^2$  e do  $R^2$  ajustado para a avaliação da qualidade de ajuste dos modelos cinéticos foi discutido, já que estes coeficientes são frequentemente aplicados em estudos cinéticos da produção de biodiesel (DHAWANE *et al.*, 2021; HARSHA HEBBAR; MATH; YATISH, 2018; PAVLOVIĆ *et al.*, 2020; TASIĆ *et al.*, 2015; WU; ZHU; ZHANG, 2017). Apesar de úteis para uma avaliação inicial do ajuste dos modelos, essas não são métricas válidas para modelos não lineares, já que as hipóteses fundamentais que suportam suas definições podem não ser válidas nesses casos. Uma forma alternativa para a comparação entre os modelos foi usada, baseada em testes  $F$  para verificar se as estimativas das variâncias de predição de cada par de modelos eram estatisticamente equivalentes entre si.

No primeiro exemplo, foi possível observar que os modelos cinéticos em que a adsorção de ácido oleico foi considerada apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais, resultando em superfícies de resposta que apresentam um aumento contínuo da conversão com o aumento do tempo de reação, razão molar entre o álcool e ácido oleico e concentração de catalisador. Resultados similares foram encontrados no segundo exemplo, mas, nesse caso, também foi possível avaliar o efeito da temperatura de reação, mostrando uma redução na conversão para temperaturas suficientemente elevadas. Esta última situação também foi verificada no terceiro exemplo, onde os modelos cinéticos apresentaram melhor ajuste ao assumir a existência de um excesso de álcool do meio reacional. Como discutido, essa redução na conversão para temperaturas elevadas pode ser um resultado da estrutura matemática dos modelos, devido à presença de parâmetros de equilíbrio e adsorção como função da temperatura.

Os exemplos mostram que, mesmo apresentando bons ajustes aos dados experimentais, modelos empíricos de segunda ordem devem ser utilizados com precaução quando se deseja realizar discussões referentes às razões fenomenológicas por trás da variação da conversão da matéria prima ou rendimento de biodiesel como função das variáveis operacionais do processo. Como uma alternativa, teorias bem difundidas sobre cinética reacional podem ser aplicadas para a descrição matemática da produção de biodiesel, resultando em modelos que podem apresentar ajustes equivalentes ou superiores aos obtidos com modelos empíricos. Ao utilizar

métodos de planejamento de experimentos de forma sequencial para a discriminação entre modelos ou estimação de parâmetros precisos, a identificação do modelo cinético mais adequado e a precisão das estimativas obtidas para os parâmetros devem ser aperfeiçoadas, permitindo uma descrição mais rigorosa do processo. Portanto, modelos cinéticos devem ser considerados para estudos futuros referentes à otimização da produção de biodiesel, já que estes modelos fornecem mais detalhes sobre o comportamento do sistema com base em aspectos fenomenológicos da mesma.

Tendo avaliado como o uso de modelos cinéticos é preferível no lugar de modelos empíricos, como os usados na metodologia de superfícies de respostas, neste trabalho também foram levantadas considerações a respeito da metodologia empregada para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação. Para isso, foram utilizados dados experimentais referentes à reação de desidrogenação do cicloexano, formando benzeno e  $H_2$ , a partir dos quais os parâmetros de diferentes modelos cinéticos foram determinados através de diferentes metodologias comumente encontradas na literatura, as quais foram comparadas à metodologia proposta neste trabalho, que consiste em utilizar de um modelo para a avaliação das incertezas das medidas experimentais em cada condição experimental utilizada.

Um dos métodos avaliados neste trabalho foi a determinação dos parâmetros da equação de Arrhenius através do ajuste desta equação a estimativas da constante cinética,  $k'$ , obtidas em diferentes temperaturas de reação. Os resultados mostraram que através desta abordagem clássica, estimativas estatisticamente significativas de  $k'$  foram obtidas somente para os modelos pseudo-homogêneos, apesar destes modelos não apresentarem um ajuste adequado aos dados experimentais. Além disso, para modelos mais complexos, como os modelos que consideram a adsorção de benzeno na taxa de reação, são obtidas estimativas para  $k'$  que contrariam a tendência fisicamente plausível para este parâmetro à medida que a temperatura de reação aumenta, inviabilizando o uso destas estimativas para a determinação da equação de Arrhenius. Por fim, a comparação entre esta metodologia e a proposta neste trabalho mostrou que esta última levou a estimativas com menores incertezas e correlações.

Uma investigação da existência de um efeito de compensação cinético também foi realizada neste trabalho, alcançada através da divisão do conjunto original de dados em subconjuntos definidos a partir da massa de catalisador e pressão parcial de cicloexano na entrada do reator utilizados em cada experimento, fornecendo assim estimativas diferentes para os parâmetros da equação de Arrhenius. Quando a equação de Arrhenius é utilizada de forma a se obter estimativas de  $\ln(k_0)$  e  $E_A$ , é possível notar uma clara relação linear entre as estimativas

destes parâmetros obtidas com cada subconjunto dos dados experimentais. Contudo, se as incertezas experimentais são consideradas durante o processo de estimação de parâmetros e se a equação de Arrhenius é avaliada em sua forma reparametrizada, a fim de reduzir a correlação entre as estimativas paramétricas, foi observado que essa relação linear deixa de ser observada, sendo evidência para a existência de um efeito de compensação cinético aparente entre os parâmetros da equação de Arrhenius. Além disso, os resultados mostram que, na realidade, as estimativas obtidas para estes parâmetros são estatisticamente equivalentes entre si, indicando que o efeito de compensação aparente decorre de flutuações aleatórias dos valores estimados devido às elevadas incertezas e correlação destes. Quando todos os parâmetros são estimados a partir do conjunto completo de dados experimentais, um único valor estimado é obtido para cada parâmetro do modelo, com menores incertezas e correlações entre eles. Este último resultado mostra que a existência de um efeito de compensação só deve ser considerada quando for possível identificar claramente uma série de reações homólogas e após a realização de uma avaliação estatística rigorosa dos valores estimados dos parâmetros dos modelos utilizados.

Considerações adicionais foram obtidas ao se comparar o uso do método diferencial com o uso do método integral para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de desidrogenação do cicloexano. Em ambos os casos, todos os parâmetros foram estimados de forma simultânea e fazendo o uso do conjunto completo de dados experimentais, uma vez que os resultados anteriores mostraram que este procedimento leva a estimativas com menores incertezas e correlações. Os resultados obtidos com o método diferencial mostram que, através desta metodologia, nenhum dos modelos cinéticos propostos foi capaz de se ajustar adequadamente aos dados experimentais disponíveis da taxa de reação. Para o método integral, por outro lado, somente apresentou um ajuste adequado aos dados experimentais o modelo em que a reversibilidade da reação e a adsorção de benzeno são contabilizados. Foi possível observar que os valores estimados para os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação, quando determinados pelo método diferencial, apresentaram incertezas e correlações consideravelmente maiores, resultando em um valor estimado para a entalpia de adsorção de benzeno estatisticamente equivalente a zero, o que não ocorre para o método integral. Por fim, os resultados obtidos através do método integral mostram claramente que a variância das medidas experimentais da conversão de cicloexano não é constante no espaço experimental avaliado, aumentando à medida que a conversão aumenta. Dessa forma, fica evidente a necessidade da caracterização das incertezas experimentais para cada condição experimental avaliada, o que foi possibilitado pela utilização da expressão desenvolvida por Alberton et al.

(2009) para o cômputo da variância das medidas experimentais como função da conversão de cicloexano.

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- A generalização do método empregado para o cálculo da variância das medidas experimentais, uma vez que o modelo usado aqui assume uma cinética de primeira ordem.
- A incorporação de tal modelo em técnicas de planejamento sequencial de experimentos, tanto para a finalidade de obtenção de parâmetros mais precisos, quando para a discriminação entre modelos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASZAADEH, A. *et al.* Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 63, p. 138–148, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>.

ALBERTON, A. L. *et al.* Design of experiments for discrimination of rival models based on the expected number of eliminated models. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 75, p. 120–131, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925091200173X>.

ALBERTON, A. L. *et al.* Experimental errors in kinetic tests and its influence on the precision of estimated parameters. Part I—Analysis of first-order reactions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 155, n. 3, p. 816–823, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709005865>.

AL-SAKKARI, E. G. *et al.* Kinetic study of soybean oil methanolysis using cement kiln dust as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 206, p. 146–157, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.008>.

ALSHAEER, H. A. Y. *et al.* Optimisation of compressive strength of foamed concrete with a novel *Aspergillus iizukae* EAN605 fungus. **Case Studies in Construction Materials**, [s. l.], v. 19, p. e02400, 2023.

ARANSIOLA, E. F. *et al.* A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 61, p. 276–297, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>.

ARRHENIUS, S. Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, [s. l.], v. 4U, n. 1, p. 96–116, 1889a.

ARRHENIUS, S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, [s. l.], v. 4U, n. 1, p. 226–248, 1889b.

ATKINS, P.; DE PAULA, J.; KEELER, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 11th. ed. Oxford: Oxford University Press, 2018.

ATKINSON, A. C.; BOGACKA, B.; BOGACKI, M. B. D- and T-optimum designs for the kinetics of a reversible chemical reaction. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s. l.], v. 43, n. 1–2, p. 185–198, 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016974399800046X>.

ATKINSON, A. C.; DONEV, A. N.; TOBIAS, R. D. **Optimum Experimental Designs, with SAS**. Second Edied. Oxford: Oxford University Press, 2007.

AVHAD, M. R. *et al.* Enhancing Biodiesel Production Using Green Glycerol-Enriched Calcium Oxide Catalyst: An Optimization Study. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 148, n. 4, p. 1169–1180, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-018-2312-9>.

AVHAD, M. R. *et al.* Modeling chemical kinetics of avocado oil ethanolysis catalyzed by solid glycerol-enriched calcium oxide. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 126, p.

1168–1177, 2016. Disponível em:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890416306380>.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review. **Catalysis Reviews**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 157–208, 2016. Disponível em:  
<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01614940.2015.1103594>.

BARBOSA-COUTINHO, E. *et al.* **Resultados não publicados**. [S. l.]: NUCAT/UFRJ, 2007.

BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation**. 1st. ed. New York: Academic Press, 1974.

BARON, P. **Reaction Rate Theory and Rare Events Simulation**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 2017.

BARRIE, P. J. The mathematical origins of the kinetic compensation effect: 1. the effect of random experimental errors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 318–326, 2012a.

BARRIE, P. J. The mathematical origins of the kinetic compensation effect: 2. the effect of systematic errors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 327–336, 2012b.

BATES, D. M.; WATTS, D. G. **Nonlinear Regression Analysis and its Applications**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1988.

BECK, J. V.; ARNOLD, K. J. **Parameter Estimation in Engineering and Science**. [S. l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1977.

BIRLA, A. *et al.* Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 106, p. 95–100, 2012. Disponível em: Acesso em: 7 nov. 2021.

BLIGAARD, T. *et al.* On the Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 107, n. 35, p. 9325–9331, 2003.

BOND, G. C. *et al.* Compensation Phenomena in Heterogeneous Catalysis: General Principles and a Possible Explanation. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 323–383, 2000. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/CR-100100264>.

BOUDART, M. **Kinetics of Chemical Processes**. [S. l.]: Butterworth-Heinemann, 1991.

BOUYAKHSASS, R. *et al.* Applicability of central composite design and response surface methodology for optimizing treatment of landfill leachate using coagulation-flocculation. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 197, p. 669–684, 2023.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. **Technometrics**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 455–475, 1960.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007-. ISSN 0162-1459.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters. Design, Innovation, and Discovery**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

BRATLIE, K. M. *et al.* Compensation Effect of Benzene Hydrogenation on Pt(111) and Pt(100) Analyzed by the Selective Energy Transfer Model. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 121, n. 3–4, p. 173–178, 2008. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-007-9372-6>.

BRINDLE, J.; NIGRA, M. M. Compensation Effect Exhibited by Gold Bimetallic Nanoparticles during CO Oxidation. **ACS Omega**, [s. l.], v. 6, n. 37, p. 24269–24279, 2021.

BUZZI-FERRARIS, G. Planning of experiments and kinetic analysis. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 52, n. 2–3, p. 125–132, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092058619900070X>.

BUZZI-FERRARIS, G.; FORZATTI, P. A new sequential experimental design procedure for discriminating among rival models. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 38, n. 2, p. 225–232, 1983. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250983850040>.

CHAKRABORTY, R.; BEPARI, S.; BANERJEE, A. Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 165, n. 3, p. 798–805, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710009393>.

CHENG, X. *et al.* Kinetics for glucose conversion to levulinic acid over solid acid catalyst in  $\gamma$ -valerolactone solution. **Biochemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 180, p. 108360, 2022.

CHOI, C. *et al.* Determination of Kinetic Parameters for CO<sub>2</sub> Methanation (Sabatier Reaction) over Ni/ZrO<sub>2</sub> at a Stoichiometric Feed-Gas Composition under Elevated Pressure. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 35, n. 24, p. 20216–20223, 2021.

CHUA, S. Y. *et al.* Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 81, p. 41–60, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.022>.

CONSTABLE, F. H. The mechanism of catalytic decomposition. **Proceedings of the Royal Society of London**, [s. l.], v. A108, p. 355–378, 1925. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1925.0081>.

CREMER, E. The Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis. *Em: ADVANCES IN CATALYSIS*. [S. l.]: Academic Press, 1955. v. 7, p. 75–91.

DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering**. [S. l.: s. n.], 2013.

DE OLIVEIRA ROCHA, K.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. Effect of Au doping of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used in steam reforming of methane: Mechanism, apparent activation energy, and compensation effect. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 207, p. 844–852, 2019.

DHAWAN, M. S.; BARTON, S. C.; YADAV, G. D. Interesterification of triglycerides with methyl acetate for the co-production biodiesel and triacetin using hydrotalcite as a heterogenous base catalyst. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 375, p. 101–111, 2021. Disponível em: Acesso em: 21 nov. 2021.

DHAWANE, S. H. *et al.* Comprehensive elucidation of the apparent kinetics and mass transfer resistances for biodiesel production via in-house developed carbonaceous catalyst. **Chemical**

**Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 165, p. 192–206, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.11.003>.

DHAWANE, S. H.; AL-SAKKARI, E. G.; HALDER, G. Kinetic Modelling of Heterogeneous Methanolysis Catalysed by Iron Induced on Microporous Carbon Supported Catalyst. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 149, n. 12, p. 3508–3524, 2019. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-019-02905-5>.

DIAS, J. M. *et al.* Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. **Fuel**, [s. l.], v. 94, p. 418–425, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.069>.

DOSSIN, T. F.; MARIN, G. B. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. [s. l.], v. 61, p. 35–45, 2006.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied Regression Analysis**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N. **Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers**. [S. l.]: CRC Press, 2000.

ESHRAHGI, A.; MIRZAEI, A. A.; ATASHI, H. Kinetics of the Fischer–Tropsch reaction in fixed-bed reactor over a nano-structured Fe–Co–Ce catalyst supported with SiO<sub>2</sub>. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 26, p. 940–947, 2015.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5ed. ed. New York: Prentice Hall, 2016.

FOROUTAN, R. *et al.* Biodiesel production from edible oils using algal biochar/CaO/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a heterogeneous and recyclable catalyst. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 168, p. 1207–1216, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.094>.

FROMENT, G. F. Modeling of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 212, n. 1–2, p. 117–128, 2001.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B.; DE WILDE, J. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

GALWEY, A. K. Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis. *Em*: ELEY, D. D.; PINES, H.; WEISZ, P. B. (org.). **Advances in Catalysis**. [S. l.]: Academic Press, 1977. v. 26, p. 247–322. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360056408600723>.

GUPTA, A. R.; YADAV, S. v.; RATHOD, V. K. Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound. **Fuel**, [s. l.], v. 158, p. 800–806, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.064>.

HARSHA HEBBAR, H. R.; MATH, M. C.; YATISH, K. v. Optimization and kinetic study of CaO nano-particles catalyzed biodiesel production from Bombax ceiba oil. **Energy**, [s. l.], v. 143, p. 25–34, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.118>.

HIMMELBLAU, D. M. **Process Analysis by Statistical Methods**. 1st. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1970.

HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M. **Chemical Process Principles**. 1st. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1947. v. III

HSIEH, L.-S.; KUMAR, U.; WU, J. C. S. Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell–core structural  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$  catalyst. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 158, n. 2, p. 250–256, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471000046X>.

HU, N. *et al.* Near-room temperature transesterification over bifunctional  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Bs/SBA-15 catalyst for biodiesel production. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 170, p. 1–11, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.118>.

KENENI, Y. G.; BAHIRU, L. A.; MARCHETTI, J. M. Effects of Different Extraction Solvents on Oil Extracted from *Jatropha* Seeds and the Potential of Seed Residues as a Heat Provider. **BioEnergy Research**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 1207–1222, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s12155-020-10217-5>.

KENENI, Y. G.; MARCHETTI, J. M. Butanolysis of *Jatropha* oil using glycerol enriched non-calcined calcium oxide: Optimization of the process. **Fuel**, [s. l.], v. 289, n. October 2020, p. 119908, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119908>.

KETZER, F.; DE CASTILHOS, F. An assessment on kinetic modeling of esterification reaction from oleic acid and methyl acetate over USY zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 314, p. 110890, 2021.

KHUENPETCH, A. *et al.* Development of a kinetic model for  $\text{CO}_2$  methanation over a commercial  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  catalyst in a differential reactor. **Energy Reports**, [s. l.], v. 8, p. 224–233, 2022.

KIRUBAKARAN, M.; ARUL MOZHI SELVAN, V. Experimental investigation on the effects of micro eggshell and nano-eggshell catalysts on biodiesel optimization from waste chicken fat. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 14, n. February, p. 100658, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100658>.

KLICKA, R.; KUBÁČEK, L. Statistical properties of linearization of the Arrhenius equation via the logarithmic transformation. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 69–75, 1997. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016974399700049X>.

KOKES, R. J.; DORFMAN, M. K.; MATHIA, T. Chemical equilibrium: The hydrogenation of benzene. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 91, 1962.

KOSTIĆ, M. D. *et al.* Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar. **Fuel**, [s. l.], v. 163, p. 304–313, 2016.

KOUZU, M. *et al.* Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 21, n. 4, p. 488–494, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883110000749>.

KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by  $\text{CaO}$ : A review. **Fuel**, [s. l.], v. 93, p. 1–12, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.015>.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 80, n. 21, p. 2335–2341, 1976a.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 80, n. 21, p. 2341–2351, 1976b.

KURHADE, A.; DALAI, A. K. Kinetic modeling, mechanistic, and thermodynamic studies of HPW-MAS-9 catalysed transesterification reaction for biodiesel synthesis. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 196, n. May, p. 106164, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106164>.

LATCHUGATA, C. S. *et al.* Kinetics and optimization studies using Response Surface Methodology in biodiesel production using heterogeneous catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 135, p. 129–139, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.05.022>.

LEE, A. F. *et al.* Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chem. Soc. Rev.**, [s. l.], v. 43, n. 22, p. 7887–7916, 2014. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CS00189C>.

LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 242, p. 3–18, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.072>.

LI, M.; CHEN, D.; ZHU, X. Preparation of solid acid catalyst from rice husk char and its catalytic performance in esterification. **Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 34, n. 9, p. 1674–1682, 2013.

LIAO, C. C.; CHUNG, T. W. Optimization of process conditions using response surface methodology for the microwave-assisted transesterification of Jatropha oil with KOH impregnated CaO as catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 91, n. 12, p. 2457–2464, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.04.009>.

LIU, L.; GUO, Q.-X. Isokinetic Relationship, Isoequilibrium Relationship, and Enthalpy–Entropy Compensation. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 101, n. 3, p. 673–696, 2001. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr990416z>.

LUKIĆ, I. *et al.* Kinetics of sunflower and used vegetable oil methanolysis catalyzed by CaO·ZnO. **Fuel**, [s. l.], v. 113, p. 367–378, 2013.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852499000255>.

MA, Y.; LIU, Y. Biodiesel Production: Status and Perspectives. *Em: BIOFUELS: ALTERNATIVE FEEDSTOCKS AND CONVERSION PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF LIQUID AND GASEOUS BIOFUELS*. 2. ed. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 503–522. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012816856100021X>.

MAHDAVI, V.; MONAJEMI, A. Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid base catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 45, n. 5, p. 2286–2292, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.04.020>.

MANOJKUMAR, N.; MUTHUKUMARAN, C.; SHARMILA, G. A comprehensive review on the application of response surface methodology for optimization of biodiesel production using different oil sources. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 198–208, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1018363920303123>.

MANSIR, N. *et al.* Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 141, p. 171–182, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>.

MARES, E. K. L. *et al.* Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process. **Fuel**, [s. l.], v. 299, n. December 2020, 2021.

MARINKOVIĆ, D. M. *et al.* Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 56, p. 1387–1408, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115013908>.

MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 151, p. 139–147, 2016. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382016302302>.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1984-6835.20130007>.

MILADINOVIĆ, M. R. *et al.* A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 92, n. 9, p. 1740–1752, 2014.

MILADINOVIC, M. *et al.* Further study on kinetic modeling of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium-based catalysts. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 137–144, 2016. Disponível em: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1451-93721500027M>.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 7. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2018.

MOSTAFA MARZOUK, N. *et al.* Process optimization of biodiesel production via esterification of oleic acid using sulfonated hierarchical mesoporous ZSM-5 as an efficient heterogeneous catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 105035, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105035>.

NCBI. **PubChem Compound Summary for CID 263, 1-Butanol**. [S. l.], 2021a. Disponível em: National Center for Biotechnology Information. .

NCBI. **PubChem Compound Summary for CID 702, Ethanol**. [S. l.], 2021b. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>. Acesso em: 8 set. 2021.

NCBI. **PubChem Compound Summary for CID 887, Methanol**. [S. l.], 2021c. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methanol>. Acesso em: 7 set. 2021.

NCBI. **PubChem Compound Summary for CID 445639, Oleic acid**. [S. l.], 2021d. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oleic-acid>. Acesso em: 8 set. 2021.

NORONHA, F. B. *et al.* **ESTIMA: Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos**. Rio de Janeiro: [s. n.], 1993.

PACHECO, H. *et al.* A family of kinetic distributions for interpretation of experimental fluctuations in kinetic problems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 332, p. 303–311, 2018.

PASUPULETY, N. *et al.* Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 452, p. 189–202, 2013. Disponível em: Acesso em: 7 nov. 2021.

PAVLOVIĆ, S. M. *et al.* A CaO/zeolite-based catalyst obtained from waste chicken eggshell and coal fly ash for biodiesel production. **Fuel**, [s. l.], v. 267, n. January, p. 117171, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117171>.

PEREIRA, J. A. M. *et al.* The kinetics of gibbsite dissolution in NaOH. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 96, n. 1–2, p. 6–13, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X08002442>.

PETZOLD, L. R. **DASSL Code (Differential Algebraic System Solver)**. Livermore, CA, USA: Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, 1989.

PINTO, J. C. *et al.* Critical Analysis of Kinetic Modeling Procedures. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 1, 2011. Disponível em: Acesso em: 19 jul. 2022.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2001.

QU, T. *et al.* Preparation of calcium modified Zn-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterogeneous catalyst for biodiesel production through transesterification of palm oil with methanol optimized by response surface methodology. **Fuel**, [s. l.], v. 284, n. February 2020, 2021.

RAHEEM, I. *et al.* A review on influence of reactor technologies and kinetic studies for biodiesel application. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 91, p. 54–68, 2020.

RAWLINGS, J. B.; EKERDT, J. G. **Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals**. 1st. ed. [S. l.]: Nob Hill Publishing, 2002.

REHMAN, A. *et al.* Kinetic study for styrene carbonate synthesis via CO<sub>2</sub> cycloaddition to styrene oxide using silica-supported pyrrolidinopyridinium iodide catalyst. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], v. 43, p. 101379, 2021.

ROOT, T. W.; HILL, C. G. **Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2014.

ROY, T.; SAHANI, S.; CHANDRA SHARMA, Y. Study on kinetics-thermodynamics and environmental parameter of biodiesel production from waste cooking oil and castor oil using potassium modified ceria oxide catalyst. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 247, p. 119166, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619340363>.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química**. 3. ed. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2017.

SCHWAAB, M. *et al.* Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 63, n. 6, p. 1542–1552, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250907008755>.

SCHWAAB, M.; ALBERTON, A. L.; PINTO, J. C. **ESTIMA&PLANEJA: Pacote computacional para estimação de parâmetros e de planejamento de experimentos**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2010.

SCHWAAB, M.; LEMOS, L. P.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 63, n. 11, p. 2895–2906, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250908001371>.

SCHWAAB, M.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Sequential experimental design for model discrimination: Taking into account the posterior covariance matrix of differences between model predictions. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 63, n. 9, p. 2408–2419, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250908000584>.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. Rio de Janeiro: e-Papers, 2007a.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais II. Planejamento de Experimentos**. Rio de Janeiro: e-Papers, 2011.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 62, n. 10, p. 2750–2764, 2007b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250907001777>.

SHARKER, T. *et al.* Optimisation of electrochemical deposition of calcareous material during cathodic protection by implementing response surface methodology (RSM). **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 444, p. 141960, 2023.

SINGH, D. *et al.* A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, [s. l.], v. 262, n. November 2019, p. 116553, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 200–216, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032109001695>.

SPIESS, A.-N.; NEUMEYER, N. An evaluation of R<sup>2</sup> as an inadequate measure for nonlinear models in pharmacological and biochemical research: a Monte Carlo approach. **BMC Pharmacology**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 6, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1186/1471-2210-10-6>.

SULAIMAN, N. F. *et al.* Physicochemical characteristics of Cu/Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its mechanistic study in transesterification for biodiesel production. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 156, p. 142–157, 2020.

TAIRA, K.; MCINNES, D.; ZHANG, L. How many data points and how large an R-squared value is essential for Arrhenius plots?. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 419, p. 26–36, 2023.

TASIĆ, M. B. *et al.* Kinetic Modeling of Sunflower Oil Methanolysis Catalyzed by Calcium-Based Catalysts. **Chemical Engineering and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 1550–1556, 2015.

TAVIZÓN-POZOS, J. A. *et al.* State of art of alkaline earth metal oxides catalysts used in the transesterification of oils for biodiesel production. **Energies**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 1–24, 2021.

VAN DE STEENE, E.; DE CLERCQ, J.; THYBAUT, J. W. Adsorption and reaction in the transesterification of ethyl acetate with methanol on Lewatit K1221. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 359, p. 57–68, 2012. Disponível em: Acesso em: 9 nov. 2021.

VELJKOVIĆ, V. B. *et al.* Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. **Fuel**, [s. l.], v. 88, n. 9, p. 1554–1562, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236109000738>.

VUJICIC, D. *et al.* Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**, [s. l.], v. 89, n. 8, p. 2054–2061, 2010. Disponível em: Acesso em: 8 nov. 2021.

WEI, W. *et al.* Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 88, p. 1167–1178, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.061>.

WOJCIECHOWSKI, B.; RICE, N. **Experimental Methods in Kinetic Studies**. 1st. ed. [S. l.]: Elsevier Science, 2003.

WONG, K. Y. *et al.* Biodiesel process intensification through catalytic enhancement and emerging reactor designs: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 116, n. March, p. 109399, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032119306070>.

WU, Z. *et al.* Magnetic Material Grafted Poly(phosphotungstate-based acidic ionic liquid) As Efficient and Recyclable Catalyst for Esterification of Oleic Acid. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 7, p. 1833–1842, 2016.

WU, W.; ZHU, M.; ZHANG, D. An experimental and kinetic study of canola oil transesterification catalyzed by mesoporous alumina supported potassium. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 530, p. 166–173, 2017.

YAHYA, N. Y. *et al.* Transesterification of used cooking oil (UCO) catalyzed by mesoporous calcium titanate: Kinetic and thermodynamic studies. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 164, n. December 2017, p. 210–218, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890418302267>.

YELON, A.; MOVAGHAR, B.; CRANDALL, R. S. Multi-excitation entropy: its role in thermodynamics and kinetics. **Reports on Progress in Physics**, [s. l.], v. 69, n. 4, p. 1145–1194, 2006.

YELON, A.; SACHER, E.; LINERT, W. Comment on “The mathematical origins of the kinetic compensation effect” Parts 1 and 2 by P. J. Barrie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 318 and 327. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 14, n. 22, p. 8232, 2012.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 91, n. 2, p. 243–248, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.004>.

ZHU, Z. *et al.* Soybean biodiesel production using synergistic CaO/Ag nano catalyst: Process optimization, kinetic study, and economic evaluation. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 166, n. 666, p. 113479, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113479>.

## ANEXO A

Os dados experimentais disponíveis nos trabalhos desenvolvidos por Wu et al. (2016) e Marzouk et al. (2021) são apresentados na Tabela 20 e Tabela 21, respectivamente. No primeiro caso, os autores realizaram experimentos com base em um plano experimental de Box-Behnken, utilizando uma temperatura de reação de 90°C e 20 mmol de ácido oleico em todos os casos. A concentração de catalisador foi determinada em relação à massa de ácido oleico e o intervalo de confiança para o valor medido da conversão de ácido oleico ( $X_A$ ) foi calculado utilizando os erros fornecidos pelos autores em seu trabalho original. As variâncias amostrais,  $s^2$ , por sua vez, foram determinadas com base nos valores de desvio padrão fornecidos no artigo. Para determinar se estas variâncias podem ser consideradas iguais entre si, um teste  $F$  pode ser realizado para as razões entre as variâncias de cada condição experimental, apresentando limites inferior e superior iguais a 0.03 e 39, respectivamente, de forma que não possa ser descartada a hipótese de que todas as variâncias sejam iguais. Detalhes referentes ao procedimento experimental podem ser encontrados no artigo original publicado por Wu et al. (2016).

Tabela 20: Dados experimentais disponíveis no trabalho desenvolvido por Wu et al. (2016).

Experimento	$t$ (h)	$\Theta_B$ (mol/mol)	$C_{cat}$ (wt.%)	$X_A$ (%)	$X_{Amin}$	$X_{Amax}$	$s^2$
1	2	6	10	53.9	53.3	54.5	0.25
2	6	6	10	70.6	69.3	71.9	1.44
3	4	10	10	87.0	86.5	87.5	0.16
4	2	14	10	68.9	68.0	69.8	0.64
5	4	10	10	87.4	86.5	88.3	0.64
6	6	14	10	87.3	86.7	87.9	0.25
7	2	10	5	56.6	55.1	58.1	1.96
8	6	10	5	68.8	68.0	69.6	0.49
9	4	10	10	87.9	87.4	88.4	0.25
10	2	10	15	61.2	59.8	62.6	1.44
11	6	10	15	87.1	86.5	87.7	0.36
12	4	6	5	58.5	57.4	59.6	1.00
13	4	10	10	87.1	86.3	87.9	0.49
14	4	14	5	78.8	77.9	79.7	0.64
15	4	6	15	70.6	69.6	71.6	1.00
16	4	14	15	86.4	85.8	87.0	0.36
17	4	10	10	86.9	86.3	87.5	0.36

No caso do trabalho desenvolvido por Marzouk et al. (2021), os dados experimentais foram coletados seguindo um plano composto central, avaliando o efeito da temperatura de

reação, tempo de reação, razão molar entre o álcool e ácido oleico e concentração de catalisador. Nesse caso, todos experimentos foram realizados utilizando 5 g de ácido oleico.

Tabela 21: Dados experimentais disponíveis no trabalho desenvolvido por Marzouk et al. (2021).

Experimento	$T$ (°C)	$t$ (h)	$\Theta_B$ (mol/mol)	$C_{cat}$ (wt.%)	$X_A$ (%)
1	80.00	6.50	11.50	6.00	84.59
2	120.00	10.00	3.00	10.00	71.90
3	80.00	6.50	20.00	6.00	97.20
4	80.00	6.50	11.50	2.00	61.33
5	40.00	3.00	20.00	2.00	20.30
6	120.00	3.00	3.00	10.00	54.10
7	80.00	3.00	11.50	6.00	68.17
8	120.00	6.50	11.50	6.00	58.35
9	80.00	6.50	11.50	6.00	83.47
10	40.00	10.00	3.00	2.00	21.90
11	80.00	10.00	11.50	6.00	100.00
12	40.00	10.00	20.00	2.00	40.60
13	40.00	3.00	20.00	10.00	38.64
14	40.00	3.00	3.00	2.00	8.60
15	120.00	3.00	20.00	2.00	47.59
16	120.00	10.00	20.00	2.00	69.89
17	120.00	3.00	20.00	10.00	92.70
18	120.00	10.00	20.00	10.00	99.66
19	80.00	6.50	11.50	6.00	84.70
20	120.00	10.00	3.00	2.00	47.40
21	40.00	10.00	20.00	10.00	52.25
22	80.00	6.50	11.50	6.00	83.47
23	40.00	6.50	11.50	6.00	38.40
24	80.00	6.50	3.00	6.00	62.80
25	120.00	3.00	3.00	2.00	25.90
26	80.00	6.50	11.50	10.00	99.85
27	40.00	3.00	3.00	10.00	44.30
28	40.00	10.00	3.00	10.00	47.98

No caso do trabalho desenvolvido por Keneni e Marchetti (2021), os dados são divididos em dois subconjuntos. O primeiro consiste de experimentos cinéticos realizados com uma temperatura de 80°C, razão molar entre álcool e óleo igual a 9 e 12,075 g de catalisador, como mostrado na Tabela 22. É importante mencionar que estes resultados foram apresentados graficamente no trabalho original, de forma que os valores apresentados na Tabela 22 sejam uma aproximação das medidas experimentais reais.

Tabela 22: Dados experimentais da cinética reacional disponíveis no trabalho desenvolvido por Keneni e Marchetti (2021).

$T$ (°C)	$t$ (min)	$\Theta_B$ (mol/mol)	$m_{cat}$ (g)	$X_A$ (%)
80.00	10	9.00	12.075	10.9
80.00	20	9.00	12.075	15.9
80.00	30	9.00	12.075	24.8
80.00	60	9.00	12.075	58.7
80.00	90	9.00	12.075	89.5
80.00	120	9.00	12.075	96.3
80.00	180	9.00	12.075	99.1
80.00	210	9.00	12.075	99.7

O segundo conjunto de dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021) consiste de uma série de experimentos baseados em um plano composto central, avaliando o efeito da temperatura de reação, tempo de reação, razão molar entre o álcool e óleo e concentração de catalisador sobre a conversão de óleo, conforme apresentado na Tabela 23. Em todos experimentos (Tabela 22 e Tabela 23), 70 g de óleo foram utilizados. A massa de catalisador foi determinada pela massa de CaO e glicerol adicionadas ao reator para a síntese de um complexo destas duas substâncias que atuou como catalisador da reação. Detalhes referentes ao procedimento experimental para a transesterificação e para a síntese do catalisador utilizado são encontrados na literatura (AVHAD *et al.*, 2016, 2018; KENENI; MARCHETTI, 2021; KOUZU *et al.*, 2010).

Tabela 23: Dados experimentais baseados em um plano composto central disponíveis no trabalho desenvolvido por Keneni e Marchetti (2021).

Experimento	$T$ (°C)	$t$ (min)	$\Theta_B$ (mol/mol)	$m_{cat}$ (g)	$X_A$ (%)
1	90.00	90	12.00	12.075	89.70
2	90.00	90	6.00	12.075	96.39
3	70.00	90	12.00	12.075	22.80
4	70.00	90	6.00	12.075	47.88
5	80.00	90	9.00	12.075	92.11
6	80.00	90	9.00	12.075	87.68
7	80.00	90	9.00	12.075	85.44
8	80.00	90	9.00	12.075	92.97
9	94.10	90	9.00	12.075	90.16
10	65.90	90	9.00	12.075	38.16
11	80.00	90	13.23	12.075	94.46
12	80.00	90	4.77	12.075	90.07

## ANEXO B

O conjunto completo de medidas experimentais da conversão de cicloexano,  $X_A$ , é apresentado na Tabela 24. Estes experimentos foram realizados com base em um plano experimental fatorial a dois níveis com a massa de catalisador ( $m_{cat}$ ) e a temperatura de saturação ( $T_{sat}$ ) atuando como as variáveis independentes. O plano experimental obtido para estas variáveis foi repetido para cada temperatura de reação e réplicas foram realizadas no ponto central para a determinação da variância das medidas experimentais. Na Tabela 24,  $x_1$  e  $x_2$  são as formas normalizadas das variáveis independentes  $m_{cat}$  e  $T_{sat}$ , respectivamente, resultando em valores entre -1 e 1. Os dados mostram que o plano experimental forneceu uma boa exploração do espaço experimental, resultando em conversões de cicloexano na faixa de 2.6 a 73%.

Tabela 24: Dados experimentais da reação de desidrogenação do cicloexano.

$x_1$	$x_2$	$m_{cat}$ (g)	$v_0$ (mL/min)	$T_{sat}$ (°C)	$T$ (°C)	$X_A$ (%)
-1	-1	0.010	109.2	11.70	250	2.71
-1	-1	0.010	109.2	11.70	275	9.89
-1	-1	0.010	109.2	11.70	300	21.46
-1	-1	0.010	109.2	11.70	325	36.47
-1	-1	0.010	109.2	11.70	350	51.43
1	1	0.020	104.9	21.00	250	2.90
1	1	0.020	104.9	21.00	275	10.01
1	1	0.020	104.9	21.00	300	20.90
1	1	0.020	104.9	21.00	325	35.99
1	1	0.020	104.9	21.00	350	53.03
1	-1	0.021	99.3	11.00	250	3.62
1	-1	0.021	99.3	11.00	275	14.89
1	-1	0.021	99.3	11.00	300	31.68
1	-1	0.021	99.3	11.0	325	51.58
1	-1	0.021	99.3	11.0	350	73.31
-1	1	0.010	102.8	21.0	250	2.64
-1	1	0.010	102.8	21.0	275	9.88
-1	1	0.010	102.8	21.0	300	19.82
-1	1	0.010	102.8	21.0	325	31.68
-1	1	0.010	102.8	21.0	350	43.56
0	0	0.015	102.1	16.2	250	2.88
0	0	0.015	102.1	16.2	275	10.12
0	0	0.015	102.1	16.2	300	20.76
0	0	0.015	102.1	16.2	325	36.58
0	0	0.015	102.1	16.2	350	55.46
0	0	0.015	100.6	16.0	250	3.62
0	0	0.015	100.6	16.0	275	10.94
0	0	0.015	100.6	16.0	300	24.62
0	0	0.015	100.6	16.0	325	37.43
0	0	0.015	100.6	16.0	350	51.23

Tabela 24: Dados experimentais da reação de desidrogenação do cicloexano (conclusão).

$x_1$	$x_2$	$m_{cat}$ (g)	$v_0$ (mL/min)	$T_{sat}$ (°C)	$T$ (°C)	$X_A$ (%)
0	0	0.015	101.5	16.0	275	11.20
0	0	0.015	101.5	16.0	300	25.20
0	0	0.015	101.5	16.0	325	39.33
0	0	0.015	101.5	16.0	350	57.78
0	0	0.016	102.0	16.0	250	3.40
0	0	0.016	102.0	16.0	275	12.53
0	0	0.016	102.0	16.0	300	22.23
0	0	0.016	102.0	16.0	325	34.53
0	0	0.016	102.0	16.0	350	51.34

Como réplicas foram realizadas no ponto central do plano experimental para cada temperatura, foi possível calcular as variâncias das medidas experimentais de  $X_A$ , como mostrado na Tabela 25. Estes resultados mostram que a variância experimental aumenta à medida que a conversão aumenta, indicando que as incertezas das medidas experimentais não são constantes na região experimental avaliada.

Tabela 25: Variâncias experimentais da conversão de cicloexano determinadas em diferentes temperaturas de reação.

$T$ (°C)	$X_A$ (%)	$\sigma_{X_A}^2$
250	3.30	0.145
275	11.20	1.005
300	23.20	4.310
325	36.97	3.964
350	53.95	10.385

Para avaliar se as variâncias apresentadas na Tabela 25 são de fato diferentes entre si, um teste  $F$  foi realizado. Neste teste,  $F_0$  consiste da razão entre duas variâncias obtidas em temperaturas de reação diferentes, enquanto  $F_{min}$  e  $F_{max}$  são os limites inferior e superior, respectivamente, dentro dos quais  $F_0$  não deve estar contido para que a hipótese de que duas variâncias sejam iguais possa ser rejeitada. O teste  $F$  foi realizado com um nível de confiança de 95% e os resultados são apresentados na Tabela 26, mostrando que a variância obtida para uma temperatura de reação de 250°C não pode ser considerada igual a nenhuma outra, exceto a obtida a 275°C. Além disso, é possível observar que a variância obtida a 275°C não é igual, do ponto de vista estatístico, ao valor calculado para uma temperatura de reação de 350°C. Portanto, há evidência de que a variância das observações experimentais da conversão de cicloexano não seja constante para a região experimental avaliada neste trabalho.

Tabela 26: Teste  $F$  sobre as variâncias das medidas experimentais da conversão de cicloexano obtidas em diferentes temperaturas.

Temperaturas	$F_0$	$F_{min}$	$F_{max}$	Observações
250/275	0.14	0.07	9.98	Equivalentes
250/300	0.03	0.07	9.98	Não equivalentes
250/325	0.04	0.07	9.98	Não equivalentes
250/350	0.01	0.07	9.98	Não equivalentes
275/300	0.23	0.10	9.61	Equivalentes
275/325	0.25	0.10	9.61	Equivalentes
275/350	0.10	0.10	9.61	Não equivalentes
300/325	1.09	0.10	9.61	Equivalentes
300/350	0.42	0.10	9.61	Equivalentes
325/350	0.38	0.10	9.61	Equivalentes

## ANEXO C

A reação de esterificação pode ser representada por



onde  $A$  é o ácido graxo livre,  $B$  é o álcool envolvido na reação,  $C$  é o éster resultante e  $D$  é  $H_2O$ . Com base nesta reação, diferentes expressões para a taxa de reação podem ser propostas, através de diferentes hipóteses e simplificações.

A primeira equação de taxa possível para a descrição da reação de esterificação é a definida ao assumir que a reação é uma reação elementar, irreversível e com comportamento pseudo-homogêneo, resultando em

$$-r'_A = k' C_A C_B \quad (75)$$

onde  $k'$  é a constante de velocidade de reação relativa à massa de catalisador e  $C_A$  e  $C_B$  são as concentrações do ácido graxo livre e álcool no meio reacional, respectivamente. Para uma reação reversível, a equação de taxa é dada por

$$-r'_A = k' \left( C_A C_B - C_C C_D / K_{eq} \right) \quad (76)$$

onde  $C_C$  e  $C_D$  são as concentrações de éster e água no meio reacional, respectivamente, e  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio da reação.

Como os estudos desenvolvidos por Wu et al. (2016) e Marzouk et al. (2021) envolvem catalisadores heterogêneos, equações de taxa adicionais foram derivadas com base em diferentes mecanismos propostos. Um destes mecanismos é o mecanismo de Eley-Rideal onde apenas o ácido graxo é adsorvido aos sítios ativos do catalisador. Este mecanismo é dado por



onde  $S$  é o sítio ativo do catalisador. Assumindo que a reação superficial é a etapa limitante, a equação da taxa de reação é dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_A (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A)} \quad (78)$$

onde  $K_A$  é a constante de equilíbrio de adsorção para o componente A. Um mecanismo similar pode ser proposto para o componente B, resultando em



o que leva à equação de taxa dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B)} \quad (80)$$

onde  $K_B$  é a constante de equilíbrio de adsorção para o componente B.

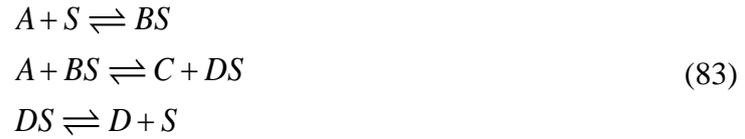
Outro mecanismo de Eley-Rideal possível para esta reação é obtido ao considerar a adsorção do ácido graxo livre e do éster formado pela reação, resultando em



Nesse caso, assumindo novamente que a reação na superfície do catalisador é a etapa limitante, a equação de taxa é dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_A (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)} \quad (82)$$

onde  $K_C$  é a constante de equilíbrio de adsorção para o componente C. Um mecanismo similar pode ser proposto considerando a adsorção dos componentes B e D apenas, o qual é dado por



Para este mecanismo, a equação de taxa é dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_B(C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B + K_D C_D)}
\tag{84}$$

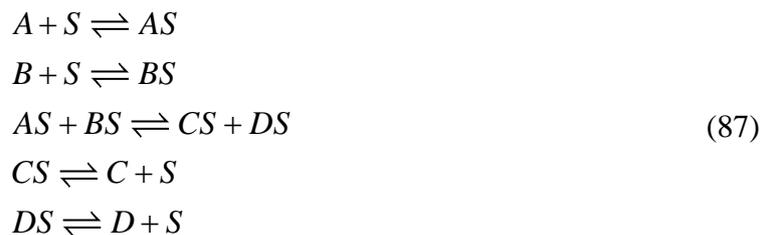
onde  $K_D$  é a constante de equilíbrio para o componente  $D$ . Nesse caso, assim como nos casos anteriores, a etapa de reação superficial foi assumida como sendo a etapa limitante do processo. Um terceiro mecanismo de Eley-Rideal pode ser proposto ao assumir a adsorção de todos componentes, exceto o componente  $D$ , resultando em



Nesse caso, a taxa de reação será dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_A K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}
\tag{86}$$

Além dos mecanismos de Eley-Rideal propostos acima, é possível também propor um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para a reação de esterificação, o qual é dado por



e resulta na equação de taxa dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_A K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \quad (88)$$

No caso da reação de transesterificação, a equação geral da reação é representada por



onde  $A$  é o óleo/triglicerídeo,  $B$  é o álcool,  $C$  é o éster resultante e  $D$  o glicerol. Assim como no caso da esterificação, diferentes equações de taxa foram propostas com base em diferentes mecanismos e hipóteses. Para a reação descrita na Equação (89), mas assumindo que ela é irreversível, elementar e pseudo-homogênea a equação da taxa de reação é dada por

$$-r'_A = k' C_A C_B^3 \quad (90)$$

onde  $k'$  é a constante cinética relativa à massa de catalisador e  $C_A$  e  $C_B$  são as concentrações do óleo/triglicerídeos e álcool no meio reacional, respectivamente. Se, contudo, assumirmos que a reação é reversível, a taxa de reação pode ser dada por

$$-r'_A = k' (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq}) \quad (91)$$

Da mesma forma como no caso da esterificação, diferentes equações podem ser propostas para a taxa de reação com base em diferentes mecanismos heterogêneos de Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Para todos os mecanismos propostos, foi assumido que a etapa de reação superficial é a etapa limitante do processo. O mecanismo de Eley-Rideal obtido ao assumir apenas a adsorção do componente  $A$  é representado por



resultando na expressão dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_A (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A)} \quad (93)$$

onde  $K_A$  é a constante de equilíbrio de adsorção para o componente  $A$ . Um mecanismo similar pode ser proposto para o componente  $B$ , resultando na expressão dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_B^3 (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B)^3} \quad (94)$$

Outro mecanismo de Eley-Rideal para a reação de transesterificação pode ser proposto ao considerar apenas a adsorção dos componentes  $A$  e  $C$ , sendo representado por



que leva à obtenção do modelo dado por

$$-r'_A = \frac{k'K_A (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)^3} \quad (96)$$

se assumirmos que a reação superficial é a etapa limitante do processo. Um mecanismo similar pode ser proposto ao assumir a adsorção de apenas os componentes  $B$  e  $D$ , como mostrado na Equação (97).



Com este mecanismo e assumindo que a reação superficial é a etapa limitante, a equação da taxa de reação é dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_B^3 (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_B C_B + K_D C_D)^3} \quad (98)$$

Por fim, um mecanismo de LHHW pode também ser proposto, sendo dado por

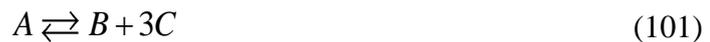


Da mesma forma que nos outros casos, podemos assumir que a reação superficial é a etapa limitante do processo, resultando em

$$-r'_A = \frac{k'K_A K_B^3 (C_A C_B^3 - C_C^3 C_D / K_{eq})}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^4} \quad (100)$$

## ANEXO D

Para a modelagem da cinética da reação de desidrogenação do cicloexano, diferentes expressões para a taxa de reação foram propostas, com base em diferentes mecanismos e hipóteses para a reação em questão, a qual é dada pela equação geral mostrada na Equação (101). Nesta equação,  $A$  se refere ao cicloexano,  $B$  ao benzeno e  $C$  ao  $H_2$ .



Uma forma simplificada para a taxa de reação para a desidrogenação de cicloexano é dada ao considerar uma cinética de reação pseudo-homogênea, resultando na taxa de reação dada por

$$-r'_A = k'P_A \quad (102)$$

onde  $k'$  é a constante cinética relativa à massa de catalisador e  $P_A$  a pressão parcial de cicloexano no reator. Considerando a reversibilidade da reação, esta expressão pode ser expandida para

$$-r'_A = k' \left( P_A - \frac{P_B P_C^3}{K_{eq}} \right) \quad (103)$$

onde  $P_B$  e  $P_C$  são as pressões parciais de benzeno e  $H_2$ , respectivamente, e  $K_{eq}$  é a constante de equilíbrio da reação.

Alternativamente, diferentes equações de taxa podem ser propostas com base no mecanismo proposto considerando a natureza heterogênea do catalisador. Um destes mecanismos é o de Eley-Rideal onde apenas o cicloexano se adsorve à superfície do catalisador, dado por



Assumindo a etapa de reação superficial como a etapa limitante e desconsiderando a reversibilidade da reação, a equação da taxa de conversão do cicloexano é dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (105)$$

onde  $K_A$  é a constante de adsorção do cicloexano sobre a superfície do catalisador. Se, para o mesmo mecanismo, for levada em consideração a reversibilidade da reação química, a taxa de reação passa a ser dada por

$$-r'_A = \frac{k'K_A (P_A - P_B P_C^3 / K_{eq})}{1 + K_A P_A} \quad (106)$$

Um mecanismo similar pode ser proposto ao assumir que apenas o benzeno formado na reação se encontra adsorvido ao sítio ativo do catalisador. Nesse caso, o mecanismo reacional seria dado por



resultando em uma taxa de reação, ao assumir a etapa de reação superficial como a etapa limitante do processo, dada por

$$-r'_A = \frac{k'P_A}{1 + K_B P_B} \quad (108)$$

onde  $K_B$  é a constante de adsorção de benzeno. Se a reversibilidade da reação também for considerada, a taxa de reação para o mesmo mecanismo passa a ser dada por

$$-r'_A = \frac{k' (P_A - P_B P_C^3 / K)}{1 + K_B P_B} \quad (109)$$

## ANEXO E

Como a variância das observações experimentais da conversão de cicloexano não pode ser considerada como uma constante para todas as condições experimentais, um modelo capaz de prever esta variância como função da conversão foi ajustado aos valores disponíveis na Tabela 25. O modelo utilizado, baseado no trabalho desenvolvido por Alberton et al. (2009), é dado por

$$\sigma_{X_{A,i}}^2 = C \left[ (1 - X_{A,i}) \cdot \ln(1 - X_{A,i}) \right]^2 + \sigma_0^2 \quad (110)$$

onde  $C$  e  $\sigma_0^2$  são parâmetros que devem ser estimados a partir dos dados encontrados na Tabela 25. O ajuste do modelo, além dos valores estimados para os parâmetros da Equação (110), são mostrados na

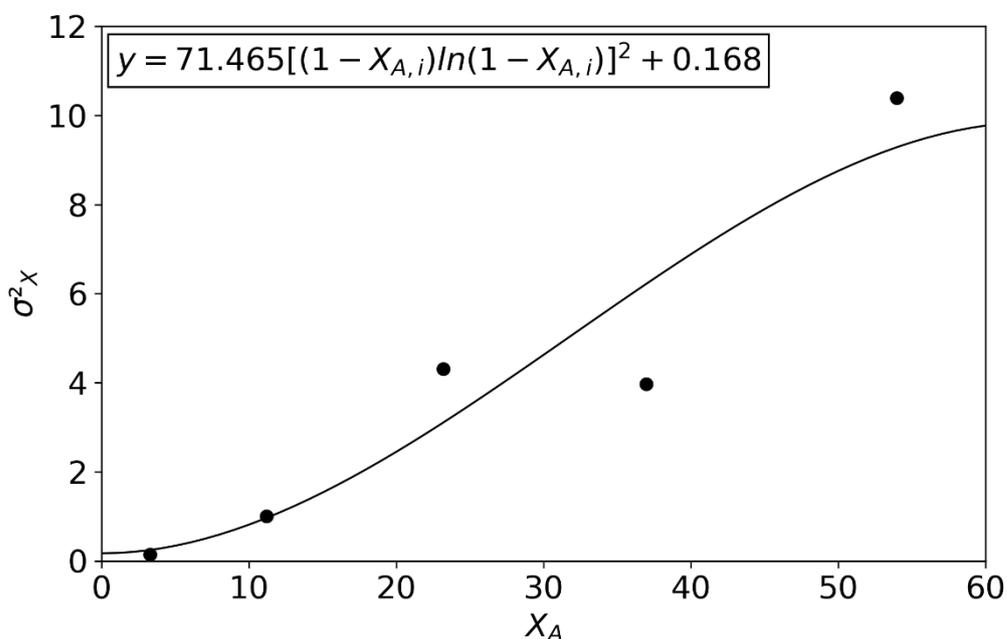


Figura 24: Modelo para a predição das variâncias das observações experimentais como função da conversão de cicloexano.

## ANEXO F

Para a realização da comparação entre as qualidades de ajustes de diferentes modelos, em casos onde não há a caracterização apropriada das incertezas em cada experimento, foram realizados testes  $F$  comparando as variâncias de predição de cada par de modelos. Os resultados obtidos para estes testes ao ajustar diferentes modelos cinéticos aos dados fornecidos por Wu *et al.* (2016) são apresentados na Tabela 27, para modelos aninhados e Tabela 28, para modelos não aninhados. No caso do estudo desenvolvido por Marzouk *et al.* (2021), os resultados destes testes  $F$  são apresentados na Tabela 29 e Tabela 30 quando são realizadas comparações entre modelos aninhados e não aninhados, respectivamente. Por fim, os resultados dos testes  $F$  para a modelagem cinética da transesterificação entre óleo de Pinhão-mansoe butanol, estudada por Keneni e Marchetti (2021), são apresentados na Tabela 31 (modelos aninhados) e na Tabela 32 (modelos não aninhados).

Tabela 27: Testes F para os modelos aninhados ajustados aos dados fornecidos por Wu *et al.* (2016).

Modelos	$F_0$	$F_{max}$	Observações
1 - 2	22.925	4.543	Não equivalentes
1 - 3	12.386	3.739	Não equivalentes
1 - 4	10.698	3.739	Não equivalentes
1 - 5	12.921	3.411	Não equivalentes
1 - 6	10.204	3.411	Não equivalentes
1 - 7	9.325	3.259	Não equivalentes
1 - 8	6.838	3.204	Não equivalentes
2 - 3	1.335	4.600	Equivalentes
2 - 4	0.00	4.600	Equivalentes
2 - 5	3.736	3.806	Equivalentes
2 - 6	2.125	3.806	Equivalentes
2 - 7	2.500	3.490	Equivalentes
2 - 8	1.718	3.357	Equivalentes
3 - 5	5.691	4.667	Não equivalentes
4 - 6	4.250	4.667	Não equivalentes
7 - 8	0.000	3.982	Equivalentes

Tabela 28: Testes F para os modelos não aninhados ajustados aos dados fornecidos por Wu *et al.* (2016).

Modelos	$F_0$	$F_{min}$	$F_{max}$	Observações
3 - 4	0.913	0.336	2.979	Equivalentes
3 - 6	1.125	0.332	3.082	Equivalentes
3 - 7	1.272	0.328	3.206	Equivalentes
3 - 8	1.166	0.323	3.359	Equivalentes
4 - 5	1.462	0.332	3.082	Equivalentes
4 - 7	1.393	0.328	3.206	Equivalentes
4 - 8	1.277	0.323	3.359	Equivalentes
5 - 6	0.843	0.321	3.115	Equivalentes
5 - 7	0.952	0.317	3.239	Equivalentes
5 - 8	0.873	0.313	3.392	Equivalentes
6 - 7	1.130	0.317	3.239	Equivalentes
6 - 8	1.036	0.313	3.392	Equivalentes

Tabela 29: Testes F para os modelos aninhados ajustados aos dados fornecidos por Marzouk *et al.* (2021)

Modelos	$F_0$	$F_{max}$	Observações
1 - 2	8.814	3.422	Não equivalentes
1 - 3	9.080	2.840	Não equivalentes
1 - 4	5.046	2.840	Não equivalentes
1 - 5	11.584	2.628	Não equivalentes
1 - 6	10.581	2.628	Não equivalentes
1 - 7	9.990	2.548	Não equivalentes
1 - 8	8.499	2.544	Não equivalentes
2 - 3	5.725	3.467	Não equivalentes
2 - 4	1.158	3.467	Equivalentes
2 - 5	7.776	2.895	Não equivalentes
2 - 6	6.924	2.895	Não equivalentes
2 - 7	6.311	2.699	Não equivalentes
2 - 8	5.201	2.641	Não equivalentes
3 - 5	6.712	3.522	Não equivalentes
4 - 6	11.529	3.522	Não equivalentes
7 - 8	1.270	3.682	Equivalentes

Tabela 30: Testes F para os modelos aninhados ajustados aos dados fornecidos por Marzouk et al. (2021)

Modelos	$F_0$	$F_{min}$	$F_{max}$	Observações
3 - 4	0.719	0.415	2.409	Equivalentes
3 - 6	1.439	0.409	2.493	Equivalentes
3 - 7	1.691	0.403	2.600	Equivalentes
3 - 8	1.745	0.395	2.740	Equivalentes
4 - 5	2.149	0.409	2.493	Equivalentes
4 - 7	2.353	0.403	2.600	Equivalentes
4 - 8	2.428	0.395	2.740	Equivalentes
5 - 6	0.932	0.396	2.526	Equivalentes
5 - 7	1.095	0.390	2.633	Equivalentes
5 - 8	1.130	0.382	2.773	Equivalentes
6 - 7	1.175	0.390	2.633	Equivalentes
6 - 8	1.212	0.382	2.773	Equivalentes

Tabela 31: Testes F para os modelos aninhados ajustados aos dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021).

Modelos	$F_0$	$F_{min}$	$F_{max}$	Observações
1 - 2	0.936	-	3.739	Equivalentes
1 - 3	2.773	-	3.259	Equivalentes
1 - 4	0.624	-	3.259	Equivalentes
1 - 5	1.598	-	3.217	Equivalentes
1 - 6	0.347	-	3.217	Equivalentes
1 - 7	2.776	-	4.060	Equivalentes
2 - 3	4.185	-	3.885	Não equivalentes
2 - 4	0.394	-	3.885	Equivalentes
2 - 5	1.819	-	3.478	Equivalentes
2 - 6	0.164	-	3.478	Equivalentes
2 - 7	2.972	-	4.147	Equivalentes
3 - 5	0.089	-	5.456	Equivalentes
4 - 6	0.000	-	5.456	Equivalentes

Tabela 32: Testes F para os modelos não aninhados ajustados aos dados fornecidos por Keneni e Marchetti (2021).

Modelos	$F_0$	$F_{min}$	$F_{max}$	Observações
3 - 4	0.628	0.305	3.277	Equivalentes
3 - 6	0.523	0.296	3.621	Equivalentes
3 - 7	1.462	0.268	5.366	Equivalentes
4 - 5	1.351	0.296	3.621	Equivalentes
4 - 7	2.329	0.268	5.366	Equivalentes
5 - 6	0.617	0.269	3.717	Equivalentes
5 - 7	1.724	0.246	5.461	Equivalentes
6 - 7	2.794	0.246	5.461	Equivalentes

## ANEXO G

No trabalho original publicado por Marzouk et al. (2021), os autores ajustaram um modelo empírico de segunda ordem aos dados experimentais provenientes de um plano composto central, resultando em superfícies de respostas com um comportamento quadrático para a conversão de ácido oleico com o aumento da temperatura de reação. Contudo, ao inspecionar cuidadosamente o conjunto de dados, disponível na Tabela 21, é possível observar que o único caso onde o aumento da temperatura leva a uma redução da conversão é quando – partindo do ponto central do plano experimental – a temperatura é aumentada ao seu valor máximo enquanto as demais variáveis são mantidas em seu valor central. Se este ponto experimental é removido do conjunto de dados e o modelo de segunda ordem ajustado aos dados remanescentes, o modelo final ainda é considerado significativo, como apresentado na Tabela 33, onde os efeitos A, B, C e D se referem à temperatura de reação, razão molar metanol/ácido oleico, concentração de catalisador relativa à massa de ácido oleico e tempo de reação, respectivamente. É possível observar que os termos considerados significativos são os mesmos do caso onde o conjunto de dados completo é usado e que resultados similares para o  $R^2$  e o  $R^2$  ajustado são obtidos. As superfícies de resposta resultantes, em função da temperatura de reação, são apresentadas na Figura 25, mostrando que o comportamento quadrático não é mais observado.

Tabela 33: Regressão múltipla para os dados fornecidos por Marzouk et al. (2021) após a remoção do ponto experimental número 8.

Efeito	Coefficiente	<i>T</i>	<i>p</i> -value	Observações
Intersecção	83.532	33.350	<0.0001	Significante
A	14.704	8.672	<0.0001	Significante
B	9.664	6.006	<0.0001	Significante
C	14.326	8.903	<0.0001	Significante
D	8.404	5.223	0.0002	Significante
AB	5.096	2.986	0.0114	Significante
AC	2.238	1.311	0.2143	Não significativa
AD	1.104	0.647	0.5298	Não significativa
BC	-0.601	-0.352	0.7310	Não significativa
BD	0.431	0.252	0.8051	Não significativa
CD	-2.209	-1.295	0.2198	Não significativa
A <sup>2</sup>	-29.726	-5.449	0.00015	Significante
B <sup>2</sup>	-3.181	-0.711	0.4907	Não significativa
C <sup>2</sup>	-2.591	-0.579	0.5732	Não significativa
D <sup>2</sup>	0.904	0.202	0.8432	Não significativa
Soma dos quadrados dos resíduos	Graus de liberdade	<i>F</i>	<i>p</i> -value	
559.24	12	27.88	<0.0001	Significante
<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup> Ajustado			
0.9702	0.9354			

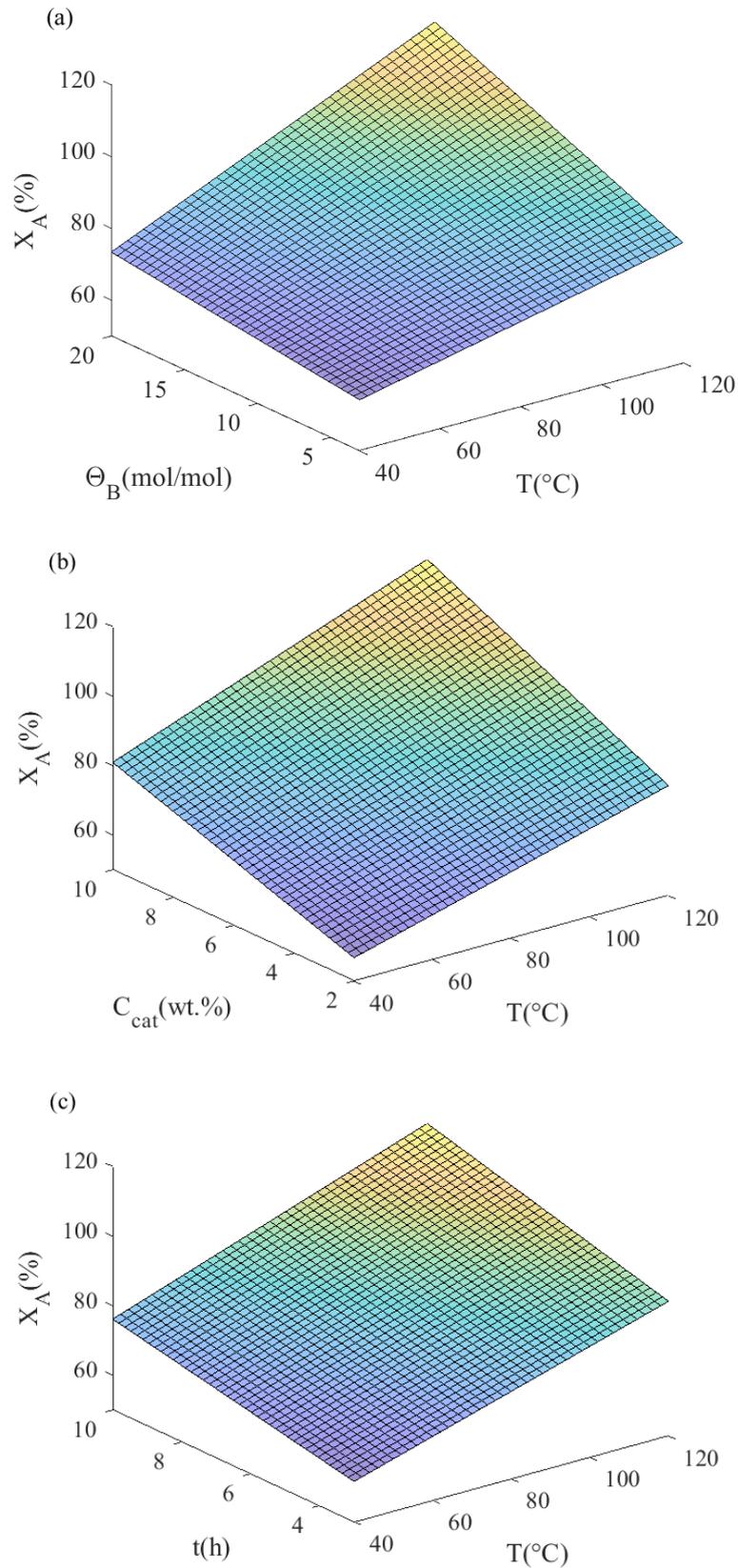


Figura 25: Superfícies de respostas para os dados fornecidos por Marzouk et al. (2021) após a remoção do experimento número 8 como função de: (a)  $T$  e  $\Theta_B$ ; (b)  $T$  e  $C_{cat}$ ; (c)  $T$  e  $t$ .

## ANEXO H

As estimativas paramétricas obtidas ao ajustar o modelo 5 (reação de esterificação) aos dados disponíveis no trabalho desenvolvido por Wu *et al.* (2016) e no trabalho publicado por Marzouk *et al.* (2021) são apresentados na Tabela 34 e na Tabela 35, junto com seus respectivos desvios padrão e intervalos de confiança. Para o estudo da transesterificação de óleo de Pinhão-mansocom butanol, desenvolvido por Keneni e Marchetti (2021), as estimativas paramétricas obtidas para o modelo 3 são apresentados na Tabela 36.

Tabela 34: Estimativas paramétricas para o modelo 5 ao utilizar os dados disponibilizados por Wu *et al.* (2016).

Parameter	Estimated value	Standard deviation	$\theta_{min}$	$\theta_{max}$
$k$	$1.725 \cdot 10^{-3}$	0.001	$-4.468 \cdot 10^{-4}$	0.004
$K_{eq}$	0.646	0.474	-0.378	1.671
$K_A$	-1.184	0.981	-3.303	0.935
$K_C$	-2.879	1.451	-6.013	0.255

Tabela 35: Estimativas paramétricas para o modelo 5 ao utilizar os dados disponibilizados por Marzouk *et al.* (2021).

Parameter	Estimated value	Standard deviation	$\theta_{min}$	$\theta_{max}$
$A$	0.774	15.9	-32.5	34.1
$E_A$	-201.4	461.7	-1167.8	764.9
$A_{eq}$	3928.1	$1.498 \cdot 10^5$	$-3.097 \cdot 10^5$	$3.175 \cdot 10^5$
$\Delta H_{reaction}$	$-1.113 \cdot 10^5$	$4.246 \cdot 10^6$	$-8.997 \cdot 10^6$	$8.775 \cdot 10^6$
$A_{adsA}$	7.100	138.5	-282.8	297.0
$\Delta H_{adsA}$	543.6	2564.8	-4824.6	5911.8
$A_{adsC}$	15.2	125.2	-246.9	277.4
$\Delta H_{adsC}$	302.2	2928.4	-5826.9	6431.3

Tabela 36: Estimativas paramétricas para o modelo 3 ao utilizar os dados disponibilizados por Keneni e Marchetti (2021).

Parameter	Estimated value	Standard deviation	$\theta_{min}$	$\theta_{max}$
$A$	-10.6	0.330	-11.37	-9.94
$E_A$	26.1	106.8	-206.60	258.83
$A_{eq}$	4.7	4.44	-5.03	14.34
$\Delta H_{reaction}$	-283.7	372.1	-1094.44	527.13
$A_{adsA}$	1.71	0.80	-0.04	3.46
$\Delta H_{adsA}$	109.2	176.4	-275.08	493.45

Nestas tabelas é possível observar elevadas incertezas para cada estimativa paramétrica, resultando em intervalos de confiança grandes. Para tirar conclusões mais assertivas sobre os

parâmetros cinéticos em cada caso, um planejamento de experimentos para a estimação de parâmetros precisos, como os planos D-ótimos, pode ser realizado. É importante apontar que, mesmo que alguns modelos cinéticos apresentem ajustes similares ou melhores do que os obtidos com modelos empíricos utilizados nos estudos usados como referência, os dados disponíveis se baseiam em planos experimentais que não levam em conta a estrutura dos modelos cinéticos propostos, levando, portanto, à obtenção de estimativas paramétricas de baixa qualidade, o que não seria o caso de planos sequenciais para a estimação de parâmetros precisos ou discriminação entre modelos.

## ANEXO I

Tradicionalmente, o fator pré-exponencial e a energia de ativação de uma reação química são obtidos pelo ajuste da equação de Arrhenius a valores estimados da constante cinética,  $k'$ , obtidas em diferentes temperaturas. Para comparar esta abordagem com os resultados obtidos através da estimação destes parâmetros de forma direta a partir dos dados experimentais, estimativas de  $k'$  foram obtidas para cada temperatura de reação avaliada neste trabalho. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 37 e Tabela 38.

Tabela 37: Valores estimados para  $k'$  obtidos em diferentes temperaturas utilizando a função objetivo de mínimos quadrados.

Modelo	$T$ (°C)	$S(\hat{\theta})$	$S(\hat{\theta})/\sigma_x^2$	$\chi_c^2$	$k$
1	250	2.73	18.85	12.59	$0.008 \pm 0.002$
	275	30.13	29.97	14.07	$0.031 \pm 0.005$
	300	121.67	28.23	14.07	$0.072 \pm 0.013$
	325	244.42	61.66	14.07	$0.135 \pm 0.024$
	350	320.57	30.87	14.07	$0.234 \pm 0.040$
2	250	1.73	11.91	12.59	$0.011 \pm 0.002$
	275	26.85	26.71	14.07	$0.035 \pm 0.006$
	300	118.29	27.45	14.07	$0.074 \pm 0.013$
	325	242.52	61.18	14.07	$0.136 \pm 0.024$
	350	319.97	30.81	14.07	$0.235 \pm 0.040$
3	250	2.71	18.68	11.07	$0.007 \pm 0.085$
	275	27.43	27.28	12.59	$0.008 \pm 0.025$
	300	108.45	25.16	12.59	$0.014 \pm 0.037$
	325	224.71	56.69	12.59	$0.027 \pm 0.075$
	350	289.67	27.89	12.59	$0.040 \pm 0.101$
4	250	1.56	10.77	11.07	$0.002 \pm 0.007$
	275	23.05	22.93	12.59	$0.006 \pm 0.015$
	300	103.61	24.04	12.59	$0.013 \pm 0.028$
	325	221.99	56.00	12.59	$0.026 \pm 0.081$
	350	288.61	27.79	12.59	$0.040 \pm 0.101$
5	250	0.84	5.76	11.07	$50.48 \pm 14.04$
	275	6.69	6.66	12.59	$2.8 \cdot 10^5 \pm 8.4 \cdot 10^9$
	300	28.25	6.56	12.59	$5.4 \cdot 10^5 \pm 9.9 \cdot 10^9$
	325	52.57	13.26	12.59	$3.8 \cdot 10^{10} \pm 2.3 \cdot 10^{14}$
	350	85.45	8.23	12.59	$1.9 \cdot 10^5 \pm 1.8 \cdot 10^9$
6	250	0.55	3.79	11.07	$9.8 \cdot 10^9 \pm 2.0 \cdot 10^6$
	275	6.47	6.44	12.59	$1.7 \cdot 10^5 \pm 1.1 \cdot 10^{10}$
	300	28.36	6.58	12.59	$2.7 \cdot 10^5 \pm 5.2 \cdot 10^4$
	325	52.81	13.32	12.59	$9.9 \cdot 10^9 \pm 5.5 \cdot 10^{13}$
	350	85.85	8.27	12.59	$3.1 \cdot 10^{12} \pm 9.7 \cdot 10^8$

Tabela 38: Valores estimados para  $k'$  obtidos em diferentes temperaturas utilizando a função objetivo de mínimos quadrados ponderados.

Modelo	$T$ (°C)	$S(\hat{\theta})$	$\chi_c^2$	$k$
1	250	11.88	12.59	$0.008 \pm 0.002$
	275	36.95	14.07	$0.031 \pm 0.006$
	300	45.27	14.07	$0.072 \pm 0.014$
	325	40.83	14.07	$0.134 \pm 0.025$
	350	35.57	14.07	$0.234 \pm 0.040$
2	250	7.53	12.59	$0.011 \pm 0.002$
	275	32.84	14.07	$0.034 \pm 0.007$
	300	43.91	14.07	$0.074 \pm 0.014$
	325	40.47	14.07	$0.135 \pm 0.025$
	350	35.50	14.07	$0.235 \pm 0.040$
3	250	11.70	11.07	$0.005 \pm 0.052$
	275	32.54	12.59	$0.006 \pm 0.014$
	300	40.47	12.59	$0.012 \pm 0.024$
	325	38.95	12.59	$0.032 \pm 0.008$
	350	32.84	12.59	$0.047 \pm 0.113$
4	250	6.71	11.07	$0.002 \pm 0.008$
	275	27.49	12.59	$0.005 \pm 0.010$
	300	38.76	12.59	$0.012 \pm 0.034$
	325	38.50	12.59	$0.031 \pm 0.117$
	350	32.72	12.59	$0.047 \pm 0.010$
5	250	3.41	11.07	$50.53 \pm 1.7 \cdot 10^5$
	275	7.84	12.59	$7.0 \cdot 10^4 \pm 5.6 \cdot 10^8$
	300	10.22	12.59	$8.7 \cdot 10^9 \pm 7.1 \cdot 10^{13}$
	325	8.66	12.59	$3.9 \cdot 10^{10} \pm 1.9 \cdot 10^{14}$
	350	9.47	12.59	$1.9 \cdot 10^5 \pm 3.4 \cdot 10^9$
6	250	2.26	11.07	$5.9 \cdot 10^8 \pm 1.8 \cdot 10^{12}$
	275	7.47	12.59	$4.2 \cdot 10^4 \pm 1.5 \cdot 10^9$
	300	10.16	12.59	$1.8 \cdot 10^7 \pm 5.2 \cdot 10^{11}$
	325	8.66	12.59	$2.4 \cdot 10^{12} \pm 5.3 \cdot 10^{12}$
	350	9.51	12.59	$1.5 \cdot 10^{12} \pm 8.4 \cdot 10^8$

## ANEXO J

O efeito de compensação cinético, onde um aumento do valor estimado para a energia de ativação,  $E_A$ , é acompanhado por um aumento em  $\ln(k_0)$ , é um fenômeno conhecido ao avaliar a cinética de uma série de reações relacionadas, definidas por alterações no catalisador, reagente ou outra variável operacional (BOND *et al.*, 2000; BRATLIE *et al.*, 2008). Portanto, os dados obtidos referentes à desidrogenação de cicloexano foram analisados quanto a existência deste fenômeno. Para isso, o conjunto de dados foi dividido em subconjuntos diferenciados pela massa de catalisador ( $m_{cat}$ ) e temperatura de saturação ( $T_{sat}$ ) usados em cada experimento, permitindo a obtenção de diferentes estimativas para  $\ln(k_0)$  e  $E_A$ . Os resultados obtidos ao utilizar as funções objetivo de mínimos quadrados e mínimos quadrados ponderados são mostrados na Tabela 39 e Tabela 40, respectivamente, permitindo a avaliação da qualidade de ajuste de cada modelo. Na Tabela 39,  $\bar{\sigma}^2$  é dado pela Equação (62) e a razão  $S(\hat{\theta})/\bar{\sigma}^2$  segue uma distribuição  $\chi^2$ .

Tabela 39: Valores da função objetivo para a estimação de parâmetros em diferentes valores de  $m_{cat}$  e  $T_{sat}$  utilizando a função de mínimos quadrados.

Experimento	$S(\hat{\theta})/\bar{\sigma}^2$						$\chi_c^2$
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6	
1	13.42	6.09	0.15	0.10	0.24	0.13	7.81
2	6.06	2.17	0.08	0.08	0.13	0.11	7.81
3	13.58	2.42	0.19	0.23	0.12	0.21	7.81
4	13.76	6.33	0.14	0.17	0.16	0.14	7.81
5a	3.85	0.97	0.08	0.07	0.18	0.17	7.81
5b	20.40	8.82	0.68	0.76	0.62	0.73	7.81
5c	5.02	3.12	-	-	-	-	5.99
5d	8.26	2.50	$7.20 \cdot 10^{-5}$	$2.78 \cdot 10^{-03}$	0.16	0.21	7.81

Tabela 40: Valores da função objetivo para a estimação de parâmetros em diferentes valores de  $m_{cat}$  e  $T_{sat}$  utilizando a função de mínimos quadrados ponderados.

Experimento	$S(\hat{\theta})$						$\chi_c^2$
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5	Modelo 6	
1	12.20	5.73	0.06	0.05	0.04	0.06	7.81
2	7.65	3.23	0.02	0.02	0.004	0.03	7.81
3	15.03	4.82	0.03	0.03	0.06	0.004	7.81
4	15.89	8.77	0.05	0.05	0.02	0.05	7.81
5a	6.57	2.39	0.01	0.01	0.17	0.02	7.81
5b	12.68	5.23	0.26	0.37		0.28	7.81
5c	2.22	1.43	-	-	-	-	5.99
5d	14.12	5.33	$1.63 \cdot 10^{-5}$	$5.91 \cdot 10^{-4}$	0.03	0.04	7.81

## ANEXO K

A utilização do método integral ou do método diferencial para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de desidrogenação do cicloexano pode levar à obtenção de estimativas com diferentes incertezas e correlações. Portanto, foram determinadas as regiões de confiança para as estimativas de  $\ln(k_{ref})$ ,  $E_A$ ,  $A_{ads,B}$  e  $\Delta H_{ads,B}$  do modelo 6, ajustado aos dados da desidrogenação do cicloexano. Os resultados são apresentados entre a Figura 26 à Figura 31 para os métodos diferencial e integral.

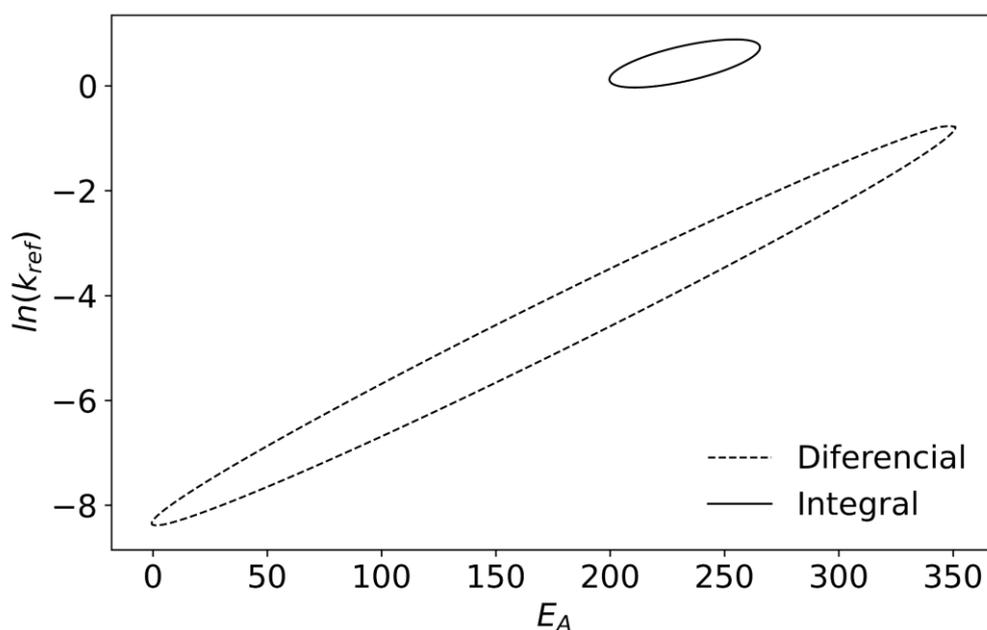


Figura 26: Regiões de confiança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $E_A$  obtidas pelo método diferencial e integral.

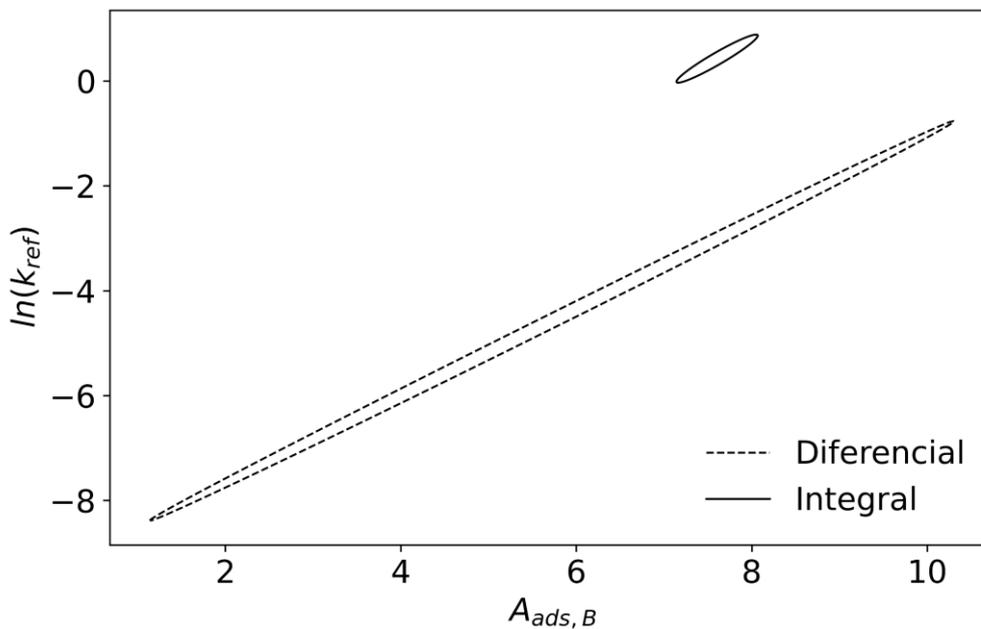


Figura 27: Regiões de confiança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $A_{ads,B}$  obtidas pelo método diferencial e integral.

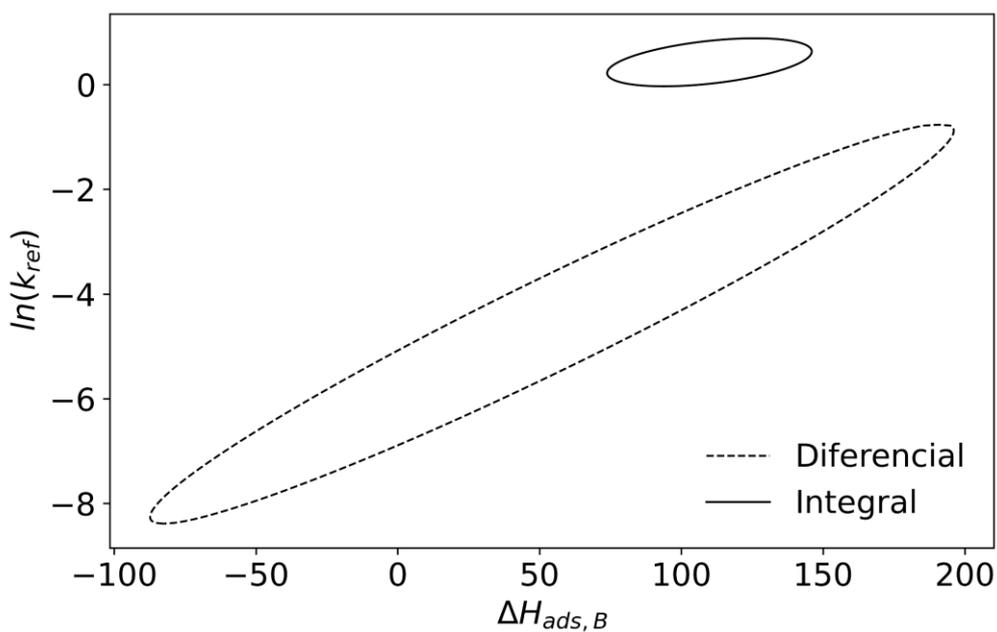


Figura 28: Regiões de confiança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $\Delta H_{ads,B}$  obtidas pelo método diferencial e integral.

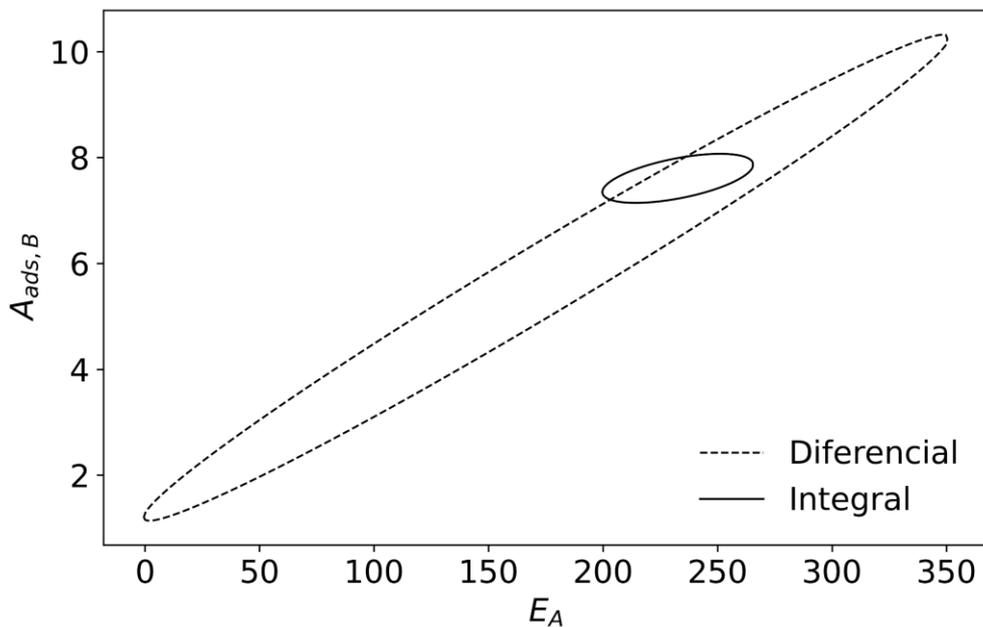


Figura 29: Regiões de confiança para  $A_{ads,B}$  versus  $E_A$  obtidas pelo método diferencial e integral.

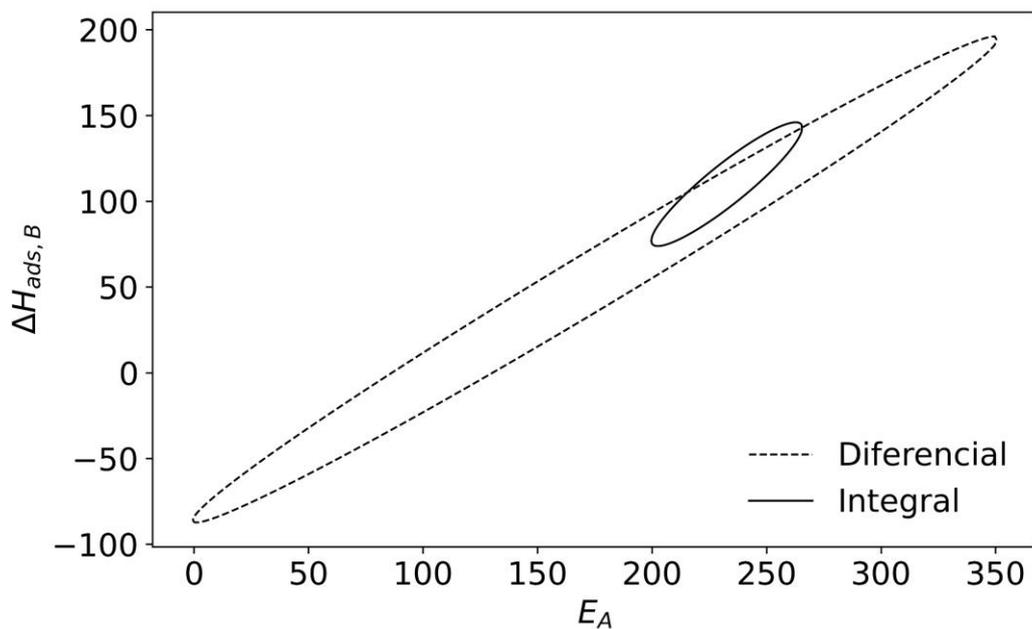


Figura 30: Regiões de confiança para  $\Delta H_{ads,B}$  versus  $E_A$  obtidas pelo método diferencial e integral.

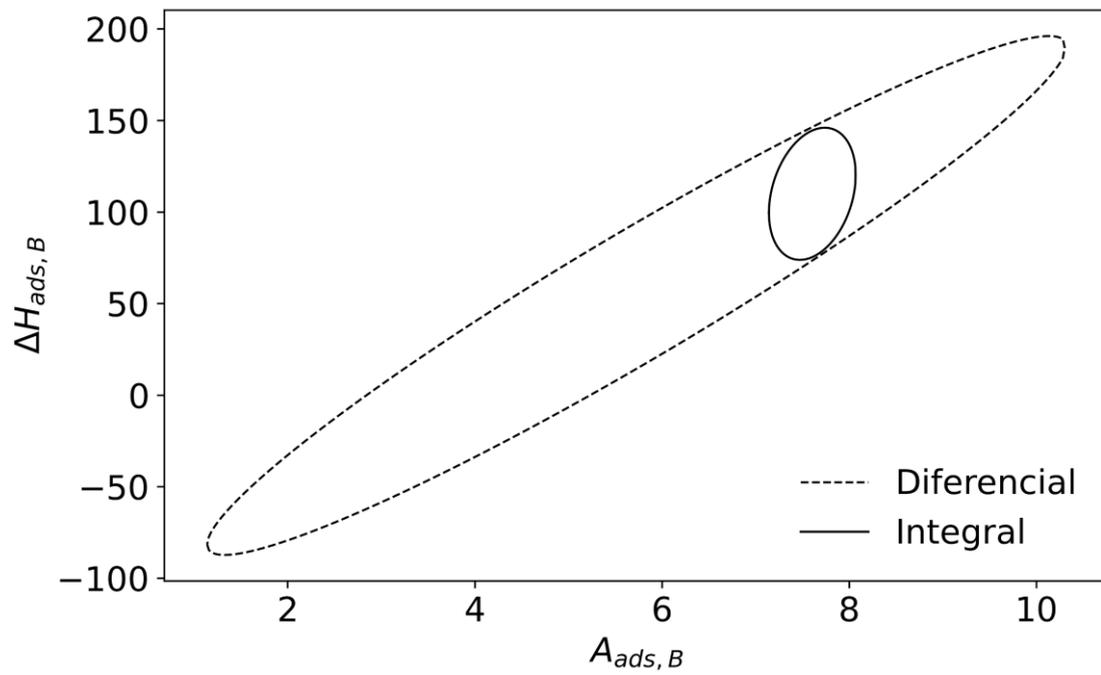


Figura 31: Regiões de confiança para  $\Delta H_{ads,B}$  versus  $A_{ads,B}$  obtidas pelo método diferencial e integral.

## ANEXO L

A fim de analisar em maior detalhe as estimativas obtidas para os parâmetros cinéticos da desidrogenação de cicloexano, utilizando o modelo 6 e as funções objetivo de mínimos quadrados (MQ) e mínimos quadrados ponderados (MQP), foram determinadas as regiões de confiança para os parâmetros  $\ln(k_{ref})$ ,  $E_A$ ,  $A_{ads,B}$  e  $\Delta H_{ads,B}$ . Os resultados são apresentados entre a Figura 32 à Figura 37. Além disso, foram determinadas as regiões de verossimilhança para estes parâmetros, demonstrando que resultados diferentes das regiões elípticas podem ser obtidos. Estas últimas regiões são mostradas entre a Figura 38 à Figura 43, para a função objetivo de mínimos quadrados ponderados, e entre a Figura 44 à Figura 49 para a função de mínimos quadrados.

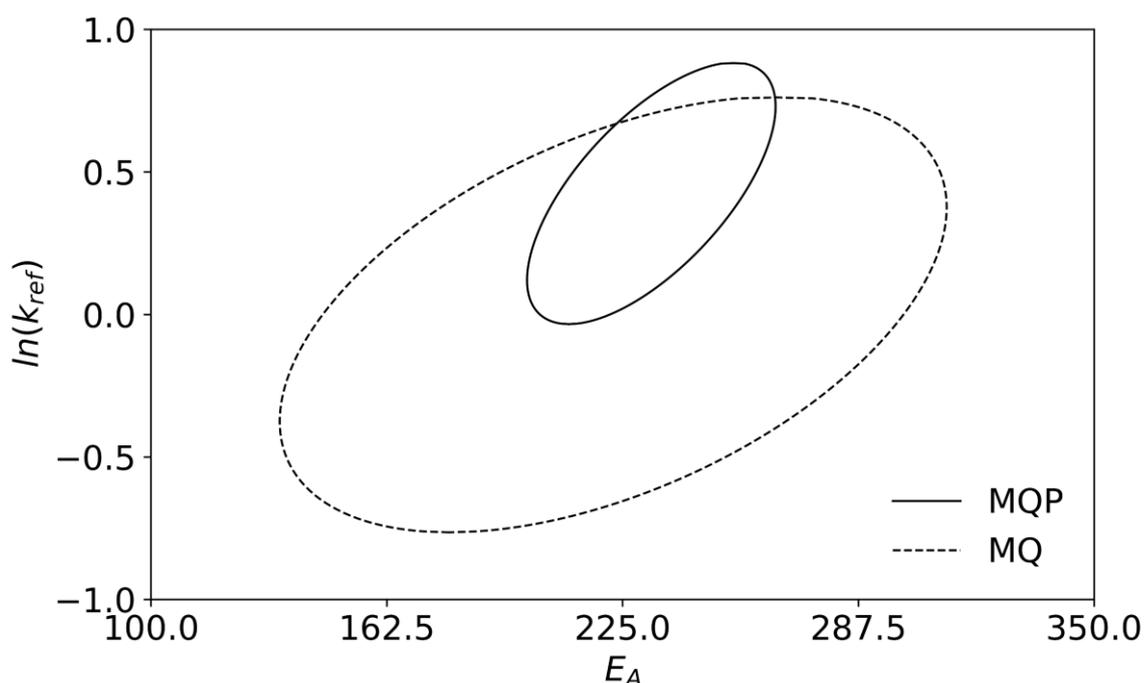


Figura 32: Regiões de confiança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $E_A$  obtidas pelas funções de MQ e MQP.

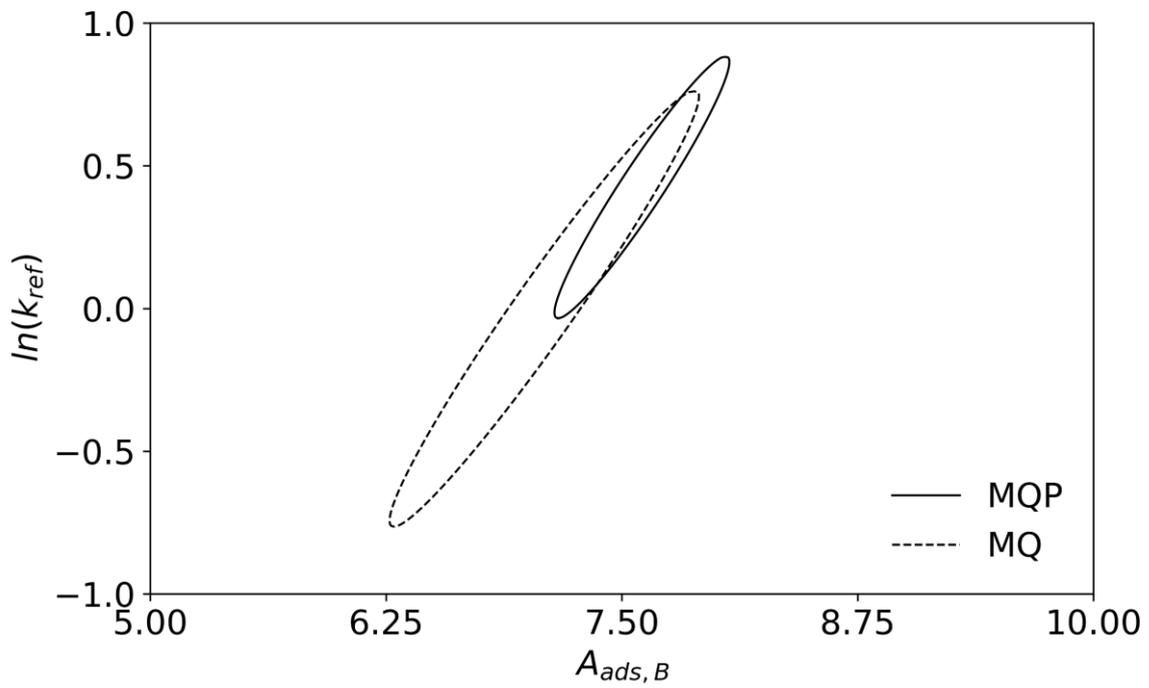


Figura 33: Regiões de confiança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $A_{ads,B}$  obtidas pelas funções de MQ e MQP.

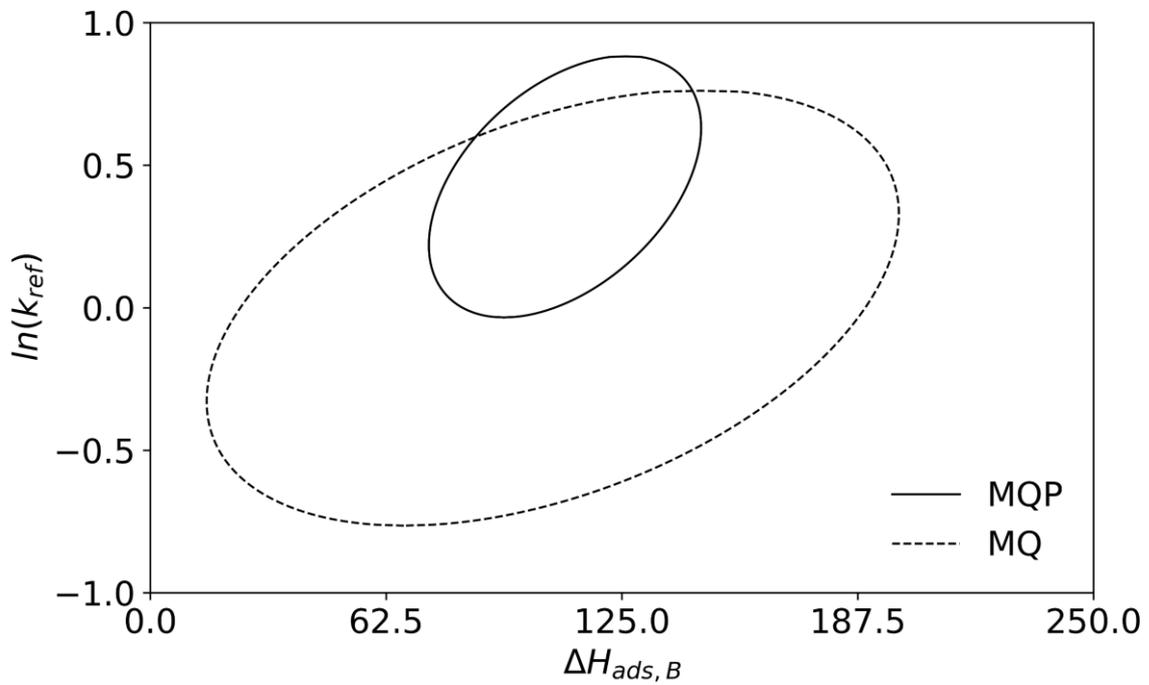


Figura 34: Regiões de confiança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $\Delta H_{ads,B}$  obtidas pelas funções de MQ e MQP.

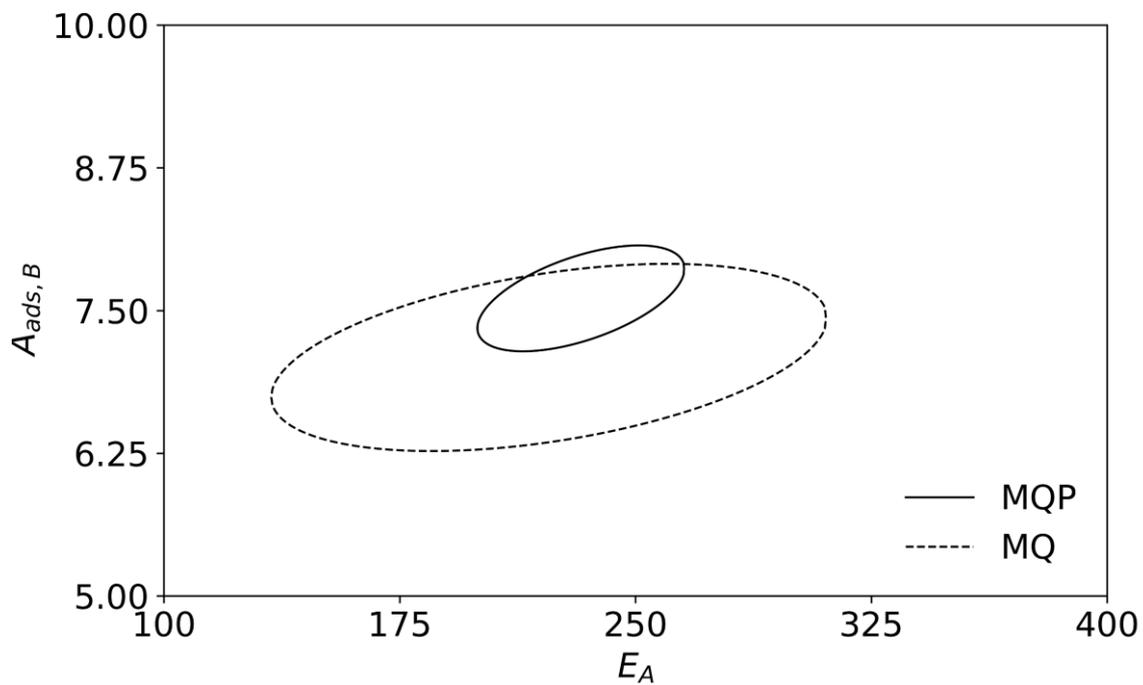


Figura 35: Regiões de confiança para  $A_{ads,B}$  versus  $E_A$  obtidas pelas funções de MQ e MQP.

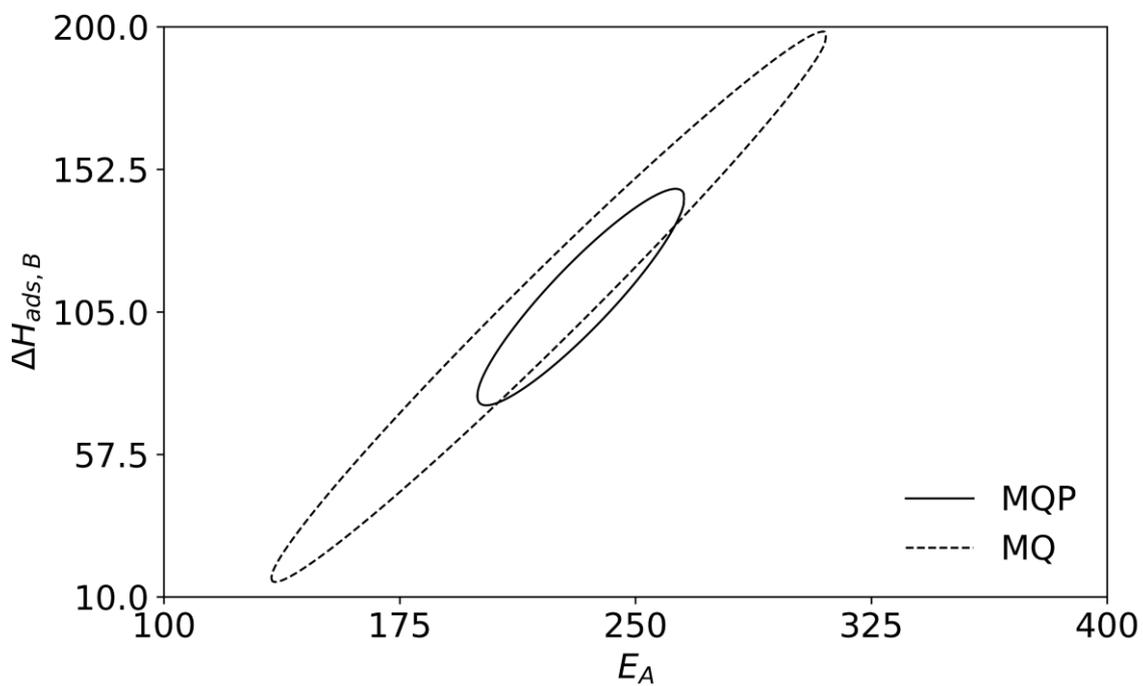


Figura 36: Regiões de confiança para  $\Delta H_{ads,B}$  versus  $E_A$  obtidas pelas funções de MQ e MQP.

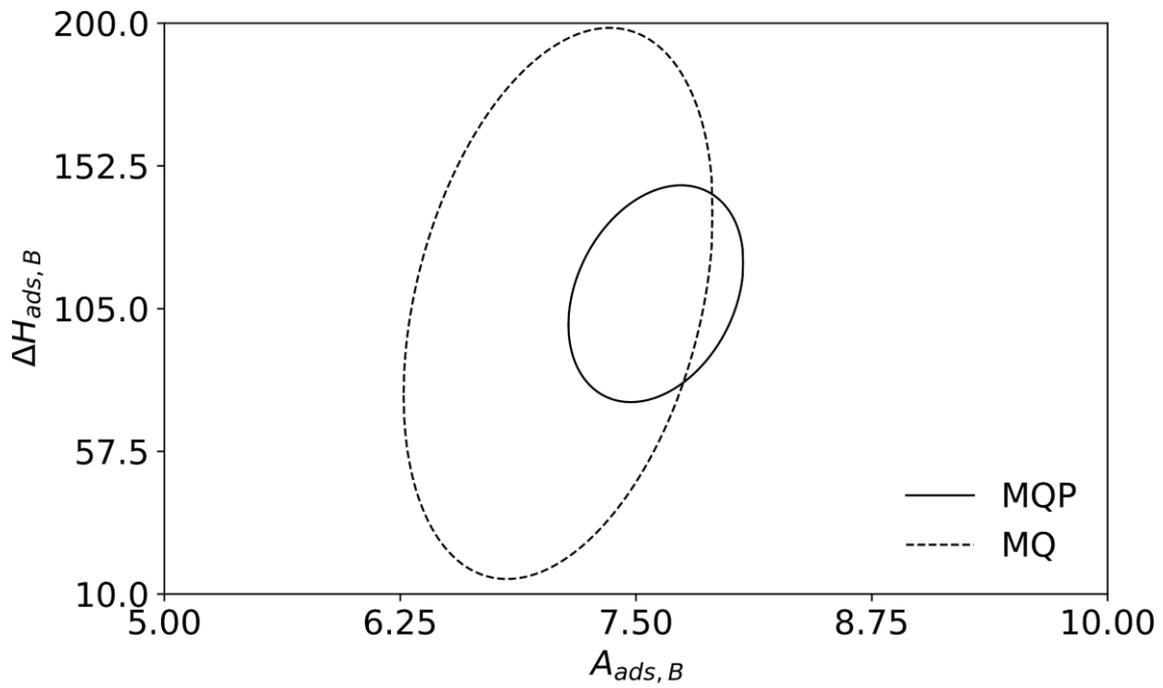


Figura 37: Regiões de confiança para  $\Delta H_{ads,B}$  versus  $A_{ads,B}$ , obtidas pelas funções de MQ e MQP.

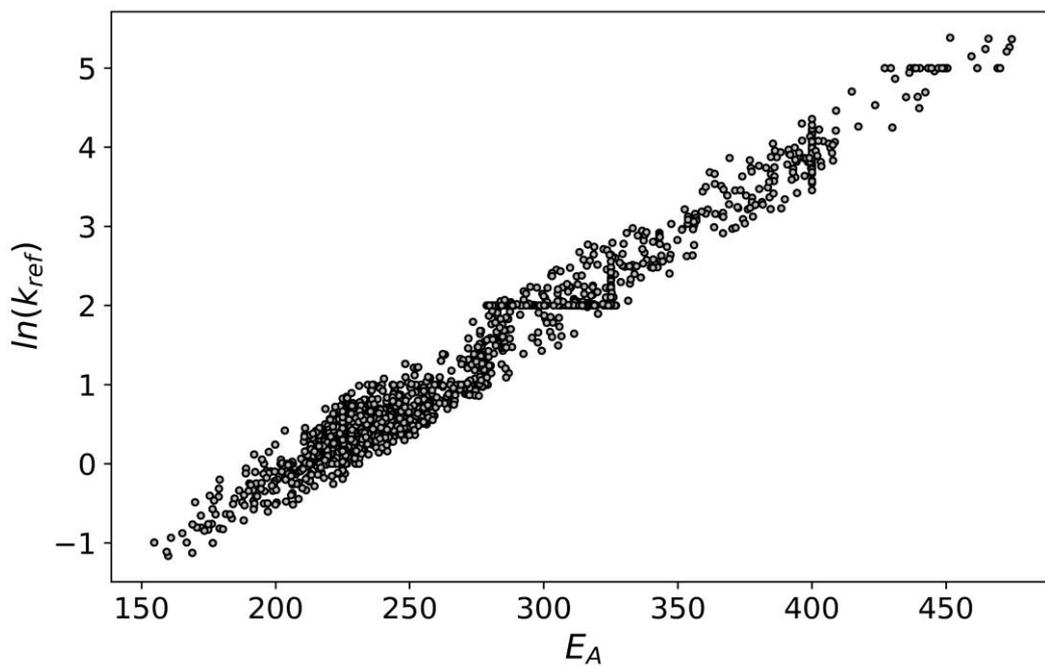


Figura 38: Região de verossimilhança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $E_A$  obtida pela função de MQP.

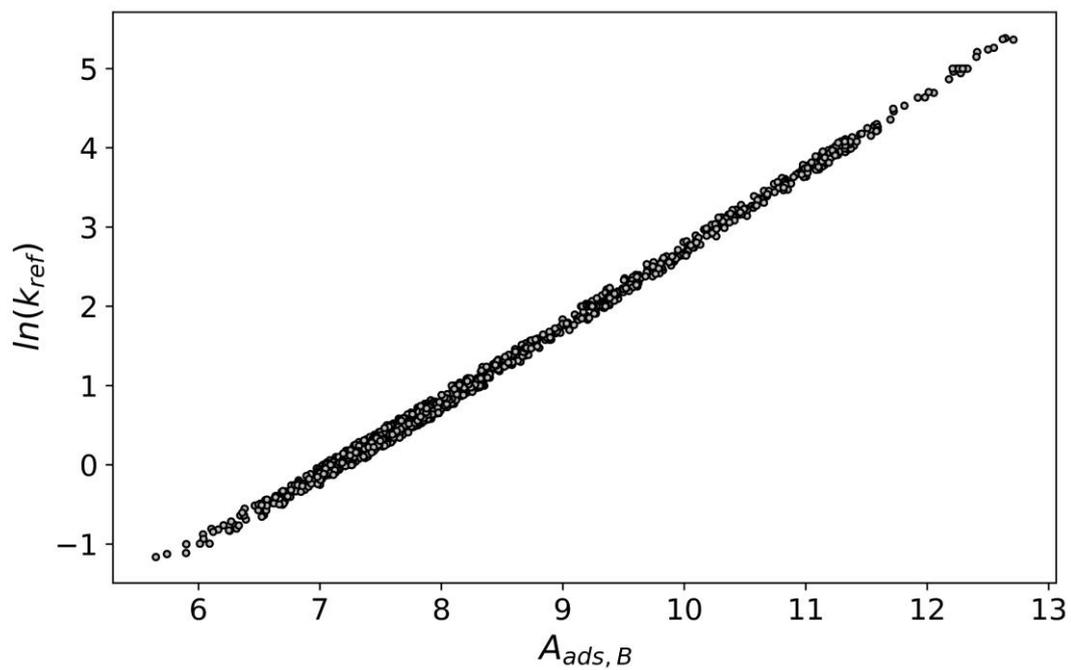


Figura 39: Região de verossimilhança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $A_{ads,B}$  obtida pela função de MQP.

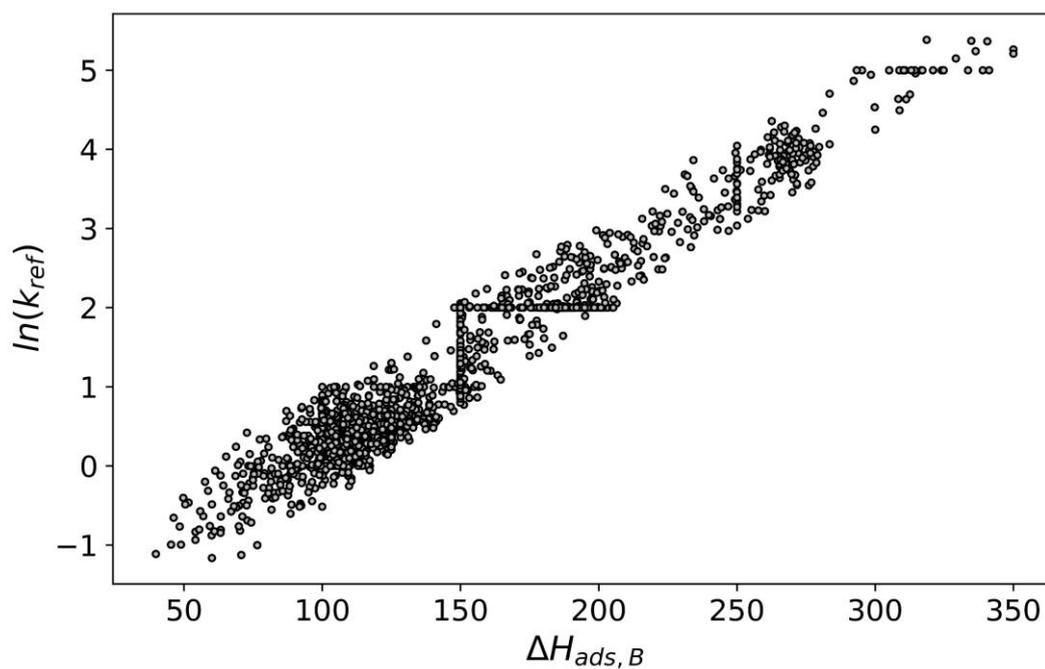


Figura 40: Região de verossimilhança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $\Delta H_{ads,B}$  obtida pela função de MQP.

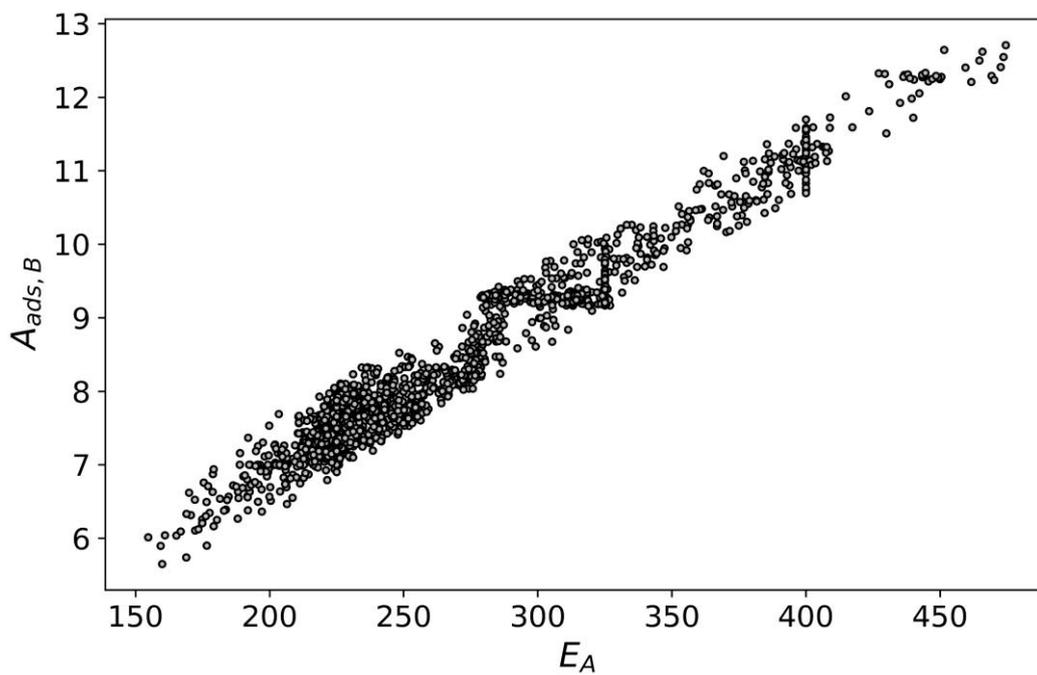


Figura 41: Região de verossimilhança para  $A_{ads,B}$  versus  $E_A$  obtida pela função de MQP.

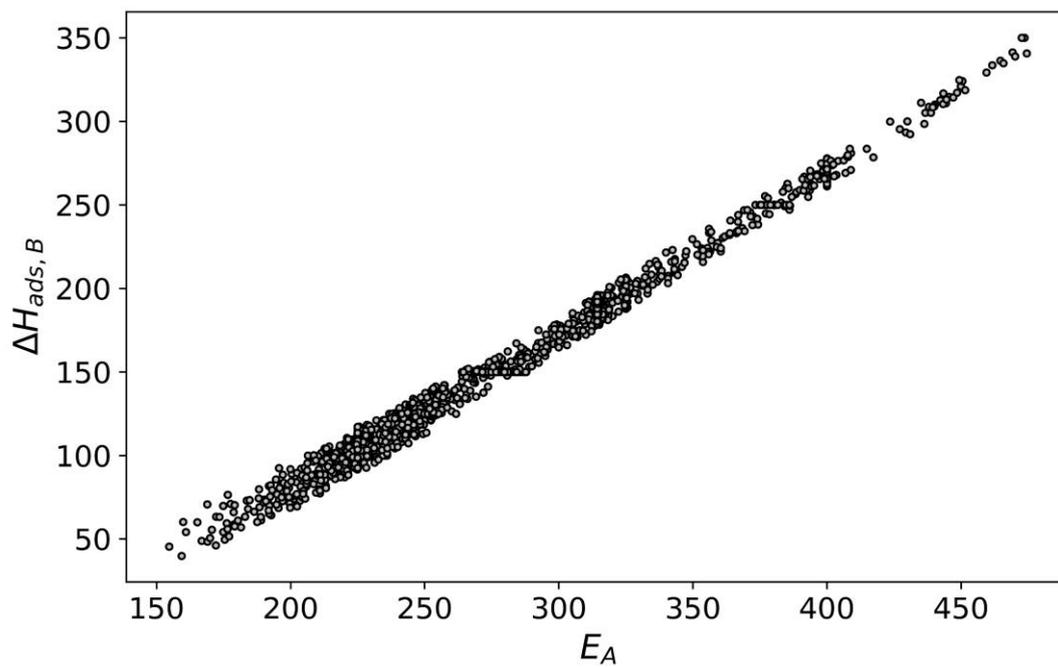


Figura 42: Região de verossimilhança para  $\Delta H_{ads,B}$  versus  $E_A$  obtida pela função de MQP.

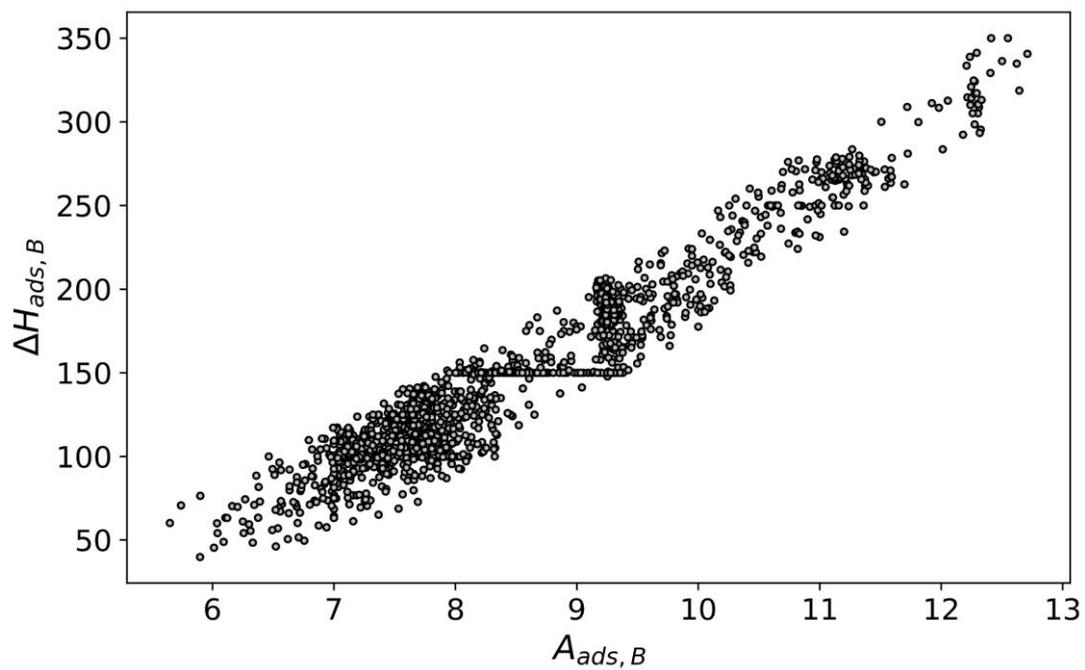


Figura 43: Região de verossimilhança para  $\Delta H_{ads,B}$  versus  $A_{ads,B}$  obtida pela função de MQP.

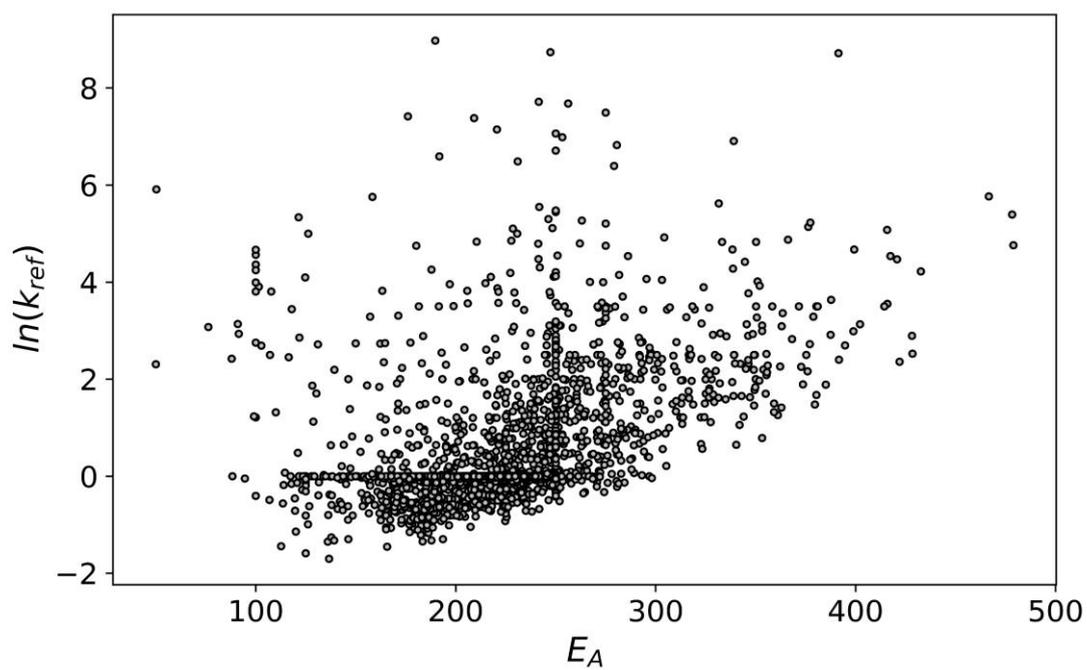


Figura 44: Região de verossimilhança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $E_A$  obtida pela função de MQ.

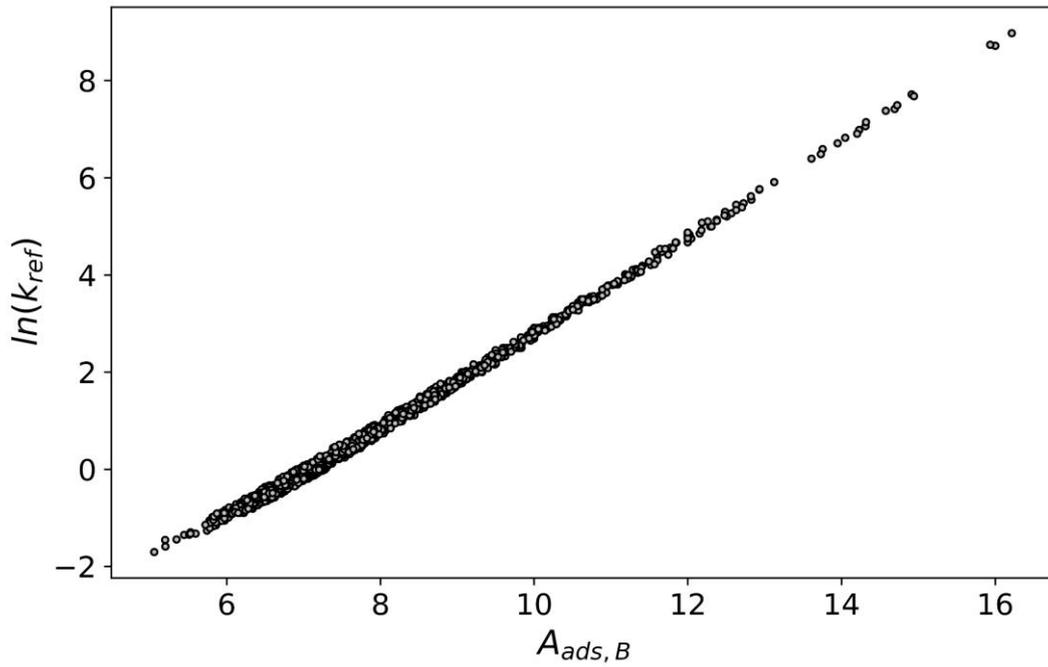


Figura 45: Região de verossimilhança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $A_{ads,B}$  obtida pela função de MQ.

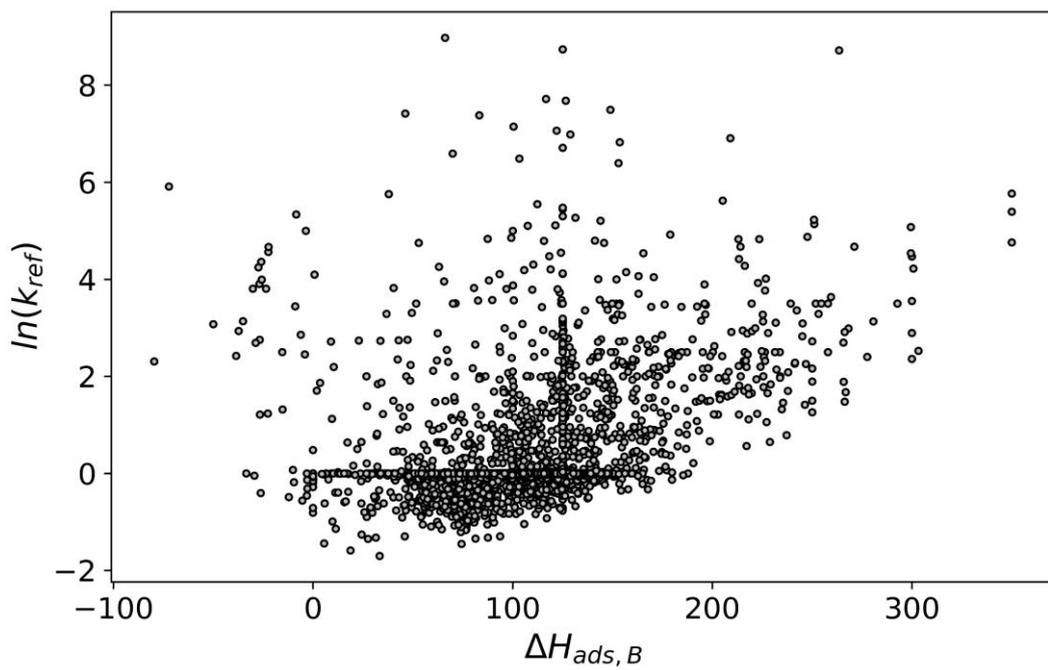


Figura 46: Região de verossimilhança para  $\ln(k_{ref})$  versus  $\Delta H_{ads,B}$  obtida pela função de MQ.

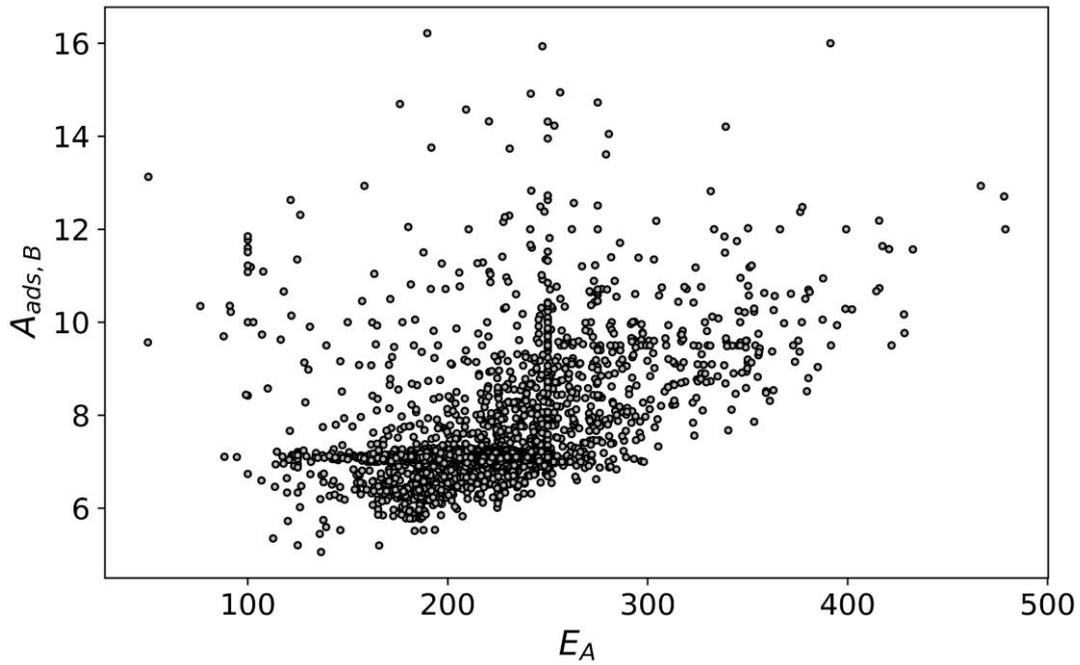


Figura 47: Região de verossimilhança para  $A_{ads,B}$  versus  $E_A$  obtida pela função de MQ.

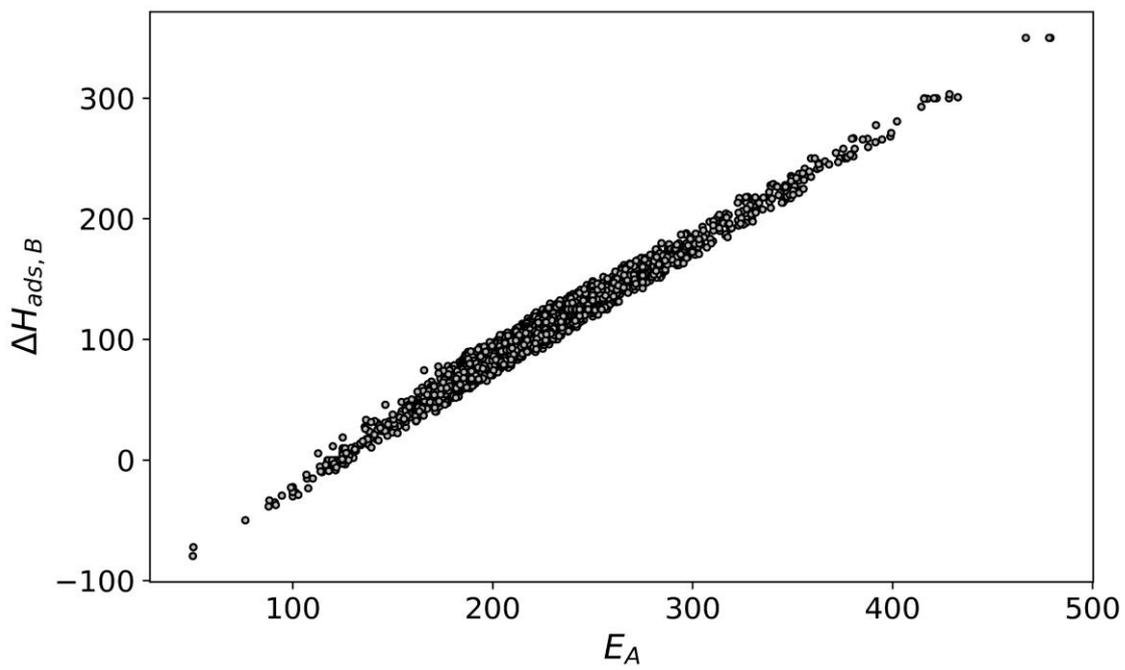


Figura 48: Região de verossimilhança para  $\Delta H_{ads,B}$  versus  $E_A$  obtida pela função de MQ.

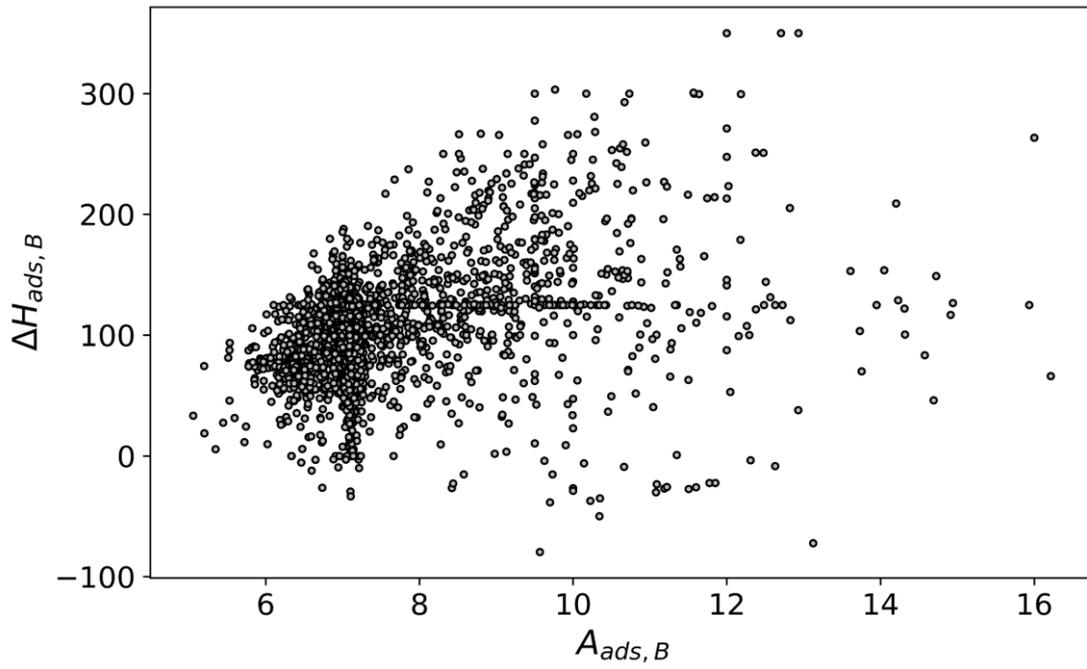


Figura 49: Região de verossimilhança para  $\Delta H_{ads,B}$  versus  $A_{ads,B}$  obtida pela função de MQ.