



# UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

ANDERSON NASCIMENTO PRUDENTE

MODELAGEM, ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E INCERTEZAS NA  
SÍNTESE DE PROPIONATO DE PROPILA EM UM REATOR  
CROMATOGRÁFICO DE LEITO FIXO



SALVADOR  
2023



MODELAGEM, ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E INCERTEZAS NA  
SÍNTESE DE PROPIONATO DE PROPILA EM UM REATOR  
CROMATOGRÁFICO DE LEITO FIXO

Anderson Nascimento Prudente

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em Engenharia  
Industrial, da Universidade Federal da  
Bahia, como parte dos requisitos necessários  
à obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Industrial.

Orientadores: Karen Valverde Pontes

Idelfonso Bessa dos Reis  
Nogueira

Salvador

Agosto de 2023

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Prudente, Anderson Nascimento

Modelagem, estimação de parâmetros e incertezas na  
síntese de propionato de propila em um reator  
cromatográfico de leito fixo / Anderson Nascimento  
Prudente. -- Salvador, 2023.

101 f.

Orientadora: Karen Valverde Pontes.

Coorientador: Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós Graduação em  
Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da  
Bahia, Escola Politécnica, 2023.

1. Propionato de Propila. 2. Estimação de  
parâmetros. 3. Incerteza. 4. NRTL. 5. Langmuir-  
Hinshelwood. I. Pontes, Karen Valverde. II. Nogueira,  
Idelfonso Bessa dos Reis. III. Título.

**MODELAGEM, ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E INCERTEZAS NA  
SÍNTESE DE PROPIL PROPIONATO EM UM REATOR  
CROMATOGRÁFICO DE LEITO FIXO.**

**Anderson Nascimento Prudente**

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

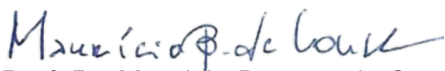
Examinada por:



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Karen Valverde Pontes Vater  
Doutora em Engenharia Química, Brasi, pela Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2008.



Prof. Dr. Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira  
Doutor em Engenharia Química e Biológica, Portugal. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, FEUP, 2018.



Prof. Dr. Mauricio Bezerra de Souza Junior  
Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Brasil, 1993

Assinado por: **Marco Paulo Seabra dos Reis**  
Num. de Identificação: 09806293  
Data: 2023.09.01 17:26:02+01'00'

Prof. Dr. Marco Paulo Seabra dos Reis  
Doutor em Engenharia Química, Portugal, pela Universidade de Coimbra, 2006

Salvador, BA - BRASIL  
08/2023

---

# Agradecimentos

---

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que fizeram parte dessa jornada, mesmo que por um curto período de tempo. Em primeiro lugar, agradeço à minha família, representada por minha mãe, irmão e mais recentemente minha sobrinha, que sempre estiveram ao meu lado, apoiando-me em cada passo.

Durante esta trajetória, quero agradecer ao pessoal do PROTEC de maneira geral, onde iniciei minha jornada acadêmica na pesquisa. Agradeço aos mais antigos, como Rodrigo, Reiner, Carla, Cibele, entre outros, e também aos mais novos, como Felipe e Witã, que constantemente vejo em meio às atividades. Meus agradecimentos também se estendem aos professores Márcio, Daniel e Raony, que sempre estiveram disponíveis para compartilhar seus ensinamentos e conhecimentos sobre Latex e programação, além de momentos descontraídos para um café.

Gostaria de fazer um agradecimento especial ao pessoal com quem convivi na Residência 3-21 da UFBA, em especial a Dona Lene, e também aos meus amigos e conterrâneos de longa data, Derick e Wellington, e, mais recentemente, à Raiana, que compartilham o apartamento comigo hoje. Não posso deixar de mencionar meus amigos pessoais do intercâmbio, da faculdade e da vida: Victor, Renato, Rafael e Phillipe. Também sou grato por ter tido a oportunidade de conhecer, trabalhar e interagir com excelentes pesquisadores e pessoas, como Rodrigo e Carine, e pelo apoio financeiro da FAPESB (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia) com a bolsa N<sup>o</sup>BOL061/2020.

Por fim, meu mais profundo agradecimento aos meus orientadores Karen Pontes e Idelfonso Nogueira pela orientação, compreensão, paciência, ensinamentos e *insights* ao longo dessa jornada.

Cada um de vocês teve um papel significativo no meu crescimento acadêmico e pessoal, e sou grato por todas as experiências compartilhadas. O apoio e a colaboração de todos foram fundamentais para o sucesso deste trabalho. Muito obrigado!

*Dedicatória*

*“Aos meus professores e orientadores, por compartilharem seu conhecimento e me incentivarem a buscar sempre o melhor.”*

---

*“Aos que vieram antes de mim, trilhando caminhos de descoberta e inovação, abrindo portas para novas possibilidades.”*

---

*“Nunca tenha certeza de nada, porque a sabedoria começa com a dúvida.”*

---

Resumo da Dissertação apresentada à UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Esta dissertação aborda a modelagem e estimação de parâmetros, incluindo incertezas e regiões de confiança, para o processo de síntese do Propionato de Propila (ProPro). O estudo emprega um modelo rigoroso que considera a natureza heterogênea do sistema investigado, envolvendo um reator cromatográfico de leito fixo com o catalisador sólido Amberlyst<sup>TM</sup> 46. A abordagem de estimação de parâmetros combina a Otimização por Enxame de Partículas (PSO) e o Método Gradiente (MG) de ponto interior para estimar tanto os parâmetros termodinâmicos quanto cinéticos em duas etapas distintas. Inicialmente, a estimação dos parâmetros termodinâmicos ocorreu utilizando dados de equilíbrio da literatura. Na segunda etapa, para a estimação dos parâmetros cinéticos com o modelo heterogêneo, foram empregados dados experimentais do autor. As incertezas dos dados experimentais foram avaliadas e calculadas para uso na estimação dos parâmetros cinéticos. Através do PSO, os parâmetros foram estimados e suas regiões de confiança determinadas, proporcionando uma compreensão abrangente de suas incertezas. As incertezas dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos são avaliadas e propagadas até as atividades do modelo termodinâmico e nas constantes de Arrhenius e taxa reacional do modelo cinético heterogêneo. Os resultados demonstram uma boa concordância entre as previsões do modelo com os parâmetros estimados neste trabalho e os dados experimentais, refletindo adequadamente a variabilidade estatística das observações experimentais com uma incerteza expandida de 95%. Além disso, o modelo heterogêneo de Langmuir-Hinshelwood apresenta uma representação aprimorada dos dados experimentais, tanto no estado transiente quanto nos estado estacionário, em comparação com o modelo Pseudo-Homogêneo utilizado na literatura. O Desvio Médio Quadrático (RMSD) para a estimação de parâmetros mostra uma melhora significativa em relação aos valores encontrados usando os parâmetros disponíveis na literatura.

**Palavras-chave.** Estimação de Parâmetros, Modelagem de um reator cromatográfico de leito fixo, Incerteza, Propionato de Propila, NRTL, PSO

Abstract of Dissertation presented to PEI/UFBA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

This dissertation addresses the modeling and parameter estimation, including uncertainties and confidence regions, for the Propyl Propionate (ProPro) synthesis process. The study employs a rigorous model that considers the heterogeneous nature of the investigated system, involving a fixed-bed chromatographic reactor with the solid catalyst Amberlyst<sup>TM</sup> 46. The parameter estimation approach combines Particle Swarm Optimization (PSO) and a Gradient Method (GM) to estimate both thermodynamic and kinetic parameters in two distinct steps. Initially, the estimation of thermodynamic parameters occurred using literature equilibrium data. In the second step, for the estimation of kinetic parameters with the heterogeneous model, author's experimental data were employed. Uncertainties of the experimental data were evaluated and calculated for use in the estimation of kinetic parameters. Through PSO, parameters were estimated and their confidence regions determined, providing a comprehensive understanding of their uncertainties. The uncertainties of thermodynamic and kinetic parameters are evaluated and propagated to the activities in the thermodynamic model and to the Arrhenius constants and reaction rate of the heterogeneous kinetic model. The results demonstrate good agreement between the model predictions with the parameters estimated in this work and the experimental data, adequately reflecting the statistical variability of the experimental observations with an expanded uncertainty of 95%. Moreover, the heterogeneous Langmuir-Hinshelwood model presents an improved representation of the experimental data, both in transient and steady states, compared to the Pseudo-Homogeneous model used in the literature. The Root Mean Square Deviation (RMSD) for parameter estimation shows a significant improvement compared to the values found using parameters available in the literature.

**Keywords.** Parameter Estimation, Modeling of a Fixed-Bed Chromatographic Reactor, Uncertainty, Propyl Propionate, NRTL, PSO



---

# Sumário

---

<b>Lista de Figuras</b>	<b>j</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>m</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>n</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>u</b>
<b>1 Introdução e Contextualização</b>	<b>1</b>
1.1 Considerações iniciais . . . . .	1
1.2 Motivação . . . . .	2
1.3 Objetivos . . . . .	5
1.3.1 Objetivo Geral . . . . .	5
1.3.2 Objetivos Específicos . . . . .	6
1.4 Organização do Trabalho . . . . .	6
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>8</b>
2.1 Introdução . . . . .	8
2.2 Sistema reacional . . . . .	8
2.2.1 Reação de esterificação . . . . .	8
2.2.2 Reação de esterificação para o Propionato de Propila . . . . .	9
2.2.3 Mecanismo de Reação . . . . .	9
2.2.4 Catalisadores e reações secundárias . . . . .	10
2.3 Estado da arte sobre a modelagem e estimação de parâmetros para a síntese do Propionato de Propila . . . . .	12
2.4 Incerteza de medição . . . . .	16
2.4.1 Tratamento da incerteza pelo GUM . . . . .	18
2.4.1.1 Introdução . . . . .	18
2.4.1.2 Incerteza combinada e expandida . . . . .	20

2.5	Incerteza em técnicas cromatográficas . . . . .	21
2.6	Estimação dos parâmetros . . . . .	22
2.6.1	Modelagem e Estimação dos parâmetros termodinâmicos . . . . .	22
2.6.2	Modelagem e Estimação dos parâmetros cinéticos . . . . .	23
2.6.3	Resolução do problema de Estimação de parâmetros . . . . .	24
2.6.4	Região de confiança e incerteza dos parâmetros . . . . .	25
2.7	Conclusão . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>28</b>
3.1	Introdução . . . . .	28
3.2	Configuração e procedimento Experimental . . . . .	28
3.3	Planejamento experimental . . . . .	30
3.4	Determinação da Incerteza experimental . . . . .	31
3.4.1	Incerteza experimental da amostragem . . . . .	31
3.4.2	Incerteza experimental da calibração . . . . .	33
3.5	Modelagem do reator de leito fixo . . . . .	34
3.5.1	Balanço de massa global . . . . .	35
3.5.2	Balanço mássico na partícula . . . . .	37
3.5.3	Condições de contorno . . . . .	38
3.6	<i>Non-Random Two-Liquid</i> - NRTL . . . . .	39
3.7	Estimação de parâmetros . . . . .	40
3.7.1	Problema de Estimação de parâmetros termodinâmicos . . . . .	40
3.7.2	Problema de Estimação de parâmetros cinéticos . . . . .	41
3.7.3	Solução numérica da estimação de parâmetros . . . . .	41
3.8	Construção da região de confiança . . . . .	43
3.9	Preenchimento da região de confiança . . . . .	44
3.10	Incerteza dos parâmetros . . . . .	45
3.10.1	Determinação da Incerteza dos parâmetros termodinâmicos . . . . .	45
3.10.2	Determinação da Incerteza dos parâmetros Cinéticos . . . . .	47
3.11	Conclusão . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>48</b>
4.1	Introdução . . . . .	48

4.2	Resultados do planejamento experimental . . . . .	48
4.3	Incertezas experimentais . . . . .	50
4.3.1	Curva de calibração . . . . .	50
4.3.2	Análise de incertezas . . . . .	52
4.4	Estimação de parâmetros Termodinâmicos . . . . .	59
4.5	Estimação de parâmetros Cinéticos . . . . .	64
4.6	Incerteza da Estimação dos parâmetros Termodinâmicos . . . . .	68
4.7	Incerteza da Estimação dos parâmetros cinéticos . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Conclusão e trabalhos futuros</b>	<b>71</b>
5.1	Conclusões . . . . .	71
5.2	Sugestão de trabalhos futuros . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Apêndice</b>	<b>74</b>
6.1	Curvas cinéticas experimentais . . . . .	74
6.2	Gráficos de predição para a estimação dos parâmetros termodinâmicos	88

---

# Lista de Figuras

---

2.1	Rotas reacionais para a síntese do Propionato de Propila. . . . .	11
3.1	Configuração experimental da planta piloto. . . . .	29
3.2	Reator cromatográfico de leito fixo. Onde $\mu_i$ é a velocidade intersticial, $z$ é direção axial do leito, $L$ é comprimento do leito, $C_i$ é a concentração da espécie $i$ no leito e $q_i$ é concentração adsorvida na partícula. . . . .	35
4.1	Variabilidade experimental das concentrações para diferentes configurações. . . . .	49
4.2	Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R01 para água (a), propanol (b), ácido propanóico (c) e propionato de propila (d). . . . .	54
4.3	Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R01 para todos os componentes. . . . .	55
4.4	Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R13 para água (a), propanol (b), ácido propanóico (c) e propionato de propila (d). . . . .	56
4.5	Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R13 para todos os componentes. . . . .	57
4.6	Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R14 para água (a), propanol (b), ácido propanóico (c) e propionato de propila (d). . . . .	58
4.7	Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R14 para todos os componentes. . . . .	58

4.8	Região de confiança 2D da estimação dos parâmetros termodinâmicos: a) $\Delta g'_{12}$ x $\Delta g'_{21}$ , b) $\Delta g'_{13}$ x $\Delta g'_{31}$ , c) $\Delta g'_{14}$ x $\Delta g'_{41}$ , d) $\Delta g'_{23}$ x $\Delta g'_{32}$ , e) $\Delta g'_{24}$ x $\Delta g'_{42}$ , f) $\Delta g'_{34}$ x $\Delta g'_{43}$ . . . . .	62
4.9	Região de confiança 3D da estimação dos parâmetros termodinâmicos: a) $\Delta g'_{12}$ x $\Delta g'_{21}$ , b) $\Delta g'_{13}$ x $\Delta g'_{31}$ , c) $\Delta g'_{14}$ x $\Delta g'_{41}$ , d) $\Delta g'_{23}$ x $\Delta g'_{32}$ , e) $\Delta g'_{24}$ x $\Delta g'_{42}$ , f) $\Delta g'_{34}$ x $\Delta g'_{43}$ . . . . .	63
4.10	Região de confiança 2D e 3D da estimação dos parâmetros cinéticos: $A_1$ , $E_1$ . . . . .	65
4.11	Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R01 para todos os componentes. . . . .	66
4.12	Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R13 para todos os componentes. . . . .	67
4.13	Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R14 para todos os componentes . . . . .	67
6.1	Experimento 1 com $T=40^{\circ}\text{C}$ , $5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	74
6.2	Experimento 2 com $T=40^{\circ}\text{C}$ , $7.5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	75
6.3	Experimento 3 com $T=40^{\circ}\text{C}$ , $2.5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	76
6.4	Experimento 4 com $T=30^{\circ}\text{C}$ , $5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	77
6.5	Experimento 5 com $T=30^{\circ}\text{C}$ , $7.5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	78
6.6	Experimento 6 com $T=30^{\circ}\text{C}$ , $2.5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	79
6.7	Experimento 7 com $T=50^{\circ}\text{C}$ , $2.5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	80
6.8	Experimento 8 com $T=50^{\circ}\text{C}$ , $5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	81
6.9	Experimento 9 com $T=50^{\circ}\text{C}$ , $7.5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	82
6.10	Experimento 10 com $T=40^{\circ}\text{C}$ , $1\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	83
6.11	Experimento 11 com $T=30^{\circ}\text{C}$ , $1\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	84
6.12	Experimento 12 com $T=50^{\circ}\text{C}$ , $1\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. . . . .	85
6.13	Experimento 13 com $T=40^{\circ}\text{C}$ , $5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:2 nPOH:nAcP. . . . .	86
6.14	Experimento 14 com $T=40^{\circ}\text{C}$ , $5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 2:1 nPOH:nAcP. . . . .	87
6.15	Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de $293.15\text{K}$ para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase aquosa. . .	88
6.16	Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de $293.15\text{K}$ para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase orgânica. .	89

- 6.17 Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de  $303.15K$  para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase aquosa. . . 89
- 6.18 Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de  $303.15K$  para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase orgânica. . . 90
- 6.19 Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de  $313.15K$  para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase aquosa. . . 90
- 6.20 Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de  $313.15K$  para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase orgânica. . . 91
- 6.21 Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de  $333.15K$  para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase aquosa. . . 91
- 6.22 Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de  $333.15K$  para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase orgânica. . . 92

---

# Lista de Tabelas

---

2.1	Revisão da literatura sobre a modelagem da síntese de Propionato de Propila. . . . .	12
3.1	Resumo dos experimentos realizados na planta piloto do LRSE. . . . .	30
4.1	Análise de Variância (ANOVA) . . . . .	49
4.2	Concentrações de referência para a construção da curva de calibração e determinação da incerteza sobre o procedimento experimental. . . . .	50
4.3	Desvio padrão relativo da média para as concentrações de referência. . . . .	51
4.4	Parâmetros intermediários para a avaliação da incerteza do procedimento de calibração. . . . .	52
4.5	Média do desvio padrão dos resíduos da comparação entre valor da amostra e o de referência mais próximo. . . . .	53
4.6	Média da incerteza experimental das frações molares. . . . .	59
4.7	Valores dos parâmetros da estimação termodinâmica LLE. . . . .	60
4.8	Valores do $RMDS^T$ . . . . .	64
4.9	Valores e incertezas dos parâmetros cinéticos. . . . .	64
4.10	Valores de $RMDS^K$ para cada temperatura. . . . .	65
4.11	Incerteza e covariância dos parâmetros. . . . .	68
4.12	Incerteza do coeficiente de atividade. . . . .	68
4.13	Incerteza das atividades em cada fase e em cada temperatura. . . . .	69
4.14	Médias das incertezas das atividades em cada fase para todas temperaturas. . . . .	69
4.15	Valores e incertezas dos parâmetros cinéticos. . . . .	70
4.16	Incertezas-chave nas previsões do modelo. . . . .	70

---

# Lista de Símbolos

---

$A$	Constante pré-exponencial, p. 15
$A_i$	Área do cromatógrafo, p. 33
$A_s$	Área da secção transversal do reator, p. 36
$CR_{ellipse}$	Região de Confiança hiperelipsoidal, p. 44
$C_T$	Concentração molar total, p. 37
$C_{conf}$	Equação derivada da condição de Fisher-Snedecor, p. 44
$C_i$	Concentração da espécie $i$ no leito, p. 36
$C_{ref}(Mol/L)$	Concentração de referência, p. 32
$D_{Ai}^0$	coeficiente de difusão do componente A diluído no componente $i$ , p. 38
$D_{A,B}^0$	Coeficiente de difusividade do soluto $A$ no solvente $B$ , p. 38
$D_{ax}$	Coeficiente axial de dispersão, p. 36
$Dif_{mix}$	Difusividade na mistura, p. 38
$E_A$	Energia de ativação, p. 15
$FO$	Função Objetivo, p. 40
$FO_{cond}$	Valor da condição de Fisher-Snedecor, p. 43
$FO_{opt}$	Valor da função objetivo no ponto ótimo, p. 43
$F_\alpha$	Função de Fisher dada uma probabilidade $\alpha$ , p. 43
$G_{ji}$	Parâmetro de interação entre os componentes $i$ e $j$ , p. 39



$K_{AcP}$	Constante de adsorção do AcP, p. 24
$K_{L,i}$	Coefficiente de transferência de massa externa, p. 37
$K_{POH}$	Constante de adsorção do POH, p. 24
$K_{ProPro}$	Constante de adsorção do ProPro, p. 24
$K_W$	Constante de adsorção do W, p. 24
$K_\infty$	Fator pré-exponencial de equilíbrio, p. 16
$L$	Comprimento da reator, p. 36
$NC$	Número de componentes, p. 38
$Pe$	Numero de Peclet, p. 36
$Q$	Vazão experimental da bomba HLPC, p. 30
$Q_{XX}((mol/L)^2)$	Variância não normalizada, p. 34
$Q_{max,i}$	Capacidade máxima de adsorção da isoterma de Langmuir para $i$ , p. 38
$R$	Constante universal dos gases, p. 15
$R$	Matriz de rotação, p. 44
$RMSD^T$	RMDS para a estimação de parâmetros termodinâmicos, p. 40
$RSD_i$	Desvio padrão relativo da média, p. 32
$R_i$	Razão $R_i$ entre uma concentração observada e uma de referência, p. 33
$Re$	Número de Reynolds, p. 38
$SD_{xy}(mol/L)$	Média do desvio padrão dos resíduos da comparação entre valor da amostra e o de referência mais próximo, p. 34
$S_{XX}(X_i)$	Desvio padrão experimental da média, p. 19
$Sc$	Número de Schmidt, p. 38

$Sh$	Número de Sherwood, p. 38
$T_{exp}$	Temperatura experimental, p. 15
$U(Y)$	Incerteza expandida, p. 21
$V_{M,i}$	Volume molar, p. 37
$X_i$	$i$ -ésima grandeza de entrada que compõe a função de medição dependente $Y$ , p. 18
$X_{amostra,i}(mol/L)$	Concentração da amostra, p. 34
$X_{mref}(mol/L)$	Concentração média de todas as concentrações de referência, p. 34
$Y$	mensurando medido indiretamente em função de $f$ , a qual é estabelecida por um modelo matemático, p. 18
$Y_{int}$	Intervalo de abrangência, p. 21
$\Delta H_{Reação}$	Entalpia da reação, p. 16
$\Delta g'_{ij}$	Parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL, p. 39
$\alpha_{ij}$	Fator de não-aleatoriedade, p. 39
$\bar{X}$	Média de uma série de medições de tamanho $n$ , p. 18
$\bar{\Delta} g'_{ij}$	Média dos parâmetros Termodinâmicos, p. 46
$\beta_0$	Coefficiente do modelo de regressão linear múltipla, p. 31
$\beta_1$	Coefficiente do modelo de regressão linear múltipla, p. 31
$\beta_2$	Coefficiente do modelo de regressão linear múltipla, p. 31
$\beta_3$	Coefficiente do modelo de regressão linear múltipla, p. 31
$\chi_i$	Conversão média para o componente $i$ , p. 30
$\frac{\partial f}{\partial X_i}$	Derivada parcial de uma função genérica $f$ sobre uma grandeza genérica $X_i$ , p. 20

$\epsilon$	Erro residual do modelo de regressão linear múltipla, p. 31
$\eta$	Viscosidade do fluido, p. 38
$\eta_{mix}$	Viscosidade na mistura, p. 38
$\gamma^{IIj}$	Coefficiente de atividade da fase aquosa, p. 46
$\gamma^{Ij}$	Coefficiente de atividade da fase orgânica, p. 46
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade, p. 16
$(u_{a_{jII}})$	Incerteza da atividade da fase aquosa, p. 46
$(u_{a_{jI}})$	Incerteza da atividade da fase orgânica, p. 46
$\mu_i$	Velocidade intersticial, p. 36
$\rho$	Densidade do fluido, p. 38
$\rho_b$	Densidade do leito, p. 37
$\theta$	Ângulo da elipse, p. 44
$\varepsilon$	Porosidade do leito, p. 36
$\varphi_i$	Fluxo molar, p. 36
$\vec{V}_y$	Matriz quadrada com a variância do PSO, p. 45
$\vec{\theta}_T$	Parâmetros termodinâmicos, p. 23
$\vec{\theta}$	Nova população de parâmetros, p. 45
$\vec{\theta}$	Vetor contendo os parâmetros a serem estimados, p. 40
$\vec{\theta}_K$	Vetor do parâmetros cinéticos, p. 41
$\vec{\theta}_{PSO}$	Matriz com a média dos parâmetros da população do PSO, p. 45
$a$	Coefficiente linear, p. 33
$a$	Eixo projetado sobre $x$ , p. 44

$a_{AcP}$	Atividade do AcP, p. 15
$a_{POH}$	Atividade do POH, p. 15
$a_{ProPro}$	Atividade do ProPro, p. 15
$a_W$	Atividade do W, p. 15
$a_i$	Atividade do componente $i$ , p. 16
$b$	Coefficiente angular, p. 33
$b$	Eixo projetado sobre $y$ , p. 44
$c$	Concentração da amostra, p. 33
$ellipse_x, ellipse_y$	Região de confiança hiperelipsoidal antes da rotação em $x$ e $y$ , p. 44
$f$	função entre o mensurando $Y$ e as grandezas de entrada $X_i$ , p. 18
$f(\vec{x})$	população gerada pelas saídas da gaussiana padrão, p. 45
$k$	Contante cinética direta, p. 15
$k$	Fator de abrangência, p. 21
$k(T_{exp})$	Contante cinética direta em função de $T_{exp}$ , p. 15
$keq$	Contante cinética de equilíbrio, p. 15
$nFisher$	Número de pontos pré-selecionados da população do PSO pelo método Fisher-Snedecor, p. 46
$n_T$	Número de mols totais, p. 30
$n_i$	Número de mols de $i$ , p. 30
$n_m$	Número de medidas (ou valores simulados dos parâmetros), p. 43
$n_p$	Número de parâmetros, p. 43

$n_y$	Número de saídas do modelo, p. 43
$n_{RL}$	Número de mols do reagente limitante, p. 30
$n_{Temp}$	Numero de temperaturas avaliadas, p. 41
$n_{tie}$	Número total de linhas de amarração, p. 40
$n_t$	Número total de dados experimentais no tempo em uma temperatura $T$ , p. 41
$nc$	Número de componentes, p. 40
$p$	Numero de repetições para uma amostra, p. 34
$q_i$	Concentração adsorvida na partícula, p. 36
$q_i^*$	Concentração adsorvida do componente $i$ em equilíbrio com $C_i$ , p. 37
$r(x_i, x_j)$	Coefficiente de correlação, p. 21
$r_{ProPro}^{PH}$	Taxa reacional pelo modelo Pseudo-Homogêneo, p. 15
$r_{ProPro}$	Taxa reacional pelo modelo LH, p. 24
$r_p$	Raio da partícula, p. 37
$s_i$	Coefficiente de sensibilidade, p. 21
$s_{XX}(X_i)$	Desvio padrão experimental, p. 19
$t$	Tempo (s), p. 36
$u(X_i)$	Incerteza padrão final da grandeza $X_i$ , p. 20
$u(X_i, X_j)$	Covariância entre duas grandezas $i$ e $j$ , p. 20
$u_{x_i}^T$	Incerteza padrão para a fração molar, p. 40
$u_c(Y)$	Incerteza combinada para $Y$ , p. 20
$u_{LOD}$	Incerteza do limite de detecção, p. 33

$u_{\Delta g'_{ij}, \Delta g'_{ji}}$	Covariância dos parâmetros Termodinâmicos, p. 46
$u_{\Delta g'_{ij}}$	Incerteza dos parâmetros Termodinâmicos, p. 46
$u_A(X_i)$	Incerteza do tipo A, p. 19
$u_B$	Incerteza do tipo B, p. 20
$u_{a_{geral}}$	Incerteza da atividade geral, p. 46
$u_{amostra, cal}$	Incerteza da amostra com relação ao processo de calibração, p. 34
$u_{amostra, i}$	Incerteza relativa da média da amostra, p. 33
$u_{cal}$	Incerteza do processo de calibração, p. 34
$u_f$	Velocidade do fluido, p. 38
$u_k$	Incerteza da constante cinética direta, p. 47
$u_{rep}$	Incerteza da repetibilidade, p. 33
$u_r$	Incerteza da taxa, p. 47
$u_{true}$	Incerteza do valor verdadeiro, p. 32
$v_{RL}$	Coefficiente estequiométrico do reagente limitante, p. 30
$v_i$	Coefficiente estequiométrico, p. 16
$x_i^f$	Fração molar de $i$ no equilíbrio, p. 30
$x_i^{exp}$	Fração molar experimental, p. 23
$z$	Direção Axial do leito, p. 36

---

# Lista de Abreviaturas

---

ANOVA	Análise de Variância, p. 7
AcP	Ácido propanoico, p. 3
CG	Cromatografia Gasosa, p. 27
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, p. 3
GUM	<i>Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty</i> , p. 17
HAP	Hazard Air Pollutant, p. 3
HPLC-	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , p. 27
LH	Langmuir-Hinshelwood, p. 7
LLE	Equilíbrio Líquido-Líquido, do inglês <i>Liquid-Liquid-Equilibrium</i> , p. 27
LOD	Limite de detecção, p. 27
LRSE	Laboratory of Reaction and Separation Engineering da FEUP, p. 3
MC	Monte Carlo, p. 27
MG	Método do gradiente de ponto interior, p. 27
NRTL	Non-Random Two-Liquid, p. 7
PH	Pseudo-Homogêneo, p. 7
POH	Propanol, p. 3

PSO	Otimização por enxame de partículas, do inglês ( <i>Particle Swarm Optimization</i> ), p. 27
ProPro	Propionato de Propila, p. 3
RCLF	Reator cromatográfico de leito fixo, p. 3
RC	Regiões de Confiança, p. 27
RMDS	<i>Root Mean Square Deviation</i> , p. 7
RSD	Desvio relativo da média, do inglês <i>Relative Standard Deviation</i> , p. 27
SD	Desvio padrão, do inglês <i>Standard Deviation</i> , p. 27
SMBR	Reator de leito móvel simulado, do inglês "Simulated Moving Bed Reactor", p. 3
UNIFAC	<i>UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient</i> , p. 7
UNIQUAC	<i>UNIversal QUAsi-Chemical</i> , p. 27
VLE	Equilíbrio Líquido-Vapor, do inglês <i>Vapor-Liquid-Equilibrium</i> , p. 27
W	Água, p. 3



---

# Capítulo 1

## Introdução e Contextualização

---

### 1.1 Considerações iniciais

A indústria química, assim como outros setores, demanda inovação contínua para enfrentar desafios presentes e futuros, assegurando a produção de produtos de alta qualidade e acessíveis. Questões como demanda energética, sustentabilidade e custos elevados representam desafios significativos. Diante disso, a busca por operações mais eficientes e sustentáveis torna-se uma prioridade imperativa. Engenheiros desempenham um papel crucial nesse cenário, sendo essenciais para impulsionar a inovação e possibilitar a redução do consumo de energia, emissões, geração de resíduos e riscos associados (MATERA et al., 2019). A habilidade dos engenheiros em inovar é fundamental para moldar o futuro das operações químicas, permitindo que o setor enfrente os desafios atuais e crie soluções sustentáveis e eficazes.

No âmbito da inovação, é fundamental não apenas tornar os processos e reações mais eficientes, mas também pensar no futuro e na substituição de matérias-primas de origem fóssil por alternativas renováveis e mais sustentáveis, promovendo a descarbonização. Um exemplo dessa substituição é a troca do xileno e tolueno, matérias-primas amplamente utilizadas na indústria química, pelo propionato de propila, um éster derivado de fontes renováveis como biomassa ou resíduos agrícolas. Essa substituição reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil e tem benefícios ambientais, como a redução de emissões de gases de efeito estufa e a diminuição da pegada de carbono na produção química (DUARTE, 2006).

Como questão central na indústria química, a inovação pode ser abordada de diversas formas. Às vezes, significa criar algo completamente novo, mas muitas vezes é aprimorar algo que já existe para torná-lo mais eficiente, confiável e acessível

(BESSANT e CAFFYN, 1997). Na perspectiva do engenheiro industrial, esta inovação pode ser vista na modelagem rigorosa e na estimação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos mais precisos e confiáveis para reações químicas, utilizando a base de dados da própria indústria, via artigos acadêmicos ou experimentalmente numa planta piloto.

A modelagem rigorosa da síntese de um produto, utilizando um modelo mais completo para a representação da cinética reacional, desempenha um papel crucial no entendimento e aprimoramento dos processos químicos. Ao superar as limitações dos modelos simplificados, a modelagem rigorosa permite uma compreensão mais profunda dos fenômenos envolvidos, agregando conhecimento ao sistema em estudo (LILJA *et al.*, 2002). Por sua vez, a estimação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos é uma importante ferramenta para a indústria química no desenvolvimento de processos mais eficientes, econômicos, seguros e sustentáveis para a produção de diversos produtos químicos. É fundamental que estas estimativas de parâmetros sejam mais confiáveis através estimação das incertezas envolvidas e precisas ao se utilizar dados confiáveis com modelos matemáticos que mais se aproximam de uma situação real (HAJIPOUR e SATYRO, 2011).

A modelagem robusta que acompanha a estimação de parâmetros pode trazer benefícios significativos para a indústria química, especialmente nas reações de esterificação que são amplamente utilizadas na produção de diversos produtos, como plásticos, lubrificantes e resinas (MATERA *et al.*, 2019).

## 1.2 Motivação

O propionato de propila é um composto químico que tem sido estudado por suas diversas aplicações em várias áreas, incluindo medicina e biotecnologia. Algumas pesquisas sugerem que ele tem propriedades antioxidantes e é eficaz na inibição do crescimento de bactérias e fungos (MONEDEIRO *et al.*, 2021). Por isso, ele pode ser utilizado como conservante em produtos alimentares ajudando a prolongar sua vida útil, e adicionalmente como plastificante na produção de plásticos e borrachas (XU *et al.*, 2014). Há ainda outros estudos que exploram o potencial do propionato de propila em outras áreas, como na produção de medicamentos e na indústria de

fragrâncias e aromas (NOGUEIRA *et al.*, 2018).

A importância deste produto se deve às suas propriedades químicas, como sua estabilidade, solubilidade e capacidade de inibir o crescimento microbiano. Algumas dessas propriedades são semelhantes às do xileno e tolueno, o que o torna um potencial substituto para esses compostos. No entanto, o propionato de propila apresenta diversas vantagens em relação a ambos. Por exemplo, ele não é considerado um Poluente Atmosférico Perigoso (do inglês *Hazard Air Pollutant - HAP*), conforme definido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). Além disso, o propionato de propila é menos prejudicial à saúde e emite um odor mais suave e agradável (DUARTE, 2006).

Esta dissertação tem como foco a modelagem cinética da reação de esterificação do ácido propanoico (AcP) e propanol (POH) para produzir água (W) e propionato de propila (ProPro) por meio da aplicação de um modelo cinético rigoroso em um reator cromatográfico de leito fixo (RCLF). O modelo cinético rigoroso para a reação em leito fixo será o de Langmuir-Hinshelwood (LH), o qual será validado com dados experimentais previamente obtidos pelo autor desta dissertação nas instalações da FEUP (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto) em parceria com o LRSE (*Laboratory of Separation and Reaction Engineering*) da Universidade do Porto. Segundo BAXTER e HU (2002), este modelo é o mais adequado para representar a cinética reacional quando o catalisador utilizado é uma resina sólida heterogênea. Para a validação do modelo, os parâmetros cinéticos serão estimados e suas respectivas regiões de abrangência serão determinadas a fim de agregar maior confiabilidade ao modelo.

A viabilidade da produção deste composto por uma rota mais econômica e ambientalmente amigável potencializa a utilização do ProPro em detrimento de solventes nocivos ao meio ambiente e à saúde. Atualmente, a destilação reativa é apontada como uma rota de produção eficiente e ambientalmente amigável em comparação com as rotas tradicionais para este processo. Porém, estudos mais recentes ((SANTANA *et al.*, 2020; NOGUEIRA *et al.*, 2018)) demonstram que esta reação de esterificação pode ser realizada em unidades de cromatografia contínua, como nos reatores de leito móvel simulado (SMBR). CONSTANTINO *et al.* (2015) aponta a tecnologia SMBR como uma rota ainda mais eficiente, de baixo custo energético e

produtividade competitiva com as colunas de destilação reativa, além de ser mais fácil promover a separação para moléculas complexas. Desta forma, são necessários estudos mais aprofundados com o foco nesse sistema para que se possa demonstrar os prós e contras da tecnologia SMBR frente à destilação reativa, e uma das etapas prévias à tecnologia SMBR é a modelagem no reator de leito fixo que compõe a unidade. O modelo do RCLF desenvolvido nesta dissertação poderá servir como base para a modelagem de uma unidade SMBR (*Simulated Moving Bed Reactor*) na produção do ProPro, sendo flexibilizado de tal forma que pode ser usado, com dados experimentais adequados, na produção de outros ésteres.

Apesar de haver estudos na literatura sobre modelagem do RCLF (CONSTANTINO *et al.*, 2015; GANDI *et al.*, 2006; NOGUEIRA *et al.*, 2018, 2019b; PEREIRA *et al.*, 2009; SILVA e RODRIGUES, 2002), há uma certa carência, principalmente, no que diz respeito aos parâmetros obtidos por modelos cinéticos que levam em conta as constantes de adsorção na taxa reacional. Além disso, a estimação da região de abrangência e incerteza destes parâmetros é pouco vista na literatura. Atualmente, a literatura apresenta um conjunto de parâmetros cinéticos para a síntese do ProPro através da tese de DUARTE (2006), o qual é amplamente utilizado na maioria dos artigos que trata sobre esta síntese. Entretanto este conjunto de parâmetros possui algumas limitações, a saber:

- É utilizado um modelo cinético simplificado, o Pseudo-Homogêneo (PH), apesar da reação ser catalisada por um catalisador heterogêneo, a resina Amberlyst 46;
- É utilizado como modelo termodinâmico o UNIFAC (*UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient*), que possui precisão limitada para sistemas altamente não ideais especialmente aqueles que possuem componentes com ligações polares e de hidrogênio fortes, que é o caso do sistema estudado; (WITTIG *et al.*, 2003)
- O ajuste de parâmetros é realizado através da estimativa de um conjunto de constantes cinéticas para cada conjunto de dados, em uma determinada temperatura. De posse do valor das constantes em diferentes temperaturas, um regressão linear logarítmica da equação de Arrhenius fornece os parâmetros do

modelo em uma faixa de temperatura. Entretanto, os parâmetros obtidos pela regressão linear logaritmântica não são validados com os dados experimentais. Essa abordagem possibilita a estimação dos parâmetros cinéticos de energia de ativação e constante pré-exponencial. Entretanto possui várias limitações visto que se trata de um sistema não ideal e estes parâmetros não são validados experimentalmente.

- A estimação é feita através de dados obtidos em um reator batelada, que possui desvantagens inerentes amplamente conhecidas como necessidade de manutenção a cada batelada, produção limitada e não continua;
- Podem ocorrer discrepâncias com certa frequência na simulação do comportamento de uma reator de leito fixo quando o modelo cinético é estimado por experimentos em reatores batelada; (TESSER *et al.*, 2009)
- Não é apresentada qualquer informação com relação à incerteza dos parâmetros no trabalho, tampouco região de abrangência destes.

O presente trabalho visa preencher estas lacunas e apresentar um novo conjunto de parâmetros cinéticos e termodinâmicos com sua respectiva incerteza em um RCLF. Além disso, os procedimentos e metodologias deste trabalho poderão ser utilizadas na estimação de parâmetros envolvidos na produção de outros esteres com características semelhantes ao ProPro. Estes parâmetros poderão ser amplamente utilizados nas futuras simulações para a síntese deste composto bem como na aplicação da tecnologia de SMBR para a intensificação de processos.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo Geral

Modelar a síntese do propionato de propila considerando um modelo cinético reacional heterogêneo em um reator cromatográfico de leito fixo e estimar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos com respectivas incertezas.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

1. Determinar a incerteza de todos os dados experimentais e propagá-la na predição dos modelos elaborados;
2. Desenvolver um modelo rigoroso em um reator cromatográfico de leito fixo para a produção do ProPro;
3. Modelar o equilíbrio líquido-líquido do sistema e estimar os parâmetros termodinâmicos com respectiva incerteza e região de abrangência;
4. Validar o modelo para um reator cromatográfico de leito fixo com dados experimentais previamente obtidos nas instalações da FEUP;
5. Estimar os parâmetros cinéticos da reação a partir de um modelo cinético heterogêneo de taxa reacional, que considera a adsorção, com suas respectivas incertezas e regiões de abrangência;

## 1.4 Organização do Trabalho

A dissertação está dividida em 4 capítulos e um apêndice. Este primeiro capítulo introdutório, e os demais que serão detalhados na sequência.

No Capítulo 2 apresenta-se a reação de esterificação de forma geral e orientada ao sistema reacional deste estudo de caso, bem como o mecanismo da reação, catalisadores utilizados e reações secundárias. Adicionalmente, realiza-se uma revisão bibliográfica sobre a síntese e modelagem cinética do ProPro, apontando o modelo cinético utilizado na literatura e discutem-se as principais lacunas desta. Além disso, apresentam-se aspectos sobre incerteza de medição de forma geral e aplicada a técnicas cromatográficas e estimação de parâmetros. Uma breve apresentação sobre a estimação de parâmetros termodinâmicos e cinéticos aplicada neste estudo de caso é feita, assim como a estratégia adotada para a estimação de parâmetros. Nesse contexto, é introduzido o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, assim como o critério da isofugacidade aplicado ao equilíbrio líquido-líquido.

No Capítulo 3, são detalhados os procedimentos experimentais, bem como o planejamento experimental e a metodologia para estimar as incertezas das técnicas cromatográficas por meio de uma curva de calibração. A dedução desde o procedimento

até a obtenção da incerteza expandida é apresentada. O resumo do planejamento experimental é apresentado, juntamente com a introdução do modelo de regressão da ANOVA (Análise de Variância) utilizado para avaliar o impacto das variáveis testadas. Também é introduzido o modelo termodinâmico utilizado, NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), juntamente com a fonte dos dados experimentais e outras premissas para a modelagem. A descrição do modelo do RCLF é fornecida, onde as hipóteses para a modelagem e os balanços de massa são definidos. Além disso, as metodologias para a formulação do problema de otimização e a determinação da incerteza dos parâmetros são apresentadas. Por fim, os métodos para obter as regiões de confiança, realizar o preenchimento da região de confiança e determinar as incertezas dos parâmetros são delineados.

No Capítulo 4, realiza-se a avaliação do planejamento experimental pela análise da ANOVA, e é apresentado o gráfico exploratório do planejamento experimental. Os resultados da estimação da incerteza experimental dos dados coletados no laboratório LRSE da Universidade do Porto são apresentados. Para alguns experimentos, são exibidos gráficos com intervalo de abrangência dos dados experimentais de componentes individuais e da curva experimental completa. Os resultados da estimação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos são exibidos, assim como suas respectivas regiões de confiança e indicadores RMDS (*Root Mean Square Deviation*). Além disso, os resultados de incerteza dos parâmetros são apresentados e propagados até as atividades para a modelagem termodinâmica e taxa reacional na modelagem cinética.

No Capítulo 5, são expostas as conclusões derivadas deste estudo, bem como as oportunidades para futuras pesquisas. Além disso, no Apêndice (Capítulo 6), encontram-se disponíveis os gráficos relativos aos dados experimentais e gráficos de predição da estimação de parâmetros termodinâmicos.

---

# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

---

### 2.1 Introdução

Este capítulo oferece uma visão abrangente do sistema reacional e sintetiza o estado da arte em relação à síntese e modelagem do ProPro. Além disso, explora conceitos e metodologias fundamentais sobre a incerteza de medição, seguindo as diretrizes do GUM - "Guidelines for Evaluating and Expressing Uncertainty" (GUM, 2008). Esses conceitos são essenciais para a estimação das incertezas experimentais das frações molares nas técnicas cromatográficas, bem como para a avaliação das incertezas relacionadas à estimação de parâmetros. Adicionalmente, é fornecida uma breve introdução a modelagem e estimação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos, acompanhada pela apresentação da estratégia para a estimação desses parâmetros.

### 2.2 Sistema reacional

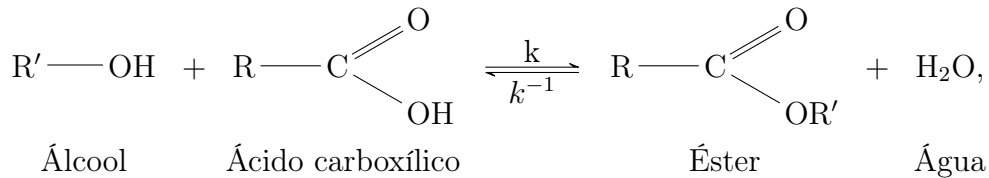
#### 2.2.1 Reação de esterificação

A esterificação é um tipo de reação química amplamente empregada em várias áreas, incluindo indústria de alimentos, perfumaria, farmacêutica e química fina. Nessa reação, um éster é formado pela combinação de um ácido carboxílico com um álcool na presença de um catalisador ácido (DUARTE, 2006).

Durante o processo de esterificação, o grupo hidroxila (-OH) do ácido carboxílico reage com o grupo hidroxila (-OH) do álcool, resultando na formação de um éster e água como subproduto. A adição de um catalisador ácido, como ácido sulfúrico ou clorídrico, acelera a reação, promovendo a formação do éster desejado.

A equação geral que representa a reação de esterificação é a seguinte:





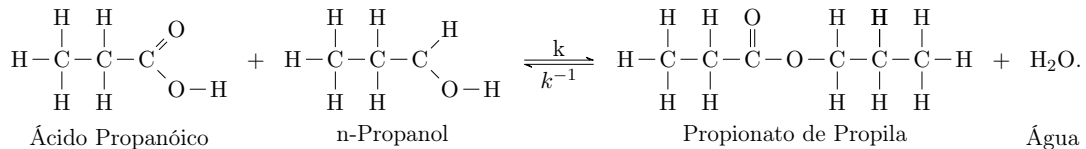
onde R e R' são as cadeias de carbonos específicas para cada componente.

## 2.2.2 Reação de esterificação para o Propionato de Propila

O sistema reacional para a síntese do ProPro é composto por uma mistura quaternária complexa, que inclui o próprio ProPro, o POH, AcP e W. Essa mistura apresenta características não ideais, como a formação de vários azeótropos, o que torna a reação desafiadora e com um comportamento não linear (CRUZ-DÍAZ *et al.*, 2012).

A síntese do ProPro pode ser considerada uma reação reversível, endotérmica e elementar, o que implica que a reação pode ocorrer nos dois sentidos, requer a absorção de energia e pode ser representada por uma única etapa de formação dos produtos (DUARTE, 2006).

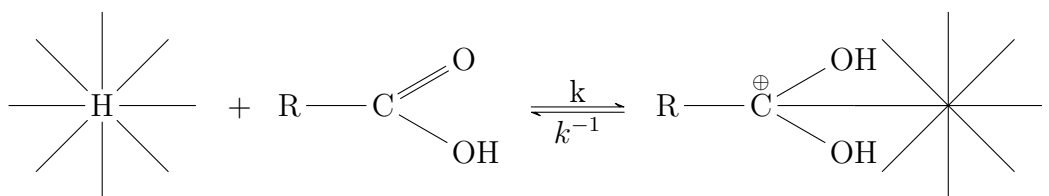
A equação geral para essa reação de síntese é:



O ProPro pode ser produzido por meio de uma catálise homogênea utilizando ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) ou trifluoreto de boro ( $BF_3$ ) em um reator, seguido de uma coluna de destilação. Alternativamente, também é possível utilizar catálise heterogênea empregando resinas com características ácidas, como a Amberlyst<sup>TM</sup> 46. Esses catalisadores são necessários devido à lentidão das reações de esterificação, que podem demorar vários dias para atingir o equilíbrio na ausência de catalisador (LILJA *et al.*, 2002).

## 2.2.3 Mecanismo de Reação

O mecanismo de reação para esse tipo de síntese inicia-se com o grupo sulfônico ácido ( $-SO_3$ ) do catalisador homogêneo, ou o próton ( $H+$ ) no catalisador heterogêneo, que atua como doador de prótons, iniciando a esterificação através da doação de um próton à molécula do ácido carboxílico (LILJA *et al.*, 2002):

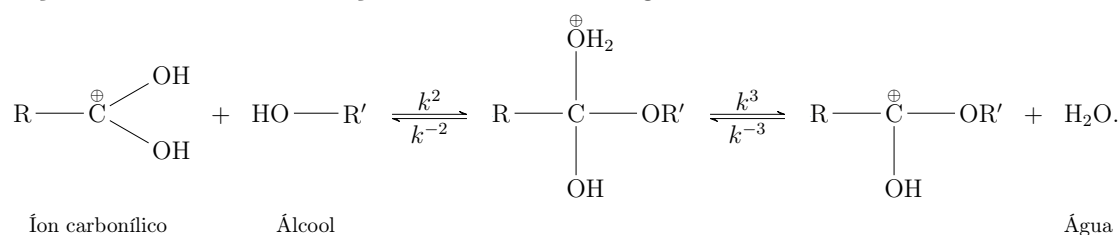


Catalisador

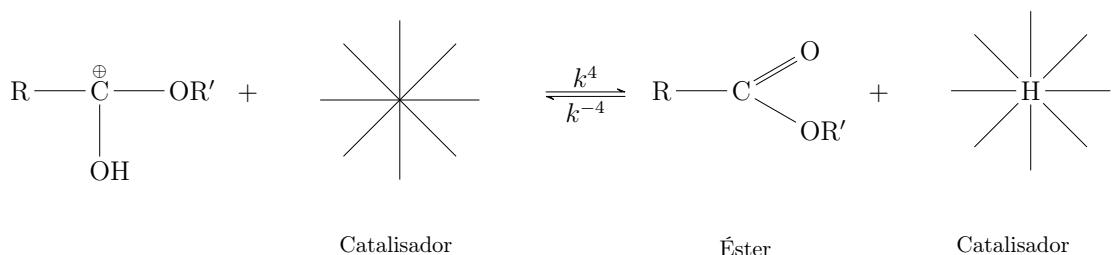
Ácido carboxílico

Íon carbonílico-Catalisador

Após a transferência do próton, o íon carbonílico formado fica suscetível ao ataque nucleofílico de um grupo hidroxila presente no álcool, dando continuidade à reação e levando à eliminação da molécula de água:



Por fim, o catalisador é recuperado:



Os passos descritos acima constituem o mecanismo geral da reação de esterificação, em que o catalisador desempenha um papel fundamental na facilitação da transferência de prótons entre as moléculas reagentes, permitindo a formação do éster desejado (LILJA *et al.*, 2002).

## 2.2.4 Catalisadores e reações secundárias

A resina utilizada neste estudo é a Amberlyst<sup>TM</sup> 46, um catalisador de troca iônica que possui grupos sulfonados em sua superfície. O uso dessa resina como catalisador apresenta a principal vantagem de não produzir, de forma significativa, reações secundárias indesejadas. Além disso, por ser um catalisador heterogêneo, facilita as etapas subsequentes do processo, eliminando a necessidade de uma unidade de separação (BLAGOV *et al.*, 2006). Outra vantagem desse tipo de catalisador é que

há adsorção inicialmente de componentes polares, como a água, o que por sua vez desloca a reação no sentido dos produtos (NOGUEIRA *et al.*, 2018).

De acordo com o estudo de BLAGOV *et al.* (2006), as reações de esterificação tendem a ocorrer principalmente na superfície da resina catalisadora, ou em regiões próximas desta, enquanto as reações secundárias têm maior probabilidade de ocorrer nos poros. Essa característica torna a Amberlyst<sup>TM</sup> 46 altamente atrativa para a síntese de esteres, como o ProPro.

Na fig. 2.1, são exemplificadas as rotas reacionais envolvidas na síntese do ProPro, que é conhecido por apresentar várias reações secundárias. De acordo com CRUZ-DÍAZ *et al.* (2012), a partir do propanol, pode ocorrer uma desidratação que produz propeno (Pro), bem como uma auto-condensação que resulta na formação de di-propil éter (DPE). Além disso, o ProPro pode sofrer decomposição, gerando propano. O propano, por sua vez, pode reagir por meio de uma reação de esterificação, formando o DPE.

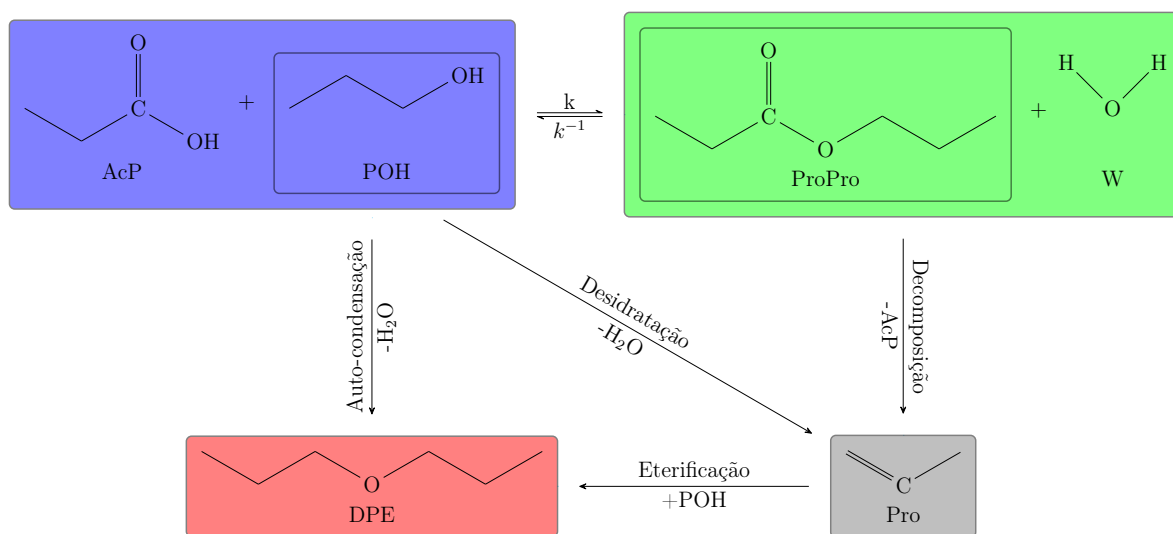


Figura 2.1: Rotas reacionais para a síntese do Propionato de Propila.

Na síntese do ProPro as considerações acerca das rotas reacionais da fig. 2.1 são importantes, uma vez que as reações secundárias podem afetar rendimento e seletividade desejados (CRUZ-DÍAZ *et al.*, 2012). Portanto, é fundamental controlar as condições reacionais para minimizar as reações secundárias indesejadas, obter um produto de alta qualidade e evitar custos adicionais (CRUZ-DÍAZ *et al.*, 2012).

Um dos principais desafios para o uso de catalisadores baseados em resinas de troca iônica é a sua estabilidade térmica, que geralmente é limitada a cerca de 130°C.

Em temperaturas elevadas, a produção de esteres utilizando essas resinas pode levar à formação de subprodutos indesejados, como mencionado na fig. 2.1 e em outros estudos (BLAGOV *et al.*, 2006).

Essa questão é especialmente relevante quando se considera a síntese do ProPro em unidades de destilação reativa, onde as temperaturas de processo são tipicamente mais altas (BLAGOV *et al.*, 2006). No entanto, em sistemas como reatores cromatográficos de leito fixo, que são precursoras de unidades de SMBR, as temperaturas são mantidas em níveis mais moderados. Um exemplo disso é encontrado nesta dissertação, em que a síntese é realizada em uma faixa de temperatura de 30-50°C.

Portanto, é necessário levar em conta a temperatura de operação ao utilizar resinas de troca iônica como catalisadores para a síntese de esteres. Temperaturas elevadas podem afetar negativamente a seletividade e eficiência da reação, resultando na formação de subprodutos indesejados. Ao adotar condições de temperatura mais moderadas, como aquelas utilizadas no RCLF mencionado, é possível minimizar a formação de subprodutos e obter um processo de síntese mais eficiente e seletivo.

## 2.3 Estado da arte sobre a modelagem e estimação de parâmetros para a síntese do Propionato de Propila

A síntese do ProPro tem sido abordada na literatura em relação à modelagem termodinâmica e cinética, e existem vários estudos publicados sobre o assunto, como visto na revisão bibliográfica apresentada na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Revisão da literatura sobre a modelagem da síntese de Propionato de Propila.

Fonte da literatura	Tipo de catálise e Catalisador	Modelo cinético	Modelo termodinâmico	Estimação de parâmetros termodinâmicos
DUARTE <i>et al.</i> (2006)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	UNIFAC-Dortmund	Não

Continua na próxima página

Tabela 2.1, continuação

Fonte da literatura	Tipo de catálise e Catalisador	Modelo cinético	Modelo termodinâmico	Estimação de parâmetros termodinâmicos
BUCHALY <i>et al.</i> (2007)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	UNIQUAC para LLE e Hayden O'Connel para VLE	Não
ALTMAN <i>et al.</i> (2010a)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	UNIQUAC para LLE e Hayden O'Connel para VLE	Não
ALTMAN <i>et al.</i> (2010b)	Heterogêneo Zeolite CP81C e CP814C	Não reportado	UNIFAC do Aspen Plus.	Não
KELLER <i>et al.</i> (2011)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	UNIQUAC para LLE e Hayden O'Connel para VLE	Não
CRUZ-DÍAZ <i>et al.</i> (2012)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	UNIQUAC para LLE e Hayden O'Connel para VLE	Não
BUCHALY <i>et al.</i> (2012)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Cita BUCHALY <i>et al.</i> (2007)	Não reportado	Cita BUCHALY <i>et al.</i> (2007)
XU <i>et al.</i> (2014)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	UNIQUAC para LLE e Hayden O'Connel para VLE	Não
DAI <i>et al.</i> (2015)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	UNIQUAC para LLE e Hayden O'Connel para VLE	Não
NOGUEIRA <i>et al.</i> (2019a)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	NRTL	Não
NOGUEIRA <i>et al.</i> (2020)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	NRTL	Não

Continua na próxima página

Tabela 2.1, continuação

Fonte da literatura	Tipo de catálise e Catalisador	Modelo cinético	Modelo termodinâmico	Estimação de parâmetros termodinâmicos
SANTANA <i>et al.</i> (2020)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	NRTL	Não
LIU e WANG (2023)	Heterogêneo Amberlyst <sup>TM</sup> 46	Pseudo-Homogêneo	Uniquac	Sim

Em relação à termodinâmica envolvida tanto nas atividades quanto na constante de equilíbrio do modelo cinético, é importante mencionar que muitos estudos não realizam a estimação dos parâmetros termodinâmicos diretamente e recorrem ao uso de parâmetros estimados disponíveis na literatura como visto na tabela 2.1. No entanto, esses parâmetros podem não ser adequados para a faixa de temperatura específica do sistema em estudo. Além disso, é comum utilizar modelos de contribuição por grupos, como o UNIFAC, ou modelos como o UNIQUAC (do inglês *UNI*versal *QU*asi-*C*hemical) com o método de Hayden O’Connel, especialmente em casos que envolvem equilíbrio líquido-líquido (LLE) e equilíbrio líquido-vapor (VLE), e conforme observado na tabela 2.1. O UNIFAC, por sua vez, possui precisão limitada frente a soluções não ideais como este sistema em estudo (WITTIG *et al.*, 2003).

No campo da cinética reacional e estimação dos parâmetros cinéticos, a tese de doutorado de DUARTE (2006) tem sido amplamente utilizada como referência na maioria dos trabalhos publicados e mencionados até o momento na tabela 2.1. Conseqüentemente, é comum observar a prevalente adoção do modelo pseudo-homogêneo, ou de segunda ordem, como o principal para a equação de taxa reacional, mesmo quando a reação é conduzida utilizando resinas de troca catiônica sólidas, o que caracteriza uma catálise heterogênea.

O modelo PH de taxa reacional tem o seguinte equacionamento:

$$r_{ProPro}^{PH} = k \left( a_{AcP} a_{POH} - \frac{a_{ProPro} a_W}{k_{eq}} \right), \quad (2.1)$$

onde  $r_{ProPro}^{PH}$  é a taxa reacional,  $a_{AcP}$ ,  $a_{POH}$ ,  $a_{ProPro}$  e  $a_W$  são as atividades e  $k$ ,  $k_{eq}$

são as contantes cinéticas direta e de equilíbrio, respectivamente.

Como visto na eq. (2.1), este modelo não leva em conta as constantes de adsorção, logo considera que o sistema está em uma única fase como se a catálise ocorresse de forma homogênea. Sendo assim, a aplicação desse modelo simplificado pode não capturar completamente os fenômenos envolvidos na reação em sistemas heterogêneos (LILJA *et al.*, 2002).

A escolha desse modelo pode ser motivada pela conveniência de simplificar a descrição da cinética reacional e permitir cálculos mais acessíveis ou mesmo a falta de parâmetros na literatura para modelos mais complexos e completos. No entanto, é necessário considerar que a catálise heterogênea envolve interações complexas entre os reagentes e a superfície da resina sólida, o que pode afetar a contante cinética direta e os mecanismos envolvidos, como por exemplo, a adsorção (LILJA *et al.*, 2002).

Além disso, o método empregado por DUARTE (2006) para estimar os parâmetros cinéticos pode não ter sido o mais adequado, já que não houve uma validação experimental dos parâmetros para a faixa de temperatura considerada. Os parâmetros foram obtidos através da linearização da equação de Arrhenius para cada experimento, utilizando uma temperatura  $T$  e outros valores experimentais como entrada, conforme a seguinte expressão:

$$\ln k(T_{exp}) = \ln A + \left(-\frac{E_A}{R}\right)\left(\frac{1}{T_{exp}}\right), \quad (2.2)$$

onde  $A$  e  $E_A$  representam a constante pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente. Para cada experimento, os parâmetros  $A$  e  $E_A$  eram ajustados para obter um valor  $k(T_{exp})$  em função de  $\frac{1}{T_{exp}}$ . Em seguida, uma linearização logarítmica, como mostrada na eq. (2.2), era realizada para determinar os parâmetros cinéticos válidos para o intervalo de temperatura de 333.15K até 388.15K. Esse método foi aplicado tanto na estimação dos parâmetros da constante cinética direta como na estimação da constante de equilíbrio, usando a abordagem de Arrhenius.

Por outro lado, a constante cinética de equilíbrio, teoricamente, deve ser representada por:

$$keq(T_{exp}) = \prod a_i^{v_i} = \prod x_i^{v_i} \prod \gamma_i^{v_i}, \quad (2.3)$$

onde  $a_i$  são as atividades,  $v_i$  os coeficientes estequiométricos,  $x_i$  as frações molares

e  $\gamma_i$  os coeficientes de atividade. A eq. (2.3) é a equação que idealmente satisfaria o equilíbrio do sistema, desde que haja dados e parâmetros termodinâmicos estimados nas temperaturas, ou faixa de temperaturas, de operação do sistema.

Entretanto, para o ProPro até então, recorre-se principalmente à utilização da representação desta constante cinética considerando a abordagem de Arrhenius ou pela equação de Van't Hoff, como seguem:

$$keq(T) = A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}}, \quad (2.4)$$

$$keq(T) = K_\infty \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{Reação}}}{RT}}, \quad (2.5)$$

onde  $A_2$ ,  $E_2$  são a constante pré-exponencial e energia de ativação do equilíbrio, respectivamente, pela abordagem de Arrhenius e  $K_\infty$ ,  $\Delta H_{\text{Reação}}$  é o fator pré-exponencial de equilíbrio e entalpia da reação, respectivamente, pela abordagem de Van't Hoff.

No âmbito desta dissertação, a temperatura do sistema reacional encontra-se dentro da faixa de temperatura considerada nos parâmetros termodinâmicos estimados. Dessa forma, não será necessário recorrer a simplificações na representação da constante cinética de equilíbrio, como a equação de Van't Hoff eq. (2.5) ou à abordagem baseada na equação de Arrhenius eq. (2.4).

## 2.4 Incerteza de medição

A incerteza é uma parte essencial do processo científico e industrial, sendo um conceito fundamental na medição. Todas as medidas estão sujeitas a incertezas e erros, e a incerteza de medição é uma medida da falta de conhecimento sobre o valor verdadeiro de uma grandeza mensurável. Existem dois tipos principais de incerteza: a incerteza do tipo A, também conhecida como incerteza aleatória, que surge devido à variabilidade dos resultados das medições; e a incerteza do tipo B, também conhecida como incerteza sistemática, que surge devido a erros sistemáticos ou a fontes de incerteza conhecidas (GUM, 2008).

Segundo o GUM, é importante avaliar e expressar adequadamente a incerteza de medição para garantir a confiabilidade e precisão dos resultados. Além disso, é essencial distinguir entre as duas categorias de incerteza e quantificar cada uma



delas separadamente para entender a contribuição de cada fator para a incerteza total.

A incerteza do tipo A surge devido à flutuação aleatória dos resultados da medição e pode ser estimada a partir da dispersão dos resultados obtidos de várias medições repetidas da mesma grandeza. É obtida por medidas diretas do mensurando ou indiretamente via propagações de incertezas combinadas em modelos matemáticos. Por outro lado, a incerteza do tipo B é causada por fatores sistemáticos que afetam a medição, como a calibração inadequada dos instrumentos, limites de detecção, limite de quantificação, desgaste do equipamento, erro do operador, entre outros, e é mais difícil de avaliar (MARTINS, 2010).

O processo de avaliação da incerteza requer a análise estatística de erros, essencial para garantir a precisão e confiabilidade das medições e dos dados. Segundo MARTINS (2010), vários princípios estatísticos estão envolvidos na análise de erros, como o erro de medição, o valor verdadeiro e a propagação de erros.

O erro de medição é definido como a diferença entre o valor medido de uma quantidade e seu valor verdadeiro. O erro de medição pode ser influenciado por diversos fatores, como erros de leitura, problemas de calibração ou desgaste dos instrumentos (MARTINS, 2010).

O valor verdadeiro é o valor real de uma quantidade medida ou estimada. Embora idealmente todos os dados fossem medidos com precisão absoluta, na prática, sempre há uma certa incerteza associada às medições e todos os instrumentos de medição apresentam uma margem de erro que deve ser considerada ao interpretar os dados. A importância do valor verdadeiro reside no fato de que é usado como referência para avaliar a precisão das medições (MARTINS, 2010).

A propagação de erros é o processo de quantificar a incerteza associada a uma medição em uma análise de incerteza. Quando um modelo envolve vários mensurandos, a incerteza resultante deve ser propagada por meio da lei de propagação de incertezas para se estimar a incerteza final do modelo. Essa lei é baseada na teoria da diferenciação, que permite a propagação de erros de um conjunto de variáveis independentes para uma variável dependente. A propagação de erros é especialmente importante em situações onde pequenas diferenças no valor medido podem ter um grande impacto no resultado final (MARTINS, 2010).

Outra contribuição estatística importante na análise de erros é a distribuição normal. A distribuição normal é uma distribuição estatística comumente observada em dados, e muitas vezes é usada para modelar erros de medição e outras incertezas. Ela é caracterizada pela sua função de densidade de probabilidade, que é simétrica e tem formato de sino. A distribuição normal é caracterizada por sua média e desvio padrão, que descrevem a localização e dispersão dos dados, respectivamente. No GUM a distribuição normal é usada para expressar a incerteza de uma medição.

De acordo com o GUM, as incertezas de medição podem ser expressas em termos de incerteza padrão via desvio padrão ou incerteza expandida. A incerteza final ou expandida é expressa com um intervalo de confiança de 95% (ou outro intervalo de confiança desejado) em torno do valor medido, sendo dada pelo produto do desvio padrão da distribuição normal e um fator de abrangência, que depende do número de graus de liberdade e do nível de confiança escolhido (MARTINS, 2010).

## 2.4.1 Tratamento da incerteza pelo GUM

### 2.4.1.1 Introdução

Nos processos de modelagem matemática, as incertezas de um modelo geralmente não são obtidas de forma direta visto que os resultados do modelo são obtidos em função das grandezas de entrada. Desta forma o GUM padronizou uma série de procedimentos tanto para o cálculo destas incertezas quanto para a sua expressão final. Na avaliação da incerteza pelo GUM é necessário ser estabelecida uma função de medição  $Y$  que é resultado da entrada do mensurando  $X_i$ , de acordo com:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n). \quad (2.6)$$

Na determinação da incerteza do tipo A, quando um número  $n$  de valores aleatórios da grandeza independente  $X_i$  são apresentados, a melhor estimativa é representada pela sua média aritmética  $\bar{X}_i$ :

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{k=1}^n X_{i,k}}{n}. \quad (2.7)$$

As medidas sucessivas dessa grandeza naturalmente irão variar a cada nova medição. Esta dispersão aleatória do mensurando no processo de medição é representada pelo desvio padrão experimental  $s_{XX}$ :

$$s_{XX}(X_i) = \sqrt{\sum_{k=1}^n \frac{(X_{i,k} - \bar{X}_i)^2}{n-1}}. \quad (2.8)$$

Para que a estimativa de  $s_{XX}$  seja confiável e representativa da população  $X_i$ , é necessário o uso de uma amostra representativa com valores da grandeza de entrada mutuamente independentes e um certo número de repetições para garantir propriedades estatísticas (MARTINS, 2010). Com isso, a avaliação da incerteza padrão do tipo A ( $u_A$ ) determinada pelo GUM é expressa por:

$$u_A(X_i) = S_{XX}(X_i) = \frac{s_{XX}(X_i)}{\sqrt{n}}, \quad (2.9)$$

sendo  $S_{XX}(X_i)$  o desvio padrão experimental médio do conjunto de dados de tamanho  $n$ .

Para a avaliação da incerteza tipo B, os critérios de definição dos valores entram no campo qualitativo, sendo suportado e dependente das informações disponíveis pelo sistema avaliado. O GUM (2008) tem uma lista de possíveis fontes de incerteza do tipo B, que podem ser exploradas pelo profissional técnico na determinação desta incerteza, a saber:

- Histórico das medições;
- Conhecimento geral adquirido por experiência sobre o procedimento de medição;
- Propriedades relevantes dos materiais e/ou instrumentos de medição;
- Especificações de fabricante;
- Dados de calibração e certificados de calibração;
- Incertezas de outras referências presentes em manuais.

A incerteza do tipo B ( $u_B$ ), apesar de não ser objetiva, é tão confiável quanto a incerteza do tipo A, principalmente com poucas medições disponíveis (MARTINS, 2010).

Definidos os tipos de incerteza, a incerteza padrão final da grandeza de entrada  $X_i$  é expressa combinando a incerteza do tipo A e B de acordo com:

$$u(X_i) = \sqrt{u_A^2 + \left(\sum_{j=1}^n u_{B_j}^2\right)}. \quad (2.10)$$

A avaliação correta da incerteza de medição é fundamental para garantir a confiabilidade dos resultados da medição. O GUM fornece orientações detalhadas sobre como avaliar e expressar a incerteza de medição e recomenda que a incerteza do tipo A e do tipo B sejam avaliadas separadamente. Ao avaliar a incerteza de medição, é importante ter em mente que ela é uma medida da falta de conhecimento e, portanto, sempre haverá uma incerteza associada a qualquer medição.

#### 2.4.1.2 Incerteza combinada e expandida

O estabelecimento do método para a avaliação da incerteza combinada está dentre os objetivos do GUM e para tal recorre-se à lei de propagação de incertezas, que pode ser aplicada para modelos MISO (do inglês, *Multiple Input Single Output*) e MIMO (do inglês, *Multiple Input Multiple Output*) (SANTANA, 2014).

Nos modelos MISO há múltiplas entradas e uma única saída, já nos modelos MIMO há múltiplas entradas e saídas. O foco deste trabalho é dado aos modelo MISO, e a equação geral da incerteza padrão combinada é dada por:

$$u_c^2(Y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right)^2 u^2(X_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial X_j}\right) u(X_i, X_j). \quad (2.11)$$

O termo com a derivada  $\frac{\partial f}{\partial X_i}$  é também conhecido como coeficiente de sensibilidade e representado por  $s_i$ ,  $i$  e  $j$  são grandezas distintas e  $u(X_i, X_j)$  é a covariância entre essas estimativas. Esta derivada também pode ser obtida por métodos numéricos (GUM, 2008), um exemplo é o método numérico de derivada a direita, ou diferença finita progressiva, onde o lado direito da equação é chamado de quociente diferencial de Newton, conforme:

$$\frac{\partial f}{\partial X_i} = \frac{f(X_{i+1}) - f(X_i)}{X_{i+1} - X_i}. \quad (2.12)$$

Por sua vez a covariância entre duas grandezas distintas é dada por:

$$u(X_i, X_j) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^N (X_{i,k} - \bar{X}_i)(X_{j,k} - \bar{X}_j). \quad (2.13)$$

A covariância  $u(X_i, X_j)$  é usualmente expressa em termos do coeficiente de correlação  $r(x_i, x_j)$  definido por:

$$r(X_i, X_j) = \frac{u(X_i, X_j)}{u(X_i) \cdot u(X_j)}. \quad (2.14)$$

E quando não há correlação entre estas grandezas de entrada, ou seja,  $r(x_i, x_j) = 0$ , o segundo termo da eq. (2.11) pode ser removido (MARTINS, 2010). Desta forma a eq. (2.11) final da incerteza combinada pode ser simplificada como:

$$u_c(Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N s_i^2 u^2(X_i)}. \quad (2.15)$$

A incerteza expandida, por sua vez, tem a função prática de definir um intervalo de abrangência, que define limites aos quais existe um conjunto de valores prováveis que o mensurando pode assumir dada uma probabilidade (SANTANA, 2014). Esta incerteza é representada por um fator  $k$ , chamado de fator de abrangência, multiplicado pela incerteza combinada:

$$U(Y) = k u_c(Y). \quad (2.16)$$

O valor do fator  $k$  varia conforme a probabilidade de abrangência escolhida, a qual usualmente é de 95% para um fator de abrangência de valor numérico  $k = 2$ . Com a incerteza expandida definida, o intervalo de abrangência na função de medição é representado por:

$$Y_{int} = \bar{Y} \pm U(Y). \quad (2.17)$$

## 2.5 Incerteza em técnicas cromatográficas

A avaliação da incerteza experimental é um passo essencial para a estimação de parâmetros, principalmente por permitir a aplicação integral do método do máxima

verossimilhança que pondera a função objetivo pela atribuição das incertezas em cada ponto experimental. Neste procedimento os pontos experimentais de menor incerteza terão um maior peso na estimação de parâmetros (SANTANA, 2014).

Nesta dissertação a avaliação da incerteza experimental é feita sobre o procedimento analítico da cromatografia gasosa. Na literatura há poucos trabalhos a respeito da avaliação da incerteza nestas técnicas e os que existem se limitam à avaliação do desvio padrão (SD, do inglês *Standard Deviation*) ou do desvio padrão relativo da média (RSD, do inglês *Relative Standard Deviation*) (NOGUEIRA *et al.*, 2018). Entretanto, há trabalhos com metodologias consistentes para esta avaliação a saber KONIECZKA e NAMIEŚNIK (2010) e NOGUEIRA *et al.* (2018).

As metodologias propostas nestes trabalhos avaliam as incertezas do tipo A e B em técnicas cromatográficas e os resultados obtidos permitem uma maior compreensão dos desvios experimentais. A avaliação da incerteza experimental é de extrema importância para o restante do trabalho, especialmente para a correta aplicação do método de mínimos quadrados na estimação dos parâmetros cinéticos.

## 2.6 Estimação dos parâmetros

### 2.6.1 Modelagem e Estimação dos parâmetros termodinâmicos

A modelagem matemática do equilíbrio termodinâmico de fases é necessária para a maioria dos processos químicos, e sua previsão correta é vital para os estudos subsequentes, como o projeto, a otimização e o controle de processos. Desta forma, há um interesse crescente no desenvolvimento de métodos para estimação de parâmetros mais confiáveis para o equilíbrio de fases (BONILLA-PETRICIOLET e SEGOVIA-HERNÁNDEZ, 2010).

A modelagem termodinâmica neste trabalho é a de LLE para a mistura quaternária fortemente não ideal do POH, AcP, ProPro e W, a qual faz parte de uma reação de esterificação que envolve, simultaneamente, uma reação química e um equilíbrio de fases do tipo LLE. De acordo com SØRENSEN *et al.* (1979), o cálculo de LLE pode ser mais difícil de ser resolvido do que o de VLE visto que a temperatura afeta mais o LLE do que o VLE.

O LLE é descrito pelo critério de isofugacidade, sendo necessários modelos termodinâmicos para calcular a fugacidade de cada fase (SØRENSEN *et al.*, 1979). O critério da isofugacidade considera que o potencial químico, ou atividade, de cada componente em cada fase (aquosa e orgânica) serão iguais para um sistema em equilíbrio com temperatura e pressão constantes, como segue:

$$\left(a_i\left(x_i^{\text{exp}}, T^{\text{exp}}, \vec{\theta}_T\right)\right)_{\text{aquosa}} = \left(a_i\left(x_i^{\text{exp}}, T^{\text{exp}}, \vec{\theta}_T\right)\right)_{\text{orgânica}}, \quad (2.18)$$

onde  $a_i$  é atividade do componente  $i$ ,  $x_i^{\text{exp}}$  e  $T^{\text{exp}}$  são as frações molares e temperaturas experimentais do sistema e  $\vec{\theta}_T$  é o conjunto de parâmetros termodinâmicos a serem estimados por um modelo termodinâmico.

A literatura geralmente descreve esse sistema quaternário pelos modelos NRTL e UNIQUAC como visto na tabela 2.1, que são semi-empíricos e têm vários parâmetros que devem ser estimados para prever com precisão o LLE. Devido à complexidade desses modelos termodinâmicos, o problema de estimativa dos parâmetros resultante é altamente não-convexo e pode ter vários extremos locais que podem levar a soluções falsas/múltiplas (SINGH *et al.*, 2005).

Esta dissertação faz a modelagem termodinâmica utilizando o NRTL que, conforme apontado por PRUDENTE *et al.* (2019), apresenta melhores resultados para o LLE da mistura estudada neste trabalho. A modelagem termodinâmica realizada, separadamente, é necessária para a modelagem cinética, que será posteriormente apresentada, na determinação das atividades da equação cinética de taxa reacional e da contante de equilíbrio.

## 2.6.2 Modelagem e Estimação dos parâmetros cinéticos

No sistema estudado nesta dissertação, a literatura relata o uso do ácido sulfúrico como catalisador homogêneo e resinas catiônicas de troca iônica fortemente ácidas como catalisador heterogêneo, através de resinas sólidas de polímeros aromáticos vinílicos reticulados e com sítios ativos na superfície (LUNDQUIST, 1995). Geralmente, essa reação é representada através de um modelo PH conforme eq. (2.1), o qual assume que a etapa de reação ocorre na superfície e é o passo controlador, e que a adsorção de todas as espécies é insignificante. Portanto, é comum na literatura considerar apenas uma fase, mesmo quando são utilizadas resinas sólidas com

características ácidas (NOGUEIRA *et al.*, 2019a).

Entretanto, a adsorção desempenha um papel fundamental nesse sistema reacional. Desconsiderar a adsorção pode levar a uma simplificação excessiva do sistema. Portanto, para superar essas limitações, modelos cinéticos heterogêneos, como o modelo de LH, podem ser mais representativos (LILJA *et al.*, 2002).

De acordo com (BAXTER e HU, 2002), é alta a probabilidade do modelo de LH representar adequadamente a maioria das reações catalíticas superficiais. Seu mecanismo assume que dois componentes são quimissorvidos na superfície e a reação começa.

Ao usar a resina Amberlyst<sup>TM</sup> 46, as espécies quimissorvidas são água e n-propanol (NOGUEIRA *et al.*, 2019a). A principal alteração matemática do modelo de LH em comparação com o modelo PH é a adição de constantes de equilíbrio de adsorção na taxa reacional, conforme segue:

$$r_{ProPro} = \frac{K_{AcP} \cdot K_{POH} \cdot k \cdot \left( a_{AcP} a_{POH} - \frac{a_{ProPro} a_W}{keq} \right)}{\left( 1 + K_{AcP} a_{AcP} + K_{POH} a_{POH} + K_{ProPro} a_{ProPro} + K_W a_W \right)^2}, \quad (2.19)$$

onde  $K_{AcP}$ ,  $K_{POH}$ ,  $K_{ProPro}$  e  $K_W$  são as constantes de adsorção,  $a_{AcP}$ ,  $a_{POH}$ ,  $a_{ProPro}$ , e  $a_W$  são as atividades,  $keq$  é a constante cinética de equilíbrio e  $k$  a constante cinética da equação de Arrhenius representada por:

$$k(T) = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (2.20)$$

onde  $A_1$  e  $E_1$  são os parâmetros cinéticos da constante pré-exponencial e energia de ativação a serem estimados nesta dissertação. Neste trabalho as constantes de adsorção foram adotadas de NOGUEIRA *et al.* (2018).

### 2.6.3 Resolução do problema de Estimação de parâmetros

O problema de estimação de parâmetros na literatura era, geralmente, resolvido utilizando o método *Nelder Mead Simplex* (NM) ((SPENDLEY *et al.*, 1962; BOX, 1957)) e o método do gradiente (MG) de ponto interior (BONILLA-PETRICIOLET e SEGOVIA-HERNÁNDEZ, 2010). Estes algoritmos são sensíveis aos pontos iniciais, e não há garantia de que eles alcancem o ponto mínimo global em funções multimodais, como os modelos termodinâmicos, especialmente quando se parte de uma estimativa inicial ruim (FAN e ZAHARA, 2007; NOEL e JANNETT, 2004).



Algoritmos de otimização determinísticos, como NM e MG, provavelmente convergirão para um mínimo local próximo à estimativa inicial (SCHWAAB *et al.*, 2008). Isso pode ser problemático quando não há informações sobre uma estimativa inicial adequada.

No entanto, essa dificuldade pode ser superada com o uso de algoritmos de otimização estocásticos, como o PSO (*Particle Swarm Optimization*), uma vez que eles não requerem uma estimativa inicial específica (SCHWAAB *et al.*, 2008). Porém, uma desvantagem dos algoritmos estocásticos é que eles podem enfrentar dificuldades em explorar a vizinhança do mínimo encontrado (SCHWAAB *et al.*, 2008), o que não é um problema para os métodos NM e MG.

Dessa forma, optou-se pelo uso de uma estratégia híbrida, que combina um método estocástico e um determinístico, para resolver o problema de estimação de parâmetros nesta dissertação. Nesse método híbrido, a função objetivo é minimizada utilizando o PSO, durante a etapa conhecida como exploração. Em seguida, aplica-se o MG, utilizando os resultados do PSO como estimativas iniciais, na etapa subsequente conhecida como exploração local (ou do inglês "*exploitation*").

O PSO foi escolhido como o método estocástico devido à sua simplicidade e eficiência. Por outro lado, o MG foi selecionado como a abordagem determinística, uma vez que é amplamente utilizado na literatura. Essa estratégia também foi aplicada anteriormente em problemas de LLE multicomponente por FAN *et al.* (2004); FAN e ZAHARA (2007); NOEL e JANNETT (2004). Esses autores concluíram que essa estratégia é mais eficaz em convergir para o mínimo global do que os métodos convencionais usados separadamente.

Neste trabalho, adotou-se essa abordagem para estimar, separadamente, os parâmetros termodinâmicos e cinéticos, pois possui uma flexibilidade que permite ampla aplicação em diversos problemas de estimação de parâmetros. Além disso, essa estratégia pode se tornar uma ferramenta poderosa para avaliar as incertezas nos parâmetros como será discutido mais a frente.

#### **2.6.4 Região de confiança e incerteza dos parâmetros**

A avaliação da incerteza dos parâmetros, por sua vez, é um passo crucial para garantir a confiabilidade de um modelo, pois permite uma análise rigorosa da propagação

das incertezas nas estimativas do modelo. Incorporar informações estatísticas sobre a incerteza pode ajudar a evitar medidas arbitrárias de segurança, como superdimensionamento de equipamentos, conforme destacado por HAJIPOUR e SATYRO (2011).

No entanto, as informações de incerteza derivadas da estimação de parâmetros geralmente se limitam a intervalos de abrangência, que podem não capturar completamente as características estatísticas do modelo SCHWAAB *et al.* (2008). Para obter uma análise mais abrangente, a utilização de regiões de confiança (RC) é preferida, como discutido por SCHWAAB *et al.* (2008). Essas RC delimitam áreas dentro do espaço de parâmetros, preservando a significância estatística de um modelo bem ajustado com base em dados experimentais (TOLAZZI *et al.*, 2018). Ao utilizar RC, é possível realizar uma análise estatisticamente rigorosa dos parâmetros estimados (SCHWAAB *et al.*, 2008).

Diversos métodos para estabelecer regiões de confiança foram discutidos em SCHWAAB *et al.* (2008). Um dos métodos mais promissores utiliza abordagens de otimização heurística, como o PSO. A evolução iterativa da população PSO em direção ao mínimo pode fornecer informações valiosas para construir a região de confiança REBELLO *et al.* (2021). A metodologia para a determinação das RC utilizando o PSO combinado com a condição de Fisher-Snedecor bem como a emulação do preenchimento da RC pelo método de Monte Carlo (BENYAHIA *et al.* (2013)) serão apresentados nesta dissertação.

## 2.7 Conclusão

Este capítulo traçou as principais diretrizes a serem exploradas e avaliadas ao longo desta dissertação. Abordaram-se as lacunas existentes na literatura em relação à síntese e modelagem do ProPro. Até então, os parâmetros cinéticos disponíveis e frequentemente empregados para essa síntese foram obtidos através da modelagem de um reator em batelada, usando um modelo de taxa reacional simplificado que não considera a adsorção. No próximo capítulo, serão apresentados os métodos e modelos destinados a preencher tais lacunas, bem como a configuração e o planejamento experimental adotados para o estudo de caso desta dissertação. Além disso, serão

abordados outros métodos relevantes para a avaliação de incertezas e indicadores.

---

# Capítulo 3

## Metodologia

---

### 3.1 Introdução

Neste capítulo, é apresentada a metodologia utilizada nesta dissertação. São abordadas as metodologias para a determinação da incerteza experimental nas técnicas de cromatografia gasosa, bem como para a resolução dos problemas de estimação de parâmetros, planejamento experimental, determinação das regiões de confiança e incerteza dos parâmetros. A maior parte desta metodologia foi validada e aplicada em um estudo de caso para um reator batelada utilizando o mesmo sistema e catalisador, e gerou um artigo científico intitulado *An uncertainty aware rigorous model for the Synthesis of n-Propyl Propionate on a Batch Reactor and a comprehensive approach for parameter estimation* em processo de revisão para a *Chemical Engineering Research and Design* e outro para o COBEQ 2021 (23<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Química). Há outras publicações em colaboração com parte da metodologia já publicadas, a saber: SANTOS *et al.* (2022, 2021).

### 3.2 Configuração e procedimento Experimental

A configuração experimental da planta piloto de bancada pode ser observada na Figura 3.1. Esta planta piloto se encontra nas instalações da FEUP, especificamente no LRSE. Os experimentos foram realizados durante um intercâmbio do autor desta dissertação no período de 2016-2017 durante a graduação. Antes de iniciar os experimentos algumas verificações eram feitas.

Inicialmente, o procedimento experimental começava com uma purga na bomba para eliminar possíveis bolhas de ar. Após isso, uma verificação da vazão era condu-

zida usando uma proveta durante um minuto para confirmar a precisão. A homogeneização dos reagentes acontecia antes de alcançarem o reator, sem passagem direta. Vale destacar que o sistema já estava saturado com propanol antes da entrada dos reagentes.

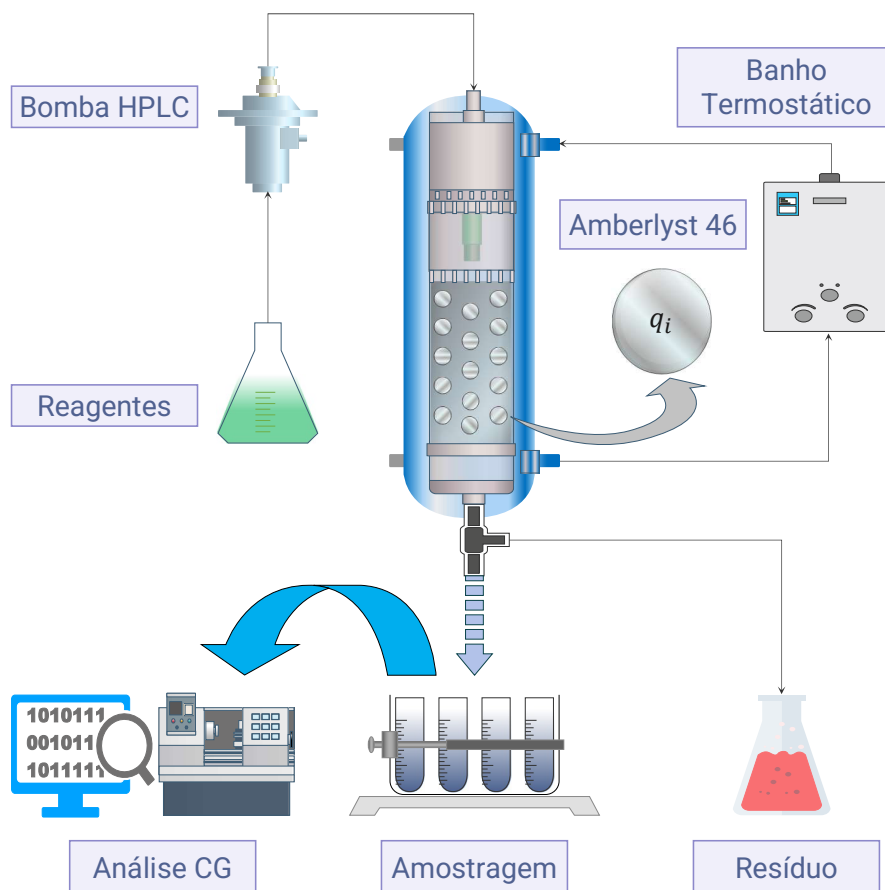


Figura 3.1: Configuração experimental da planta piloto.

Após essas etapas preparatórias, o experimento era iniciado. Os reagentes eram introduzidos no sistema à mesma temperatura da coluna, que era mantida constante por meio de um banho termostático, com um fluxo de reagente axial de cima para baixo. A primeira amostra era coletada no terceiro minuto e, à medida em que o tempo avançava, os intervalos de coleta das amostras variavam.

Por fim, as amostras eram submetidas à análise de cromatografia gasosa (CG) para identificar as áreas dos picos correspondentes a cada componente. Essas áreas eram quantificadas em termos de concentração utilizando uma curva de calibração previamente obtida. Foram obtidos dados experimentais em três níveis de tempera-

turas  $T$  e de proporção molar nPOH:nAcP, e quatro níveis de vazão de entrada  $Q$  (definidos na bomba HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*).

### 3.3 Planejamento experimental

Para o planejamento experimental foram feitos experimentos em quatro níveis para a vazão  $Q$ , três níveis de temperatura  $T$  e três níveis de proporção nPOH:nAcP, conforme tabela 3.1, e todos os dados experimentais foram analisados em triplicata. A influência destas variações e variáveis na conversão média é apresentada na ultima coluna da tabela 3.1.

Tabela 3.1: Resumo dos experimentos realizados na planta piloto do LRSE.

Experimentos	T (°C)	$Q(mL/min)$	nPOH:nPac	Conversão Média
R001	40	5	1	13%
R002	40	7.5	1	9%
R003	40	2.5	1	17%
R004	30	5	1	6%
R005	30	7.5	1	6%
R006	30	2.5	1	10%
R007	50	2.5	1	24%
R008	50	5	1	14%
R009	50	7.5	1	10%
R010	40	1	1	31%
R011	30	1	1	17%
R012	50	1	1	40%
R013	40	5	0.5	27%
R014	40	5	2	21%

A conversão para cada componente  $i$  pode ser obtida por:

$$\text{Conversão}_i(\%) = 100\left(\frac{n_i - n_T \cdot x_i^f}{n_{RL} \cdot v_i}\right) \cdot v_{RL} \quad (3.1)$$

onde  $\chi(\%)$  é a conversão,  $n_i$ ,  $v_i$  é a quantidade de mols e coeficiente estequiométrico,  $n_T$ ,  $n_{RL}$  é a quantidade de mols total e do reagente limitante,  $x_i^f$  é a fração molar no equilíbrio e  $v_{RL}$  é o coeficiente estequiométrico para o reagente limitante.

Para avaliar quantitativamente o impacto dessas variações, é realizada uma ANOVA e uma regressão linear múltipla. O modelo de regressão linear múltipla, que analisa o impacto das variáveis independentes na conversão média final, é representado por:

$$\text{Conversão Média} = \beta_0 + \beta_1 \times T + \beta_2 \times Q + \beta_3 \times \text{nPOH:nAcP} + \epsilon, \quad (3.2)$$

onde  $\beta_0, \beta_1, \beta_2$  e  $\beta_3$  são os coeficientes do modelo que representam os efeitos das variáveis independentes ( $T, Q$  e  $\text{nPOH:nAcP}$ ) na conversão média, respectivamente, e  $\epsilon$  é o erro residual. Para ajustar o modelo de regressão, são utilizadas técnicas de mínimos quadrados para estimar os coeficientes.

## 3.4 Determinação da Incerteza experimental

### 3.4.1 Incerteza experimental da amostragem

Esta primeira parte da análise de incerteza experimental busca determinar as incertezas envolvidas no processo de amostragem em si com quatro contribuições para a incerteza combinada, e uma segunda mais complexa é relativa ao processo de calibração.

No início do processo, são determinadas e analisadas as concentrações padrão, também conhecidas como concentrações de referência ( $C_i^{ref}$ ), que desempenham um papel crucial na construção da curva de calibração. Essa amostra conhecida é adotada como o valor verdadeiro do mensurando. Para obtê-la, são pesadas quantidades definidas e preestabelecidas de concentrações molares, levando em conta a faixa de resposta esperada nos experimentos. Essas amostras são então analisadas em triplicata por cromatografia gasosa. A partir dos resultados obtidos em triplicata,

calcula-se o desvio padrão relativo da média ( $RSD_i$ ) por meio da seguinte equação:

$$RSD_i = \frac{SD_i}{\bar{X}_i}, \quad (3.3)$$

onde o  $SD_i$  é o desvio padrão e  $\bar{X}_i$  é a média das triplicatas para o componente  $i$ . Ainda sobre o  $RSD_i$ , é importante observar que haverá um  $RSD_i$  da amostra  $RSD_i^{exp}$  e um de referência  $RSD_i^{ref}$ .

O valor de recuperação do procedimento analítico ( $R_i$ ) é usado para a primeira contribuição desta etapa, definido como a razão entre uma concentração observada  $C_{obs}$  da amostra e a de referência  $C_{ref}$  conforme:

$$R_i = \frac{C_i^{obs}}{C_i^{ref}}. \quad (3.4)$$

O desejável é que o valor de recuperação seja igual à unidade (isso indica que o valor da amostra é igual ao de referência), entretanto há uma variação natural de concentrações ao longo do procedimento experimental e, quando este valor desvia da unidade, esta incerteza é incluída na análise (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2010).

Com o  $RSD_i$  e  $R_i$ , a primeira incerteza do processo de amostragem é incerteza do valor verdadeiro (do inglês *uncertainty of trueness*), obtida por:

$$u_{true,i} = \left(\frac{1}{R_i}\right)\left(\frac{RSD_i}{\sqrt{n}}\right), \quad (3.5)$$

sendo  $n$  igual a 3 indicando medidas em triplicata. Na determinação desta incerteza a  $C_i^{ref}$  utilizada na eq. (3.4) é a mais próxima da  $C_i^{obs}$ . Já para o  $RSD_i$  há uma comparação entre o  $RSD_i^{exp}$  e o  $RSD_i^{ref}$ , sendo utilizado na eq. (3.5) o  $RSD_i^{ref}$  mais próximo do  $RSD_i^{exp}$  para cada ponto experimental.

A segunda contribuição de incerteza na amostragem diz respeito à incerteza da amostra no valor médio, representada pelo desvio padrão desta sobre a média nos valores observados.

$$u_{amostra,i} = \frac{SD_i}{\bar{X}_i} \quad (3.6)$$

A terceira contribuição de incerteza na amostragem diz respeito à repetibilidade, definida pelo GUM (2008) como a variação dos resultados de medições repetidas do mesmo mensurando, realizadas sob condições consistentes e em curtos intervalos de tempo, utilizando o mesmo instrumento de medição e a mesma metodologia:

$$u_{rep,i} = \frac{k \cdot SD_i}{\sqrt{n}}. \quad (3.7)$$



Nesta eq. (3.7),  $k$  é o fator de abrangência, neste trabalho assumido como 2 para uma probabilidade de abrangência de 95%.

A quarta contribuição de incerteza na amostragem vem do limite de detecção do equipamento (LOD), definido pelo GUM (2008) como a menor quantidade da grandeza física que pode ser distinguida do ruído de fundo do instrumento de medição, com um nível de confiança especificado. Esta incerteza é representada por:

$$u_{LOD} = \frac{LOD}{c}, \quad (3.8)$$

onde  $c$  é a concentração medida. Nesta trabalho o fator de contribuição desta incerteza é fixo de valor  $u_{LOD} = 0.011$ .

### 3.4.2 Incerteza experimental da calibração

Por fim, tem-se a contribuição da incerteza relacionada ao processo de calibração, que é diretamente ligada à construção da curva de calibração utilizando as concentrações de referência. Essa curva de calibração é criada individualmente para cada componente e estabelece uma relação funcional entre o sinal do cromatógrafo e a quantidade da amostra de referência analisada. Na literatura, geralmente, recorre-se à utilização de uma regressão linear de primeira ordem para obter essa curva de calibração. Esta curva de calibração é obtida por uma relação do tipo:

$$C_{ref,i} = bA_i + a, \quad (3.9)$$

onde  $A_i$  é a área do sinal cromatográfico que corresponde ao pico da concentração de referência,  $a$  e  $b$  são os parâmetros da regressão linear, o coeficiente linear e angular, respectivamente.

Conforme KONIECZKA e NAMIEŚNIK (2010), a incerteza da amostra pelo processo de calibração é obtida da seguinte forma:

$$u_{amostra,cal} = \frac{SD_{xy}^{exp}}{b_i} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(X_{amostra,i} - Xm_{ref})^2}{Q_{XX,i}}}, \quad (3.10)$$

onde  $X_{amostra,i}$  é a concentração da amostra,  $Xm_{ref}$  é a concentração média de todas as concentrações de referência,  $p$  o número de concentrações de referência usadas na curva de calibração para um componente, sendo  $p = 5$ ,  $SD_{xy}^{exp}$  é a média do desvio padrão do resíduo das amostras em relação à concentração de referência mais

próxima em cada ponto para cada experimento e  $Q_{XX,i}$  é a variância não normalizada obtida das concentrações de referência.

$$Q_{XX,i} = \sum_{k=1}^n (X_{k,i} - Xm_{ref,i})^2 \quad (3.11)$$

Conforme destacado por Konieczka (2010), o termo apresentado na eq. (3.10) é identificado como a principal fonte de incerteza nessas técnicas no contexto da calibração. Portanto, é estabelecida uma aproximação conforme:

$$u_{cal} \simeq u_{amostra,cal}, \quad (3.12)$$

onde  $u_{cal}$  é o termo referente a incerteza de calibração.

A propagação de todas essas incertezas combinadas, multiplicada pelo fator de abrangência, resulta na incerteza expandida. Essa é a forma final de representação da incerteza, de acordo com o GUM (2008), e é expressa neste caso particular como:

$$U_i = k\sqrt{(u_{true,i})^2 + (u_{amostra,i})^2 + (u_{rep,i})^2 + (u_{LOD})^2 + (u_{cal,i})^2}. \quad (3.13)$$

### 3.5 Modelagem do reator de leito fixo

Para descrever o comportamento dinâmico dos perfis de concentração da coluna adsorvente é necessário estabelecer um modelo fenomenológico capaz de representar com precisão as curvas "*breakthrough*" experimentais obtidas. Este modelo parte de uma série de hipóteses, a saber:

1. Operação isotérmica.
2. Comprimento e porosidade constantes no leito.
3. Fluxo pistão com dispersão axial.
4. Sem dispersão radial.
5. Resistência interna de transferência de massa desprezível.
6. Resistência externa.
7. Isotherma multicomponente de Langmuir para adsorção.

8. Variação da velocidade ao longo do leito é resultante da variação de composição no leito.
9. Queda de pressão desprezível.

Na fig. 3.2 tem-se uma representação da coluna adsorvente do reator cromatográfico de leito fixo.

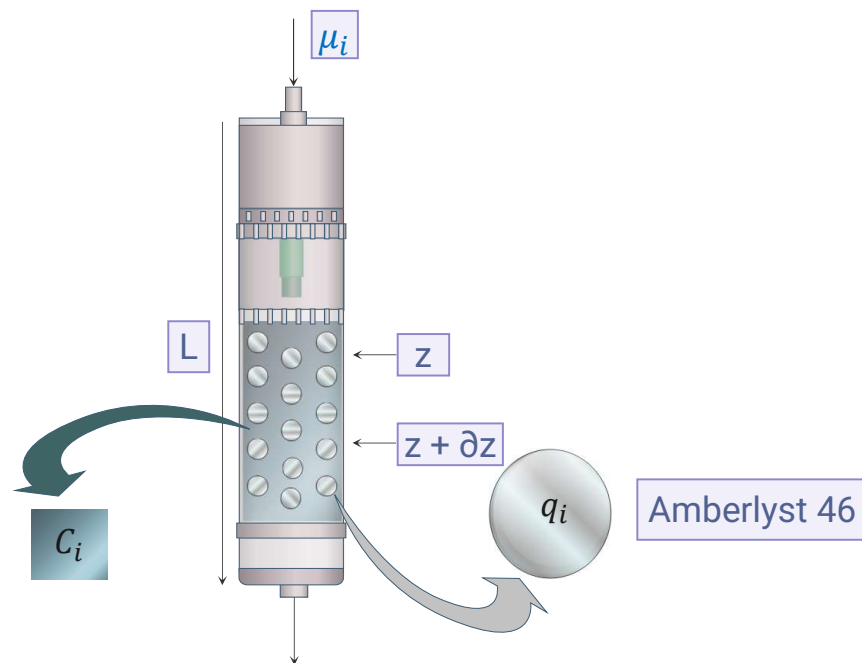


Figura 3.2: Reator cromatográfico de leito fixo. Onde  $\mu_i$  é a velocidade intersticial,  $z$  é direção axial do leito,  $L$  é comprimento do leito,  $C_i$  é a concentração da espécie  $i$  no leito e  $q_i$  é concentração adsorvida na partícula.

### 3.5.1 Balanço de massa global

Inicialmente, leva-se em conta o balanço qualitativo em que a entrada menos a saída é igual ao acúmulo, seja ele interparticular ou intraparticular. O balanço na entrada é definido como,

$$\text{Entrada} = \varepsilon \cdot A_S \cdot \varphi_z, \quad (3.14)$$

enquanto na saída tem-se:

$$\text{Saída} = \varepsilon \cdot A_S \cdot \varphi_{z+dz}, \quad (3.15)$$

onde  $A_s$  é a área da secção transversal do reator ( $\text{cm}^2$ ),  $\varepsilon$  é porosidade do leito ( $ad$ ),  $\varphi_i$  é o fluxo molar ( $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ ) e  $z$  é direção axial do leito ( $\text{cm}$ ).

O acúmulo por sua vez é definido na forma interparticular e intraparticular como segue:

$$\text{Interparticular} = \varepsilon \cdot A_s \partial z \frac{\partial C_i}{\partial t}, \quad (3.16)$$

$$\text{Intraparticular} = (1 - \varepsilon) \cdot A_s \partial z \frac{\partial q_i}{\partial t}, \quad (3.17)$$

onde  $C_i$  é a concentração da espécie  $i$  no leito ( $\frac{\text{mol}}{\text{mL}}$ ),  $q_i$  é concentração adsorvida na partícula ( $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3_{ads}}$ ) e  $t$  é tempo ( $s$ ).

Combinando as eqs. (3.14) a (3.17) tem-se:

$$A_s(\varepsilon \cdot \varphi_z - \varepsilon \cdot \varphi_{z+dz}) = \varepsilon \cdot A_s \cdot \partial z \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \cdot A_s \cdot \partial z \frac{\partial q_i}{\partial t}. \quad (3.18)$$

Dividindo por  $A_s$  e  $\partial z$ , calculando o limite em  $z$  e rearranjando tem-se:

$$0 = \frac{\partial \varphi_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t}. \quad (3.19)$$

O fluxo molar, por sua vez, pode ser escrito como:

$$\varphi_i = \mu_i C_i - D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z}. \quad (3.20)$$

onde  $D_{ax}$  é coeficiente axial de dispersão ( $s$ ) e  $\mu_i$  é velocidade intersticial de  $i$  ( $\frac{m}{s}$ ). O coeficiente de dispersão axial  $D_{ax}$  pode ser representada por:

$$D_{ax} = \frac{\mu_i L}{Pe} \quad (3.21)$$

onde  $Pe$  é o numero de Peclet, determinado experimentalmente em NOGUEIRA *et al.* (2019a) e  $L$  é o comprimento da coluna.

Combinando a eq. (3.20) em eq. (3.19) tem-se:

$$0 = \frac{\partial (\mu_i C_i)}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t}, \quad (3.22)$$

isolando um lado da equação obtém-se,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{\partial (\mu_i C_i)}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t}. \quad (3.23)$$

onde  $\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}$  pode ser representado por  $\frac{\partial}{\partial z}(C_T \frac{\partial x_i}{\partial z})$ , sendo  $x_i$  a fração molar e  $C_T$  a concentração molar total.  $C_T$  pode ser determinado por:

$$C_T = \frac{1}{\sum x_i V_{M,i}}, \quad (3.24)$$

onde  $V_{M,i}$  é o volume molar. Dessa forma, a eq. (3.25) fica:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial}{\partial z} \left( C_T \frac{\partial x_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial (\mu_i C_i)}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t}. \quad (3.25)$$

### 3.5.2 Balanço mássico na partícula

O balanço de massa na partícula porosa é (NOGUEIRA, 2018):

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{3}{r_p} K_{L,i} (q_i^* - q_i) - v_i \frac{\rho_b}{(1 - \varepsilon)} r_{ProPro} \quad (3.26)$$

Enquanto a derivada da velocidade intersticial em z (NOGUEIRA, 2018) pode ser representada por :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{3}{r_p} \sum_1^{NC} K_{L,i} V_{M,i} (q_i^* - q_i) + \frac{\rho_b}{(1 - \varepsilon)} r_{ProPro} \sum_{i=1}^{NC} v_i V_{M,i}, \quad (3.27)$$

onde  $r_p$  é raio da partícula,  $q_i^*$  é a concentração adsorvida do componente  $i$  em equilíbrio com  $C_i$  obtida pelo modelo de isoterma competitiva de Langmuir,  $K_{L,i}$  é o coeficiente de transferência de massa externa,  $\rho_b$  é a densidade do leito,  $v_i$  é o coeficiente estequiométrico e  $r_{ProPro}$  é a taxa reacional pelo modelo LH.

O coeficiente de massa externo pode ser obtido pela correlação de Wilson e Geankoplis (NOGUEIRA, 2018) através do número de Sherwood por:

$$Sh = \frac{1.09}{\varepsilon} (ReSc)^{0.33} \quad 0.0015 < Re < 55, \quad (3.28)$$

onde  $Sh$ ,  $Re$  e  $Sc$  são os números de Sherwood, Reynolds e Schmidt. O grupo adimensional apropriado para caracterizar a transferência de massa externa é o número de Sherwood que geralmente é simplificado para 2 ou pode ser representado pela correlação de Ranz e Marshall (NOGUEIRA, 2018) para partículas sólidas:

$$Sh = \frac{2r_p K_{L,i}}{Dif_{mix}} = 2 + 0,6 Sc^{\frac{1}{3}} Re_p^{\frac{1}{2}}, \quad (3.29)$$

$$Re_p = \frac{\rho u_f 2r_p}{\eta}, \quad (3.30)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho Dif_{mix}}, \quad (3.31)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do fluido,  $\rho$  é a densidade do fluido e  $u_f$  é velocidade do fluido . O  $Dif_{mix}$  pode ser obtido pela relação de Perkins and Geankoplis (NOGUEIRA,

2018):

$$Dif_{mix,i} \cdot \eta_{mix}^{0,8} = \sum_{i=1, i \neq A}^{NC} x_i \cdot D_{Ai}^0 \cdot \eta_i^{0,8}, \quad (3.32)$$

onde  $Dif_{mix}$ ,  $\eta_{mix}$  é a difusividade e viscosidade na mistura,  $D_{Ai}^0$  é o coeficiente de difusão do componente A diluído no componente i. A difusão de dois componentes A e B (eq. (3.33)) pode ser determinada pelos coeficientes de difusividade infinita através da correlação de Scheibel (eq. (3.34)) (NOGUEIRA, 2018),

$$D_{B,A} = D_{A,B} = (D_{A,B}^0)^{x_2} (D_{B,A}^0)^{x_1}, \quad (3.33)$$

$$D_{A,B}^0 = \frac{8 \cdot 2 \cdot 10^{-8} \cdot T}{\eta_B \cdot V_{M,A}^{\frac{1}{3}}} \left[ 1 + \left( \frac{3V_{M,B}}{V_{M,A}} \right)^{\frac{2}{3}} \right], \quad (3.34)$$

onde  $D_{A,B}^0$  é o coeficiente de difusividade do soluto A no solvente B.

Por fim, para o equilíbrio sólido-líquido, NOGUEIRA *et al.* (2019b) determinou que a isoterma competitiva de Langmuir é apropriada para representar o sistema. A concentração adsorvida, representada pela isoterma competitiva de Langmuir, fica:

$$q_i = \frac{Q_{\max,i} K_i C_i}{\left( 1 + \sum_j^{NC} K_j C_j \right)}, \quad (3.35)$$

onde  $Q_{\max,i}$  é a capacidade máxima de adsorção da isoterma de Langmuir para  $i$   $\left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3_{Ads}} \right)$ ,  $K_i$  é a constante de adsorção de equilíbrio da isoterma de Langmuir para  $i$   $\left( \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)$  e  $NC$  é o número de componentes, sendo  $j \neq i$ . Estes parâmetros foram estimados em NOGUEIRA *et al.* (2019a).

### 3.5.3 Condições de contorno

As condições de contorno para resolver eqs. (3.25) a (3.27) são:

$$z = 0 \rightarrow \mu C_{i,z=0} - D_{ax} C_T \frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = \mu C_{i,feed}, \quad (3.36)$$

$$z = L \rightarrow \frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0, \quad (3.37)$$

$$z = 0 \rightarrow \forall t \rightarrow \mu = \mu|_{z=0}, \quad (3.38)$$

$$t = 0 \rightarrow C_i = C_{i0}, \quad (3.39)$$

Este modelo foi implementado e modelado no gPROMS.

### 3.6 *Non-Random Two-Liquid* - NRTL

Considerando um sistema multicomponente com  $n$  componentes, o coeficiente termodinâmico para o modelo NRTL é determinado por:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} - \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right), \quad (3.40)$$

onde  $G_{ji}$  é o parâmetro de interação entre os componentes  $i$  e  $j$ ,  $x_j$  é a fração molar do componente  $j$  na solução, e  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$ .  $G_{ji}$  é obtido pela expressão:

$$G_{ji} = \exp(\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (3.41)$$

onde  $\alpha_{ij}$  é o fator de não-aleatoriedade, sendo  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  e  $\tau_{ji}$  expressa as diferenças nas energias de interação em relação à temperatura.

Os parâmetros estimados neste trabalho estão presentes no cálculo do  $\tau_{ji}$ , sendo:

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \text{ ou } \tau'_{ji} = \frac{\Delta g'_{ij}}{T}, \quad (3.42)$$

onde  $\Delta g'_{ij}$  são os parâmetro de energia de interação estimados nesta dissertação, sendo  $\Delta g'_{ij} \neq \Delta g'_{ji}$ , quando  $\Delta g'_{ij} = \Delta g'_{ji}$  então  $\Delta g'_{ij} = 0$ .

A eq. (3.40) foi formulada para calcular o coeficiente de atividade de um sistema multicomponente, abrangendo o sistema quaternário abordado nesta dissertação. Os parâmetros termodinâmicos requeridos por essa equação serão estimados utilizando conjuntos de dados de equilíbrio LLE em quatro temperaturas distintas: 293.15K, 303.15K, 313.15K e 333.15K, específicas para este sistema.

Tais dados experimentais foram disponibilizados na literatura, mais precisamente nos trabalhos de SAMAROV *et al.* (2016) e TOIKKA *et al.* (2021), sendo obtidos sob pressão atmosférica com a proporção 1:1 entre POH e AcP. Para a modelagem do NRTL, esses dados serão empregados juntamente com  $\alpha_{ji} = 0.3$  para determinar os parâmetros envolvidos na eq. (3.42). O objetivo é obter um conjunto de parâmetros abrangente e válido para a faixa de temperatura de 293.15K a 333.15K.

Os gráficos de predição, gerados após a validação do modelo e estimação dos parâmetros nas quatro diferentes temperaturas, encontram-se disponíveis no Apêndice (Capítulo 6), podendo ser visualizados como complemento deste trabalho.

## 3.7 Estimação de parâmetros

### 3.7.1 Problema de Estimação de parâmetros termodinâmicos

A estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico é realizada por meio da solução de um problema de otimização:

$$\min_{\vec{\theta}} FO = \left( \sum_{i=1}^4 \sum_{h=1}^{n_{tie}} \left( \frac{x_{ih}^{exp} - x_{ih}^{calc}(T, \vec{\theta})}{u_{x_i}} \right)^2 \right)_I + \left( \sum_{i=1}^4 \sum_{h=1}^{n_{tie}} \left( \frac{x_{ih}^{exp} - x_{ih}^{calc}(T, \vec{\theta})}{u_{x_i}} \right)^2 \right)_{II}, \quad (3.43)$$

sujeito a

$$\left( \gamma_{ih} \left( x_{ih}^{exp}, T, \vec{\theta} \right) \cdot x_{ih} \right)_I = \left( \gamma_{ih} \left( x_{ih}^{exp}, T, \vec{\theta} \right) \cdot x_{ih} \right)_{II}, \quad (3.44)$$

$$\sum_{j=1}^4 x_{Ijh}^{calc}(T, \vec{\theta}) = 1 \quad (3.45)$$

e

$$\sum_{j=1}^4 x_{IIjh}^{calc}(T, \vec{\theta}) = 1, \quad (3.46)$$

onde  $\gamma$  é o modelo de coeficientes de atividade para as fases orgânica ( $I$ ) e aquosa ( $II$ ),  $u_{x_i}^T$  é a incerteza padrão para a fração molar,  $\vec{\theta}$  é um vetor contendo os parâmetros a serem estimados,  $i$  é uma espécie do sistema,  $n_{tie}$  é o número total de linhas de amarração, e  $h$  são os dados medidos nas linhas de amarração. A função objetivo ( $FO$ ) é minimizada sujeita ao critério de isofugacidade (Equação (3.44)) e ao balanço molar (Equações (3.45) e (3.46)) com  $u_{x_i} = 0.05$ , conforme disponibilizado nas fontes dos dados experimentais.

O indicador de performance do ajuste do modelo é calculado pelo Desvio Médio Quadrático ( $RMSD$ ) de forma independente do problema de otimização, conforme a seguinte equação:

$$RMSD^T(\%) = 100 \left( \sqrt{\left( \sum_{i=1}^4 \sum_{h=1}^{n_{tie}} \left( \frac{x_{ih}^{exp} - x_{ih}^{calc}(T, \vec{\theta})}{8nc} \right)^2 \right)_I + \left( \sum_{i=1}^4 \sum_{h=1}^{n_{tie}} \left( \frac{x_{ih}^{exp} - x_{ih}^{calc}(T, \vec{\theta})}{8nc} \right)^2 \right)_{II}} \right), \quad (3.47)$$

onde  $nc$  é o número de componentes.

Depois de calculado, o  $RMSD^T$  é então comparado com os valores apresentados em SAMAROV *et al.* (2016) e TOIKKA *et al.* (2021). Este problema é resolvido de forma prévia e separadamente da estimação de parâmetros cinéticos.



### 3.7.2 Problema de Estimação de parâmetros cinéticos

A modelagem cinética utiliza a eq. (2.20) para estimar os parâmetros da constante direta de Arrhenius para a faixa de temperatura avaliada de 30°C até 50°C. O principal problema de estimação de parâmetros é resolver o seguinte problema de otimização:

$$\min_{\vec{\theta}} OF = \sum_{l=1}^{n_{Temp}} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{w=1}^{n_t} \left( \frac{x_{liw}^{exp} - x_{liw}^{calc}(T, t, \vec{\theta})}{u_{x_i}} \right)^2, \quad (3.48)$$

sujeito a:

$$A_1 > 0, \quad (3.49)$$

$$E_1 \geq 0, \quad (3.50)$$

$$x_i(t, T = T^{exp}) = f(\vec{\theta}_k, x^{exp}, T), i = 1, \dots, 4 \quad (3.51)$$

onde  $\vec{\theta}_K$  é um vetor que contém os parâmetros  $A_1$ ,  $E_1$ ,  $f(\vec{\theta}_k, x^{exp}, T)$  representa os balanços de massa no fluido e na partícula do reator cromatográfico de leito fixo,  $n_{Temp}$  é o numero de temperaturas avaliadas,  $n_t$  é o número total de dados experimentais no tempo em uma temperatura  $T$ , e  $x_{jiw}^{exp}$  são os dados cinéticos experimentais das frações molares no tempo. Na eq. (2.20), é importante observar que o fator pré-exponencial deve ser positivo (eq. (3.49)), enquanto a energia de ativação para a constante cinética direta deve ser não negativa (eq. (3.50)), para manter o significado fisico-químico devido à suposição de etapa elementar considerada aqui (REVELL e WILLIAMSON, 2013).

O critério de ajuste para as previsões do modelo aplicando os parâmetros estimados foi avaliado pelo  $RMSD^K$  da seguinte forma:

$$RMSD^K(\%) = 100 \sqrt{\left( \sum_{l=1}^{n_{Temp}} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{w=1}^{n_{t_i}} \left( \frac{x_{liw}^{exp} - x_{liw}^{calc}(T, t, \vec{\theta}_K)}{n_{t_i}} \right)^2 \right)}. \quad (3.52)$$

### 3.7.3 Solução numérica da estimação de parâmetros

Neste trabalho, a abordagem híbrida é utilizada para estimar separadamente os parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Além disso, essa estratégia se mostra uma

ferramenta poderosa para avaliar as incertezas dos parâmetros, como já discutido no capítulo 2.

A abordagem híbrida consiste em duas etapas: a etapa de exploração usando o PSO para minimizar a função objetivo, e a etapa de exploração local usando o GM com as estimativas iniciais obtidas pelo PSO. O algoritmo do PSO, presente no MATLAB Toolbox, inicia com uma distribuição uniforme aleatória e ajusta os parâmetros, enquanto o método GM é aplicado na etapa de exploração local.

A fim de realizar a estimação dos parâmetros termodinâmicos, o tamanho da população do enxame do PSO (*SwarmSize*) foi estabelecido em 120 partículas, com o número máximo de iterações (*MaxIterations*) configurado para 10000. A amplitude da distribuição uniforme inicial (*InitialSwarmSpan*) foi definida como 2000, enquanto os limites dos parâmetros a serem estimados foram mantidos livres, conforme indicado por PRUDENTE *et al.* (2019).

No que diz respeito à estimação dos parâmetros cinéticos, o tamanho da população do enxame do PSO foi ajustado para 1200, com um limite máximo de iterações de 35. A variação da distribuição uniforme inicial foi definida como 10000, e os limites dos parâmetros a serem estimados foram estabelecidos como zero no limite inferior, enquanto no limite superior foram deixados livres.

Essas configurações de parâmetros de controle são dependentes do problema e podem diferir entre problemas específicos de termodinâmica e cinética ČREPINŠEK *et al.* (2013). Na etapa de exploração local usando o GM, o máximo de iterações foi 1500 com no máximo 20000 avaliações de função (*MaxFunctionEvaluations*).

Para a estimação dos 12 parâmetros termodinâmicos resultantes do problema de otimização seção 3.7.1, foram empregadas rotinas desenvolvidas pelo autor desta dissertação, incluindo o modelo NRTL, enquanto as rotinas do PSO e GM foram do MATLAB Toolbox. Quanto à estimação dos 2 parâmetros cinéticos, o software gPROMS foi utilizado para modelar o reator de leito fixo, e essa ferramenta foi interconectada com o MATLAB por meio da extensão go:MATLAB (Process Systems Enterprise 2015).

### 3.8 Construção da região de confiança

A região de confiança foi construída sob a condição de Fisher-Snedecor. Este método utiliza informações do modelo considerando uma distribuição normal das estimativas dos parâmetros (SCHWAAB *et al.*, 2008). Essas suposições levam a uma forma simétrica que pode variar de círculos (mesma variância) até hiper-elipsoides, onde a inclinação é definida pelas correlações dos parâmetros e o tamanho dos eixos pelo valor da variância (BENYAHIA *et al.*, 2013; SCHWAAB *et al.*, 2008).

A condição de Fisher-Snedecor é aplicada para selecionar os pontos, que sob uma determinada probabilidade (escolhida pelo usuário, por exemplo, 99.99%), possuem o valor mais provável dos parâmetros assumindo que o menor valor global de função objetivo foi encontrado. Nesse sentido, a equação da condição de Fisher-Snedecor é apresentada:

$$FO_{cond} = FO_{opt} \left[ 1 + \frac{n_m (n_p + n_y - 1)}{n_m - n_p - n_y + 1} F_\alpha (n_p + n_y - 1, n_m - n_p - n_y + 1) \right], \quad (3.53)$$

onde  $FO_{cond}$  é o valor da condição de Fisher-Snedecor,  $FO_{opt}$  é o valor da função objetivo no ponto ótimo,  $n_m$ ,  $n_p$  e  $n_y$  são o número de medidas (ou valores simulados dos parâmetros), parâmetros e saídas do modelo, e  $F_\alpha$  é a função de Fisher dada uma probabilidade  $\alpha$ , graus de liberdade para o numerador ( $n_p + n_y - 1$ ) e denominador ( $n_m - n_p - n_y + 1$ ).

A equação 3.53 seleciona os pontos do PSO que obedecem à condição de Fisher para estabelecer a região de confiança. A região de confiança hiper-elipsoidal é então construída utilizando uma abordagem de autovetores aplicada a pares de parâmetros, começando pelo ângulo  $\theta$ :

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\text{Maior autovetor}}{\text{Menor autovetor}} \right), \quad (3.54)$$

em seguida, os eixos são determinados utilizando uma forma derivada da condição de Fisher-Snedecor ( $C_{conf}$ ):

$$C_{conf} = \sqrt{\frac{n_m (n_p + n_y - 1)}{n_m - n_p - n_y + 1} F_\alpha (n_p + n_y - 1, n_m - n_p - n_y + 1)}, \quad (3.55)$$

$$a = C_{conf} \sqrt{\text{Maior autovetor}}, \quad (3.56)$$

$$b = C_{\text{conf}} \sqrt{\text{Menor autovetor}}, \quad (3.57)$$

onde  $a$  e  $b$  são os eixos sobre  $x$  e  $y$ , respectivamente. Uma vez que os eixos são determinados, o seno e o cosseno são utilizados para construir a região de confiança hiperelipsoidal de 0 a  $2\pi$ :

$$\text{ellipse}_x = a \cdot \cos(\varphi(0, 2\pi)), \quad (3.58)$$

$$\text{ellipse}_y = b \cdot \sin(\varphi(0, 2\pi)). \quad (3.59)$$

Em seguida, a rotação correta é feita usando o ângulo original em uma matriz  $R$  multiplicada pelas coordenadas anteriores de  $x$  ( $\text{ellipse}_x$ ) e  $y$  ( $\text{ellipse}_y$ ) para gerar a elipse da região de confiança  $CR_{\text{ellipse}}$ .

$$R = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \text{sen}(\theta) \\ -\text{sen}(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (3.60)$$

$$CR_{\text{ellipse}} = [\text{ellipse}_x; \text{ellipse}_y]^t \cdot R \quad (3.61)$$

### 3.9 Preenchimento da região de confiança

O preenchimento da região de confiança é realizado utilizando informações sobre a matriz de covariância e a média de uma população. Resumidamente, uma nova Função de Densidade de Probabilidade (PDF) normal é gerada com pontos suficientes para preencher uma região hiper-elipsoidal por meio da Lei Multivariada de Propagação de Funções de Densidade de Probabilidade (MLPP) pelo método de Monte Carlo (MC). Para isso, uma matriz gaussiana padrão é gerada assumindo média( $\mu$ ) zero e desvio padrão( $\sigma$ ) igual a um, da seguinte forma:

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\vec{x}-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (3.62)$$

Em seguida, as saídas dessa gaussiana padrão são truncadas entre  $-3.291$  e  $3.291$ , abrangendo a probabilidade de 99.9%. No final, uma nova Função de Densidade de Probabilidade conjunta normal é obtida usando a seguinte equação:

$$\vec{\theta} = \vec{\theta}_{PSO} + \vec{V}_y f(\vec{x}), \quad (3.63)$$

onde  $\vec{\theta}$  é a nova população de parâmetros,  $\vec{\theta}_{PSO}$  é uma matriz com a média dos parâmetros do PSO,  $\vec{V}_y$  é uma matriz quadrada com a variância do PSO e  $f(\vec{x})$  são as saídas da gaussiana padrão. Essa nova PDF conjunta é então plotada para mostrar como seria a região de confiança preenchida.

## 3.10 Incerteza dos parâmetros

### 3.10.1 Determinação da Incerteza dos parâmetros termodinâmicos

A análise da incerteza dos parâmetros foi realizada utilizando informações estatísticas sobre o processo de simulação, como matriz de covariância e a média do conjunto de pontos selecionados pela condição de Fisher-Snedecor. As incertezas dos parâmetros da população são obtidas e posteriormente são utilizadas para a propagação da incerteza até as atividades. A propagação da incerteza segue a Lei de Propagação de Incertezas (LPU).

Primeiramente, para a propagação do coeficiente de atividade, os pontos pré-selecionados da simulação PSO são utilizados para calcular a incerteza ( $u_{\Delta g'_{ij}}$ ), média ( $\bar{\Delta g'_{ij}}$ ) e covariância ( $u_{\Delta g'_{ij}, \Delta g'_{ji}}$ ) dos parâmetros. Isso permite o cálculo da incerteza propagada dos coeficientes de atividade (eq. (3.40)) para a fase orgânica ( $\gamma^{Ij}$ ) e aquosa ( $\gamma^{IIj}$ ) para cada componente  $j$  como segue:

$$u_{\gamma^{Ij}} = \sqrt{\sum_i^4 \sum_{j \neq i}^4 \sum_{t=1}^{ntie} \left( \frac{\partial \gamma^{Iit}}{\partial \Delta g'_{ij}} \bar{u}_{\Delta g'_{ij}} \right)^2 + 2 \sum_i^4 \sum_{j \neq i}^4 \sum_{t=1}^{ntie} \frac{\partial \gamma^{Iit}}{\partial \Delta g'_{ij}} \frac{\partial \gamma^{Iit}}{\partial \Delta g'_{ji}} \bar{u}_{\Delta g'_{ij}, \Delta g'_{ji}}, \quad (3.64)}$$

$$u_{\gamma^{IIj}} = \sqrt{\sum_i^4 \sum_{j \neq i}^4 \sum_{t=1}^{ntie} \left( \frac{\partial \gamma^{IIit}}{\partial \Delta g'_{ij}} \bar{u}_{\Delta g'_{ij}} \right)^2 + 2 \sum_i^4 \sum_{j \neq i}^4 \sum_{t=1}^{ntie} \frac{\partial \gamma^{IIit}}{\partial \Delta g'_{ij}} \frac{\partial \gamma^{IIit}}{\partial \Delta g'_{ji}} \bar{u}_{\Delta g'_{ij}, \Delta g'_{ji}}, \quad (3.65)}$$

onde  $\bar{u}_{\Delta g'_{ij}}$  é a incerteza e  $\bar{u}_{\Delta g'_{ij}, \Delta g'_{ji}}$  é a covariância da média de acordo com GUM (2008) por meio de:

$$\bar{u}_{\Delta g'_{ij}} = \frac{u_{\Delta g'_{ij}}}{\sqrt{n\text{Fisher}}}, \quad (3.66)$$

$$\bar{u}_{\Delta g'_{ij}, \Delta g'_{ji}} = \frac{u_{\Delta g'_{ij}, \Delta g'_{ji}}}{\sqrt{n\text{Fisher}}}, \quad (3.67)$$

onde  $nFisher$  é o número de pontos pré-selecionados pelo método Fisher-Snedecor.

Em seguida, utilizando os pontos da simulação, o método numérico de diferenças finitas progressivas é aplicado para calcular a derivada dos coeficientes de atividade em relação aos parâmetros termodinâmicos para cada fase (I ou II) e todas as temperaturas ( $t$ ) durante o processo de simulação, sendo a fase orgânica e aquosa, respectivamente, representadas por:

$$\frac{\partial \gamma^{Iit}}{\partial \Delta g'_{ij}} = \frac{\gamma_{i+1}^{Iit} - \gamma_i^{Iit}}{(\Delta g'_{ij})_{i+1} - (\Delta g'_{ij})_i} \quad (3.68)$$

$$\frac{\partial \gamma^{IIit}}{\partial \Delta g'_{ij}} = \frac{\gamma_{i+1}^{IIit} - \gamma_i^{IIit}}{(\Delta g'_{ij})_{i+1} - (\Delta g'_{ij})_i} \quad (3.69)$$

Uma vez que a Equação (3.68) utiliza os pontos da simulação de um problema de otimização complexo, é possível ter valores não-numéricos (" $NaN$ ") ou infinito (" $inf$ ") positivo ou negativo. Caso isso ocorra, eles são removidos por um seletor lógico. Valores muito grandes positivos, ou negativos, indesejados também são prováveis. Entretanto, para evitá-los, é aplicado um método de mediana para remoção destes valores.

A incerteza da atividade para cada fase é prevista a partir de:

$$(u_{a_{jI}}) = \sqrt{\left( \left( \frac{\partial a_{jI}}{\partial \gamma_j} u_{\gamma_j} \right)^2 + \left( \frac{\partial a_{jI}}{\partial x_{jI}} u_{x_{jI}} \right)^2 \right)} \quad (3.70)$$

$$(u_{a_{jII}}) = \sqrt{\left( \left( \frac{\partial a_{jII}}{\partial \gamma_j} u_{\gamma_{jII}} \right)^2 + \left( \frac{\partial a_{jII}}{\partial x_{jII}} u_{x_{jII}} \right)^2 \right)} \quad (3.71)$$

onde  $\frac{\partial a_j}{\partial \gamma_j} = \bar{x}_j$ ,  $\frac{\partial a_j}{\partial x_j} = \bar{\gamma}_j$  são os valores médios experimentais tanto para as fases aquosa quanto orgânica, onde  $j$  é um componente da mistura. Nesta propagação as contribuições para cada temperatura foram distinguidas. Posteriormente, a incerteza pode ser propagada, considerando ambas as fases, para obtenção de uma incerteza geral em cada temperatura conforme:

$$u_{a_{geral}} = \sqrt{((u_{a_j})_{aq})^2 + ((u_{a_j})_{org})^2}. \quad (3.72)$$

### 3.10.2 Determinação da Incerteza dos parâmetros Cinéticos

A avaliação da incerteza da constante de Arrhenius é realizada seguindo os preceitos apresentados no Capítulo 2 para a propagação de incerteza. A equação resultante da propagação de incerteza na constante cinética de Arrhenius é:

$$u_k = \sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial E_1} \bar{u}_{E1}\right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial A_1} \bar{u}_{A1}\right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial T} \bar{u}_T\right)^2}, \quad (3.73)$$

onde a incerteza dos parâmetros na média ( $\bar{u}_{E1}$ ,  $\bar{u}_{A1}$ ) é encontrada pelo mesmo método usado para o coeficiente de atividade em eq. (3.66), e o método numérico de diferenças finitas da eq. (3.68) também é aplicado. A eq. (2.20) é utilizada na eq. (3.73).

Em seguida, a incerteza é propagada através do modelo de taxa de LH (eq. (2.19)) de acordo com:

$$u_r = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_{var}} \left( \left( \frac{\partial r}{\partial var_i} u_{var_i} \right)^2 \right)} \quad (3.74)$$

onde  $r$  é a equação de taxa (Equação (2.20));  $n_{var}$  é o número total de variáveis;  $var_i$  representa:  $a_{AcP}$ ,  $a_{POH}$ ,  $a_{ProPro}$ ,  $a_W$ ,  $k$ ,  $keq$ ,  $K_{POH}$ ,  $K_W$ ,  $K_{AcP}$  e  $K_{ProPro}$  e  $keq$  é obtido pela eq. (2.3), onde usa-se a média e desvio padrão experimental.

## 3.11 Conclusão

O Capítulo 3 descreveu os métodos empregados para obter os resultados detalhados no Capítulo 4. A configuração do sistema para o estudo de caso específico, bem como o planejamento experimental e a metodologia para a avaliação das incertezas experimentais, foram apresentadas e serão avaliadas no Capítulo 4. Além disso, foram introduzidas as equações e modelos fundamentais para solucionar o problema de estimação de parâmetros, assim como para determinar as incertezas associadas aos parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Por último, a metodologia utilizada para construir a região de confiança e preenchê-la também foi apresentada.

---

# Capítulo 4

## Resultados

---

### 4.1 Introdução

Este capítulo apresenta os principais resultados desta dissertação utilizando a metodologia apresentada no capítulo anterior. Primeiramente, os resultados do planejamento experimental são apresentados, depois as incertezas experimentais são calculadas e apresentadas. Em seguida os resultados da estimação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos são apresentados. Por fim tem-se a estimação da incerteza associadas a estes parâmetros e propagação até as atividades, para a modelagem termodinâmica, e até a equação de taxa reacional para a modelagem cinética.

### 4.2 Resultados do planejamento experimental

Os experimentos foram realizados explorando níveis experimentais de vazão ( $Q$ ), temperatura ( $T$ ) e proporção nPOH:nAcP, conforme detalhado na tabela 3.1. Através da análise exploratória dos dados na fig. 4.1, é possível identificar visualmente os padrões de comportamento da conversão média em relação à temperatura, vazão e proporção nPOH:nAcP. Conforme observado na fig. 4.1, à medida que a vazão diminui, a conversão final aumenta.

Além disso, dentro do mesmo nível de vazão, quanto maior a temperatura, maior a conversão final alcançada. A relação entre a proporção nPOH:nAcP e conversão média é um pouco mais complexa e não apresenta linearidade com o aumento ou diminuição das proporções. No entanto, independentemente da proporção utilizada, há uma tendência de aumento da conversão do sistema com a presença de um reagente limitante, seja o POH ou o AcP. As curvas para cada nível de teste estão



apresentadas na fig. 4.1 e são indicadas por setas, assim como os pontos referentes às variações das proporções na temperatura de 313.15K.

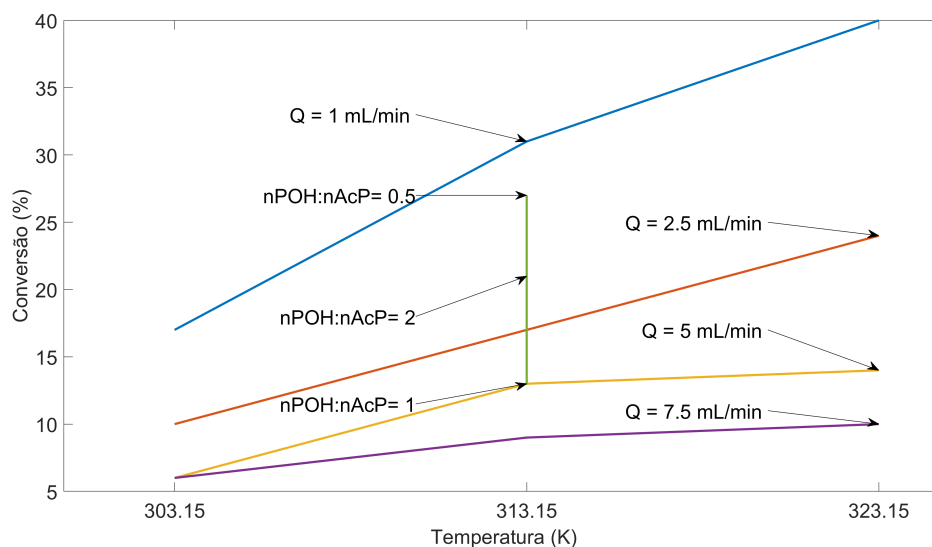


Figura 4.1: Variabilidade experimental das concentrações para diferentes configurações.

Para uma análise quantitativa, a ANOVA foi utilizada para avaliar a significância das variáveis independentes no resultado (conversão média). Os cálculos dos graus de liberdade (GL), somas de quadrados (SQ), quadrados médios (QM) e estatística F para cada variável foram realizados. Posteriormente, foram calculados os valores-p para cada variável. Os resultados da ANOVA são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Análise de Variância (ANOVA)

Variável	GL	SQ	QM	Valor-p
Temperatura ( $T$ )	2	165.167	82.583	<0.001
Vazão ( $Q$ )	2	56.667	28.333	<0.001
Proporção nPOH:nAcP	2	9.500	4.750	0.050

Com base na ANOVA, verificou-se que a temperatura ( $T$ ) apresenta um efeito significativo na conversão média (valor-p < 0.001), assim como a vazão ( $Q$ ) que também influencia significativamente a conversão média (valor-p < 0.001). Por outro lado, a proporção nPOH:nAcP não demonstrou um efeito significativo na conversão média segundo a ANOVA (valor-p = 0.050). Os valores estimados dos

coeficientes da tabela 4.1 são:  $\beta_0 = 9.27\%$ ,  $\beta_1 = 0.6\%$  por grau Celsius,  $\beta_2 = -2.9\%$  por mL/min e  $\beta_3 = 2.1\%$ .

Dessa forma, o modelo ajustado (tabela 4.1) é dado por:

$$\text{Convers\~{a}o M\~{e}dia} = 9.27\% + 0.6\% \times T - 2.9\% \times Q + 2.1\% \times \text{nPOH:nAcP} + \epsilon. \quad (4.1)$$

O modelo de regress\~{a}o permite quantificar a magnitude dos efeitos de cada vari\~{a}vel para determinar a convers\~{a}o m\~{e}dia final. O termo  $\epsilon$  representa o erro ou res\~{i}duo da regress\~{a}o, e n\~{a}o tem um valor espec\~{i}fico atribu\~{i}do. Em um modelo de regress\~{a}o, o valor de  $\epsilon$  varia para cada ponto de dados e \~{e} calculado como a diferen\~{c}a entre o valor observado da vari\~{a}vel dependente (convers\~{a}o m\~{e}dia) e o valor previsto pelo modelo para cada combina\~{c}o de valores das vari\~{a}veis independentes ( $T$ ,  $Q$ , nPOH:nAcP).

## 4.3 Incertezas experimentais

### 4.3.1 Curva de calibra\~{c}o

Inicialmente, para a determina\~{c}o da incerteza experimental, \~{e} necess\~{a}rio estabelecer a curva de calibra\~{c}o a partir de concentra\~{c}oes conhecidas de refer\~{e}ncia. As concentra\~{c}oes de refer\~{e}ncia ( $C_{ref}$ ) utilizadas neste trabalho para a W, POH, AcP e ProPro s\~{a}o apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Concentra\~{c}oes de refer\~{e}ncia para a constru\~{c}o da curva de calibra\~{c}o e determina\~{c}o da incerteza sobre o procedimento experimental.

$C_{ref}(mol/L)$			
W	1-POH	AcP	ProPro
0.188	12.384	0.678	0.136
0.369	9.902	2.738	0.339
0.758	7.884	4.020	0.683
1.408	5.319	5.246	1.316
2.683	6.567	1.303	2.594

As equações resultantes do processo de calibração para cada componente, que seguem a eq. (3.9) onde o coeficiente linear  $a$  foi considerado como  $a = 0$ , são:

$$C_{Cal,POH} = 0.007A_{POH}, \quad (4.2)$$

$$C_{Cal,AcP} = 0.013A_{AcP}, \quad (4.3)$$

$$C_{Cal,ProPro} = 0.004A_{ProPro}, \quad (4.4)$$

$$C_{Cal,W} = 0.029A_W, \quad (4.5)$$

Os desvios relativos da média das concentrações de referência, obtidos pela eq. (3.3), podem ser visualizados na tabela 4.3, considerando a amostragem em triplicata.

Tabela 4.3: Desvio padrão relativo da média para as concentrações de referência.

<i>RSD<sup>ref</sup></i>			
W	1-POH	AcP	ProPro
0.0094	0.0141	0.0176	0.0151
0.0096	0.0176	0.0119	0.0164
0.0281	0.0222	0.0248	0.0217
0.0139	0.0027	0.0050	0.0028
0.0248	0.0228	0.0190	0.0199

Para avaliar adequadamente as incertezas presentes no processo de amostragem e no procedimento de calibração, alguns parâmetros intermediários obtidos são apresentados a seguir. Os resultados relativos unicamente ao processo de construção da curva de calibração podem ser visualizados na tabela 4.4. Durante o procedimento de construção da curva de calibração, as concentrações conhecidas e planejadas dos componentes foram obtidas por meio da pesagem de quantidades precisas das substâncias puras. Esse processo garantiu que as concentrações obtidas atendessem à faixa de trabalho desejada no procedimento experimental.

Tabela 4.4: Parâmetros intermediários para a avaliação da incerteza do procedimento de calibração.

W	1-POH	AcP	ProPro
$Q_{XX}$			
2.989	29.879	18.986	3.994
$Xm_{ref}$			
1.167	8.420	2.600	1.008
Coeficiente angular $b$			
0.029	0.007	0.013	0.004

### 4.3.2 Análise de incertezas

Embora não detalhadas nesta seção, a fim de evitar sua extensão excessiva, a avaliação de incertezas é realizada para cada ponto experimental. Consequentemente, para cada componente  $i$  no instante  $t$  em que o dado foi adquirido, são estabelecidos valores de  $RSD_{exp,i,t}$ ,  $C_{obs,i,t}$ ,  $SD_{i,t}$  e  $R_{i,t}$ . A partir dessas métricas, é possível obter as incertezas  $u_{true,i,t}$ ,  $u_{amostra,i,t}$ ,  $u_{rep,i,t}$ ,  $u_{LOD}$  e  $u_{cal,i,t}$ , as quais são propagadas e incorporadas ao cálculo da incerteza expandida  $U_{i,t}$  (eq. (3.13)).

Na obtenção da  $u_{cal,i,t}$  vale destacar o desvio padrão dos resíduos  $SD_{xy}$  apresentado na tabela 4.5, quanto maior o valor de  $SD_{xy}$  mais distante está o valor experimental obtido pela equação da curva de calibração da concentração de referência mais próxima. A maioria dos experimentos para a faixa de trabalho planejada apresentou uma baixa média do desvio padrão dos resíduos representado por  $SD_{xy}$  na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Média do desvio padrão dos resíduos da comparação entre valor da amostra e o de referência mais próximo.

Experimento	$SD_{xy}$			
	W	1-POH	AcP	PP
R01	0.070	0.327	0.232	0.048
R02	0.034	0.097	0.124	0.007
R03	0.027	0.166	0.048	0.098
R04	0.012	0.340	0.199	0.009
R05	0.161	0.159	0.150	0.002
R06	0.016	0.172	0.134	0.011
R07	0.021	0.241	0.287	0.124
R08	0.012	0.047	0.118	0.098
R09	0.027	0.310	0.137	0.016
R10	0.135	0.053	0.149	0.326
R11	0.257	0.766	0.228	0.034
R12	0.028	0.045	0.066	0.051
R13	0.105	0.278	0.400	0.044
R14	0.045	0.374	0.282	0.057

No entanto, em alguns experimentos, o valor de  $SD_{xy}$  mostrou-se ligeiramente acima da média para determinados componentes. Destacam-se os seguintes casos: para o componente W, observou-se isso nos experimentos R05, R10 e R11; para o componente POH, nos experimentos R11 e R14; para o componente AcP, nos experimentos R01, R07, R13 e R14; e para o componente ProPro, no experimento R10. É relevante mencionar que os experimentos R01, R13 e R14 possuem curvas experimentais completas, abrangendo desde o estado transiente da reação até o estado estacionário. Por outro lado, os demais experimentos apresentam só as representações do estado estacionário. Os parâmetros poderiam ser estimados somente com a informação do estado estacionário, entretanto a curva experimental completa agrega

informação significativa do comportamento transiente da reação.

Os resultados da avaliação das incertezas experimentais podem ser visualizados numericamente para cada amostra e também por meio de gráficos. No entanto, nesta seção, os resultados serão simplificados, apresentando apenas alguns gráficos específicos dos experimentos R01, R13 e R14. A fig. 4.2 mostra uma representação individualizada das incertezas experimentais em cada componente para o experimento R01. Observa-se que as escalas de cada componente podem ser bastante diferentes, como pode ser visto nas fig. 4.2b e fig. 4.2d. Essas diferenças podem impactar na visualização global da curva experimental, como demonstrado na fig. 4.3, especialmente em relação à concentração. Além disso, devido a essa distopia de escala, a incerteza associada pode ficar distorcida e parecer bem menor quando comparada com outras.

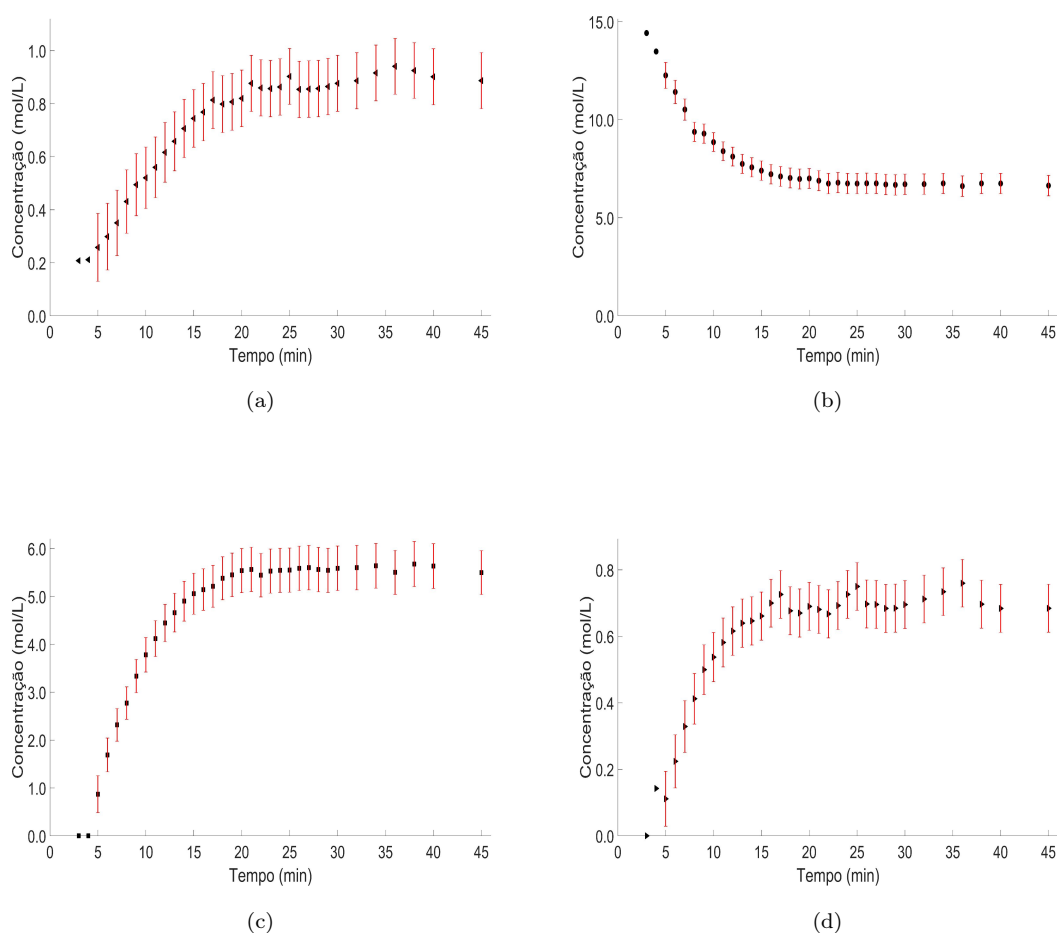


Figura 4.2: Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R01 para água (a), propanol (b), ácido propanóico (c) e propionato de propila (d).

No experimento R01, representado nas figuras fig. 4.2 e fig. 4.3, a incerteza

expandida de maior valor absoluto médio foi a do propanol. Entretanto, o gráfico individualizado da fig. 4.2b mostra o menor intervalo de abrangência relativo para este componente quando comparado aos valores de concentração da amostra. Os outros três componentes apresentam intervalos de abrangência relativos semelhantes no gráfico individualizado da fig. 4.2. Na fig. 4.3, é possível verificar graficamente a proximidade das incertezas expandidas médias para o POH e AcP, resultando em intervalos de abrangência com comprimentos semelhantes.

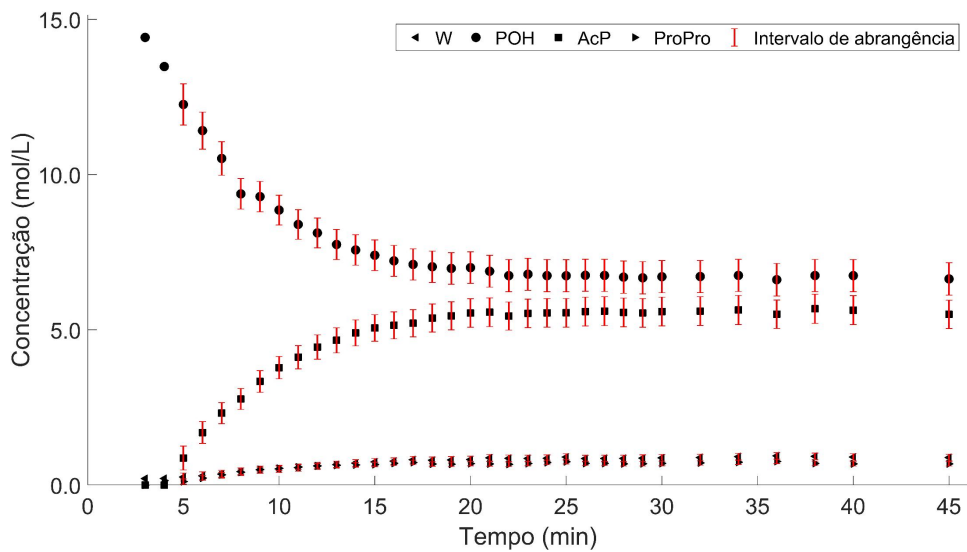


Figura 4.3: Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R01 para todos os componentes.

No experimento R13, é mantida esta tendência com relação ao menor intervalo de abrangência relativo do POH (fig. 4.4b). No entanto, o componente que apresenta maior incerteza em termos absolutos passa a ser o AcP, conforme mostrado na fig. 4.4c. Na escala individualizada, o intervalo de abrangência relativo do AcP (fig. 4.4c) está próximo ao da água (fig. 4.4a) neste experimento, sendo esta última a que apresenta o maior intervalo relativo.

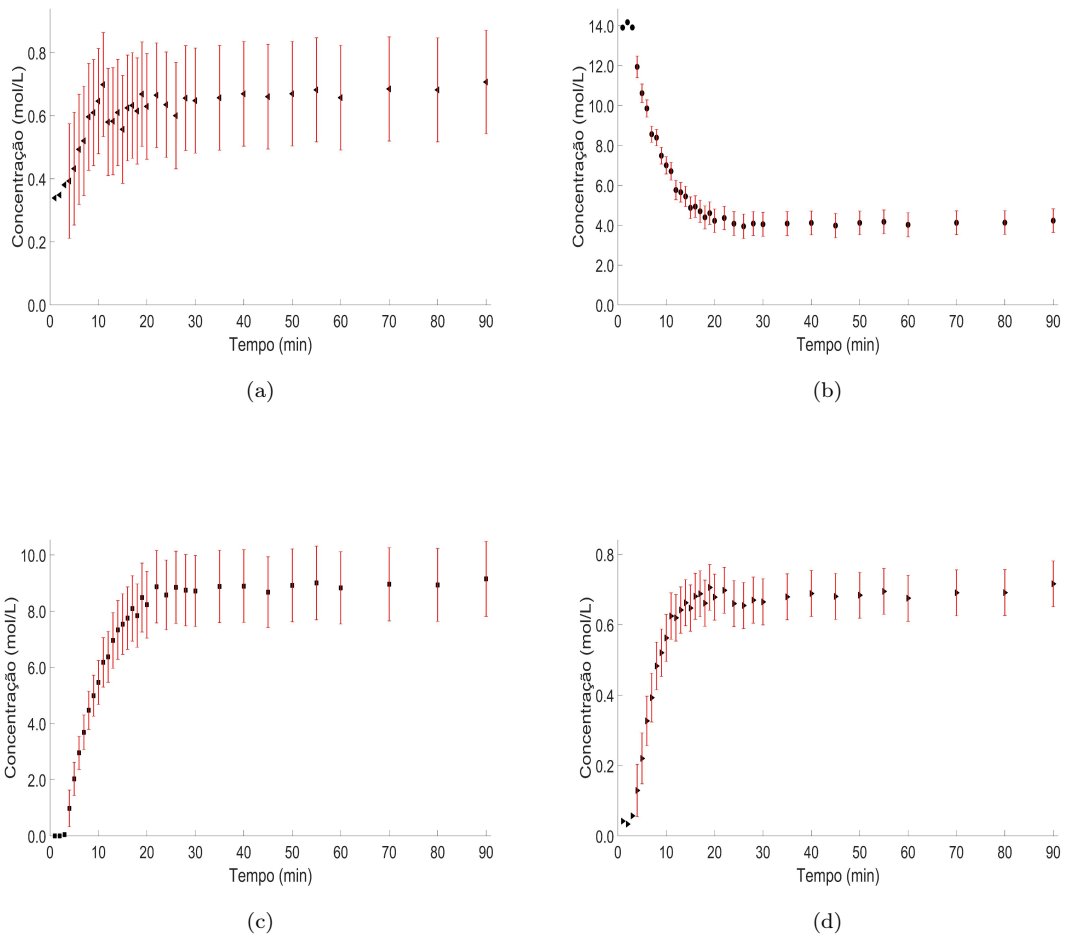


Figura 4.4: Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R13 para água (a), propanol (b), ácido propanóico (c) e propionato de propila (d).

No gráfico que inclui todos os componentes do experimento R13 na fig. 4.5 é possível verificar o maior intervalo de abrangência e, conseqüentemente, maior incerteza expandida para o AcP.



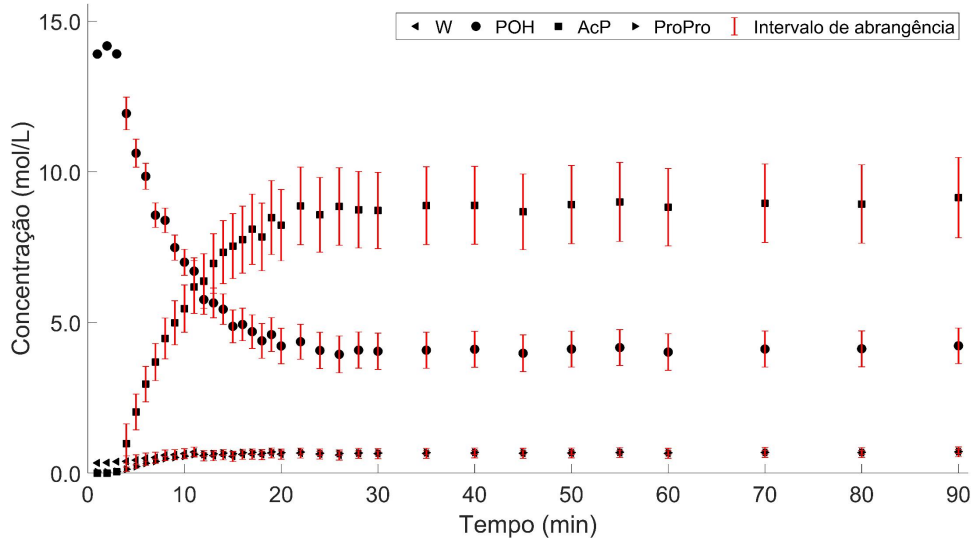
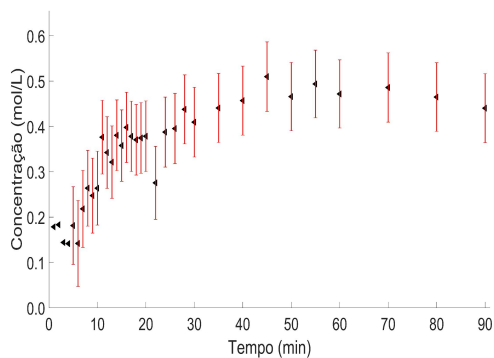
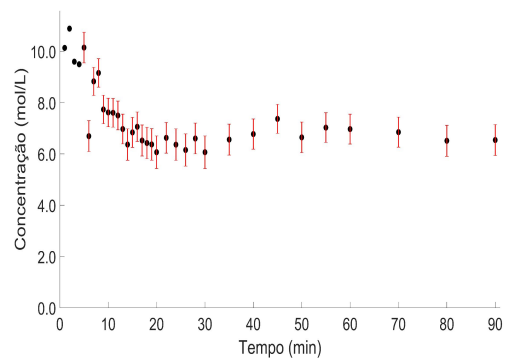


Figura 4.5: Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R13 para todos os componentes.

No experimento R14, observa-se uma maior variabilidade dos dados e a presença de um possível *outlier* próximo aos 20 minutos de experimento. O padrão dos outros dois experimentos (R01 e R13) para um menor intervalo de abrangência relativo é mantido para o POH. No entanto, neste experimento, o POH também possui o maior valor médio de incerteza expandida. Na análise individualizada dos componentes, o que possui o maior intervalo de abrangência relativo em comparação com a concentração é o ProPro na fig. 4.6d, seguido pela água na fig. 4.6a e o AcP na fig. 4.6c.



(a)



(b)

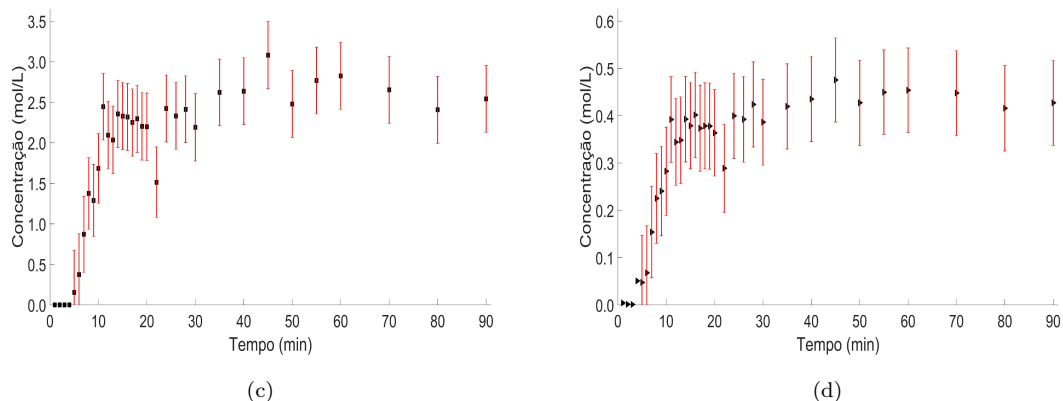


Figura 4.6: Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R14 para água (a), propanol (b), ácido propanóico (c) e propionato de propila (d).

No gráfico com todos os componentes da fig. 4.7, a maior incerteza em termos absolutos do propanol é evidenciada pelo maior intervalo de abrangência. Nesta figura, assim como nas figs. 4.3 e 4.5, o intervalo de abrangência se sobrepõe ao marcador do ponto experimental devido à diferença de escala para o ProPro e para a água em comparação com os reagentes (AcP e POH).

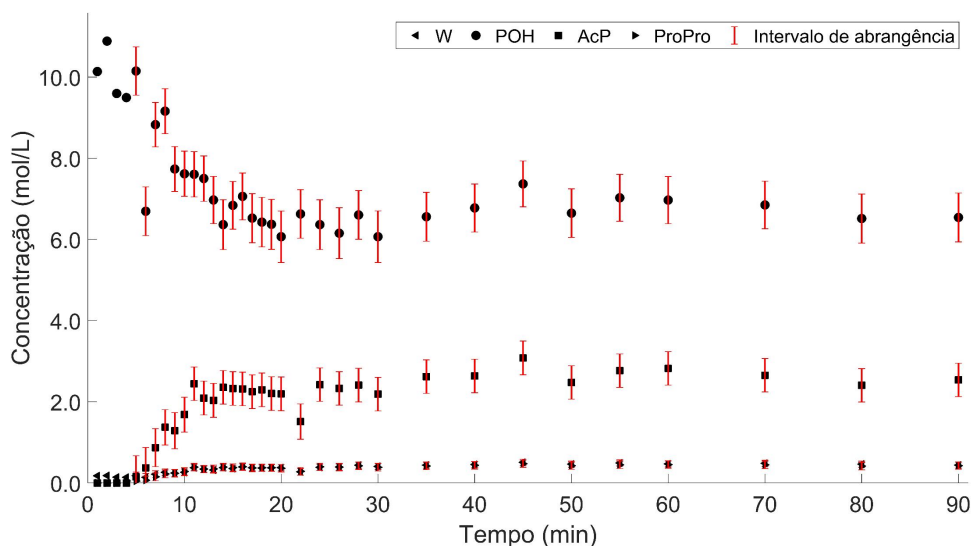


Figura 4.7: Concentração (mol/L) versus tempo (min) com intervalo de abrangência do experimento R14 para todos os componentes.

Por fim, a tabela 4.6 exibe a propagação média da incerteza das frações molares para cada componente em cada experimento. Uma observação relevante é que a incerteza (eq. (3.13), sem a multiplicação pelo fator de abrangência  $k$ ) dos produtos é menor do que a dos reagentes. Esse aspecto se reflete na estimação dos parâmetros

cinéticos, onde o ajuste dessas curvas terá um impacto mais significativo na função objetivo.

Tabela 4.6: Média da incerteza experimental das frações molares.

Experimento	$u_{x_i}^K$			
	Water	1-POH	PAC	PP
R01	0.008	0.038	0.031	0.005
R02	0.004	0.016	0.025	0.001
R03	0.003	0.026	0.009	0.010
R04	0.001	0.057	0.041	0.001
R05	0.016	0.027	0.031	0.001
R06	0.002	0.028	0.027	0.001
R07	0.002	0.026	0.023	0.001
R08	0.001	0.007	0.023	0.009
R09	0.001	0.008	0.023	0.009
R10	0.002	0.007	0.019	0.012
R11	0.001	0.008	0.022	0.011
R12	0.002	0.006	0.016	0.017
R13	0.012	0.039	0.074	0.005
R14	0.008	0.060	0.044	0.009

## 4.4 Estimação de parâmetros Termodinâmicos

A tabela 4.7 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos estimados pelo MG, bem como os valores médios da população obtidos pelo PSO por meio da condição de Fisher-Snedecor pela resolução do problema de otimização seções 3.7.1 e 3.7.2. Os pontos ótimos do PSO não estão incluídos nesta tabela, mas são praticamente os mesmos do MG, como será mostrado posteriormente por meio de gráficos. Os pontos médios obtidos pelo PSO são destacados nesta tabela, pois são centrais

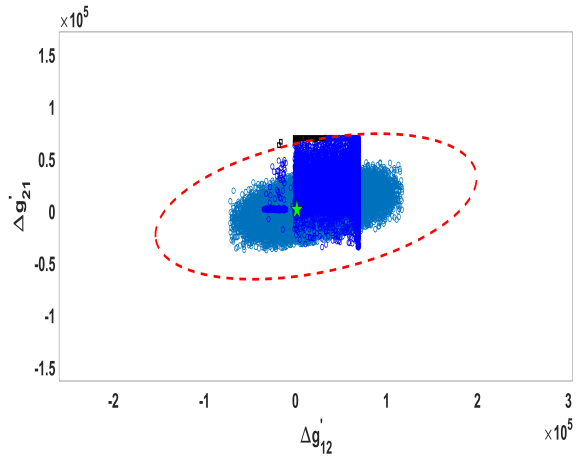
para a construção das regiões de confiança (RC) pelo método de Fisher, e o preenchimento das RC pelo método de Monte Carlo (MC).

Tabela 4.7: Valores dos parâmetros da estimação termodinâmica LLE.

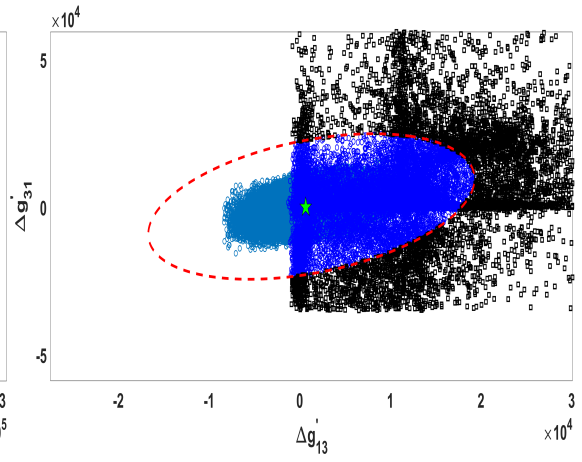
$\Delta g'_{ij}(/K)$	Ponto ótimo (MG)				Pontos médios do PSO (GM)			
	1-ACP	2-POH	3-PP	4-W	1-ACP	2-POH	3-PP	4-W
1-ACP	0	1706.14	672.05	-320.63	0	22742.37	1303.23	-314.32
2- POH	1299.57	0	80.97	-268.43	4411.78	0	69.62	14791.44
3- PP	49.21	69999.88	0	-7.01	287.50	69879.33	0	96.78
4-W	2008.31	1444.10	2106.24	0	2250.90	1408.33	2044.00	0

Nas figs. 4.8 e 4.9, são apresentadas as RC dos parâmetros termodinâmicos, dois a dois, obtidas pelo método de Fisher-Snedecor, o preenchimento das RC pelo método de MC e as verdadeiras RC pelos pontos do histórico de otimização do PSO, em visualizações 2D e 3D, respectivamente. O histórico do PSO contém 635.750 pontos, enquanto o método de preenchimento da região de confiança por MC utilizou 80.000 pontos.

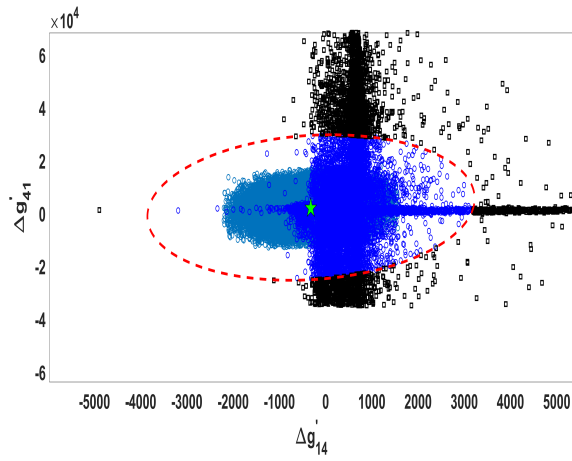
Embora alguns gráficos apresentem visualmente alguns pontos fora da RC, todas as RC obtidas pelo método de Fisher contêm, no mínimo, 98.5% dos pontos do histórico PSO. Os pontos ótimos obtidos pelo (MG) e pelo PSO se sobrepõem, resultando na impressão de que há apenas o ponto ótimo do método GM. Outro ponto a ser analisado é a covariância dos parâmetros, que, apesar de ter sido avaliada, é baixa, como evidenciado pela inclinação das RC apresentadas (BENYAHIA *et al.*, 2013).



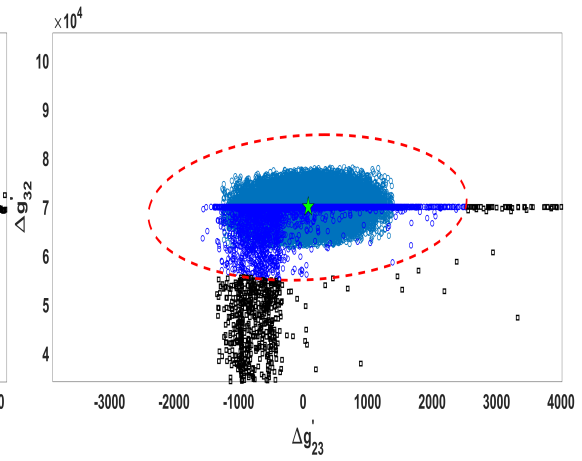
(a) Parâmetros  $\Delta g'_{12}$  vs.  $\Delta g'_{21}$



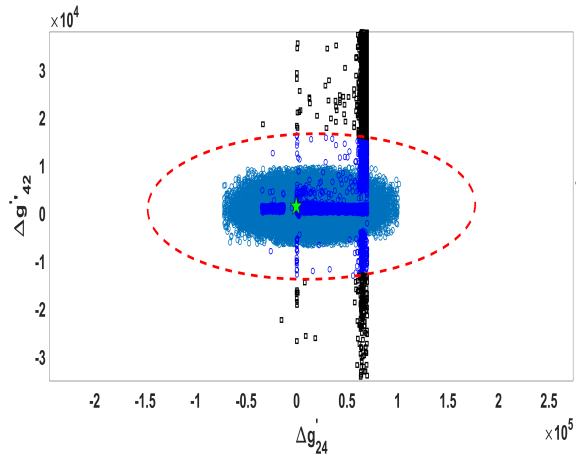
(b) Parâmetros  $\Delta g'_{13}$  vs.  $\Delta g'_{31}$



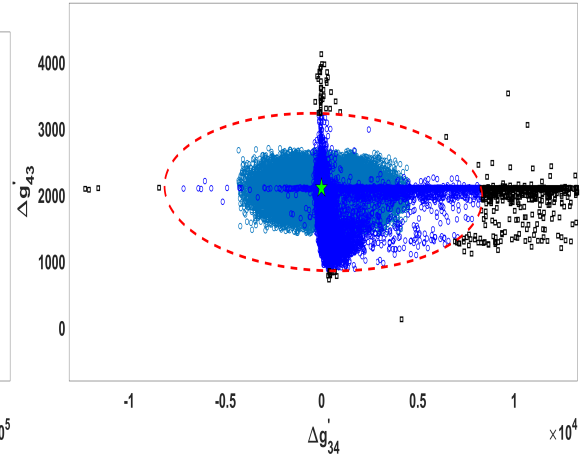
(c) Parâmetros  $\Delta g'_{14}$  vs.  $\Delta g'_{41}$



(d) Parâmetros  $\Delta g'_{23}$  vs.  $\Delta g'_{32}$

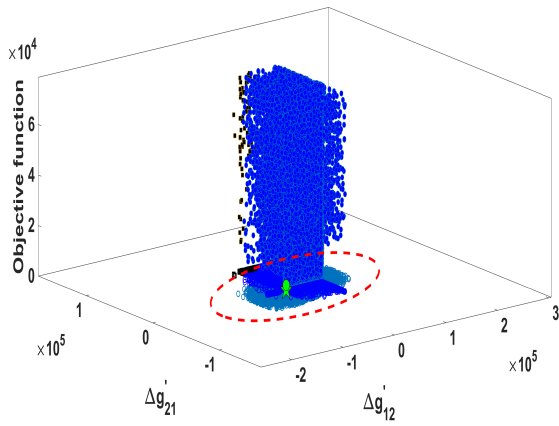


(e) Parâmetros  $\Delta g'_{24}$  vs.  $\Delta g'_{42}$

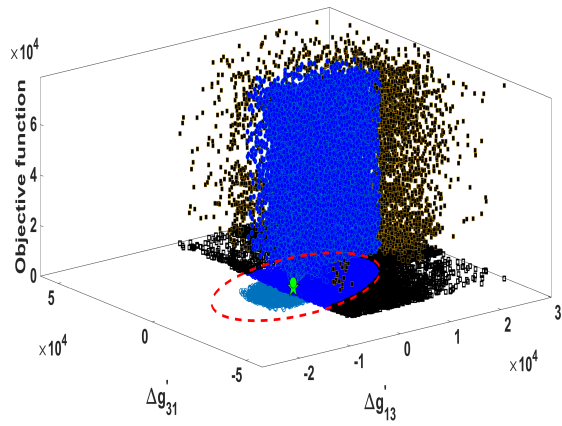


(f) Parâmetros  $\Delta g'_{34}$  vs.  $\Delta g'_{43}$

Figura 4.8: Região de confiança 2D da estimação dos parâmetros termodinâmicos: a)  $\Delta g'_{12}$  x  $\Delta g'_{21}$ , b)  $\Delta g'_{13}$  x  $\Delta g'_{31}$ , c)  $\Delta g'_{14}$  x  $\Delta g'_{41}$ , d)  $\Delta g'_{23}$  x  $\Delta g'_{32}$ , e)  $\Delta g'_{24}$  x  $\Delta g'_{42}$ , f)  $\Delta g'_{34}$  x  $\Delta g'_{43}$ . Região de confiança (RC) pelo método de Fisher (— —), Preenchimento da RC pelo método de Monte Carlo (o), pontos do PSO dentro da RC (o), fora da RC (□), PSO ótimo (★), e GM ótimo (★).



(a) Parâmetros  $\Delta g'_{12}$  vs.  $\Delta g'_{21}$



(b) Parâmetros  $\Delta g'_{13}$  vs.  $\Delta g'_{31}$

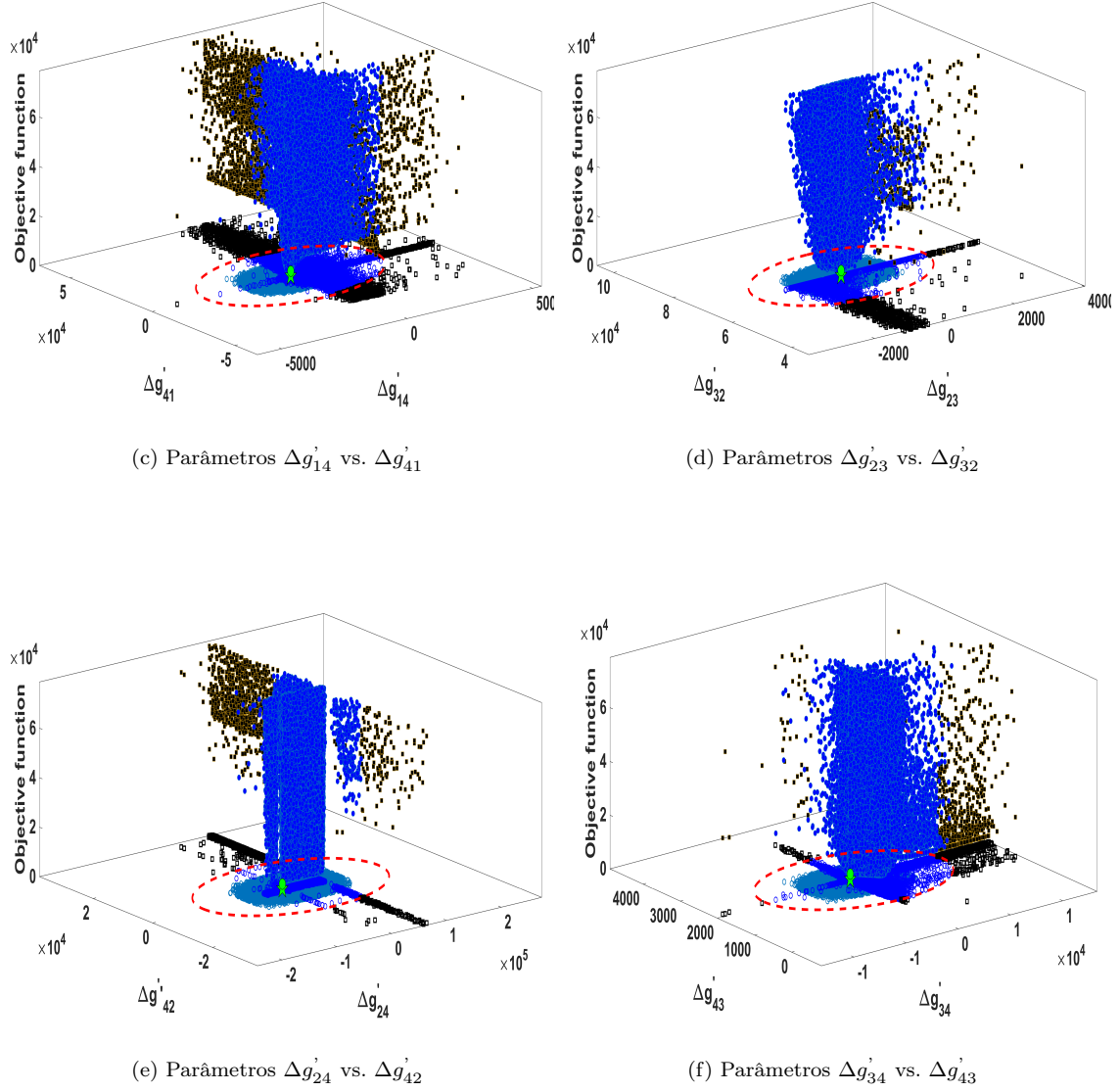


Figura 4.9: Região de confiança 3D da estimação dos parâmetros termodinâmicos: a)  $\Delta g'_{12} \times \Delta g'_{21}$ , b)  $\Delta g'_{13} \times \Delta g'_{31}$ , c)  $\Delta g'_{14} \times \Delta g'_{41}$ , d)  $\Delta g'_{23} \times \Delta g'_{32}$ , e)  $\Delta g'_{24} \times \Delta g'_{42}$ , f)  $\Delta g'_{34} \times \Delta g'_{43}$ . Região de confiança (RC) pelo método de Fisher (— —), Preenchimento da RC pelo método de Monte Carlo ( $\circ$ ), pontos do PSO dentro da RC ( $\bullet$ ), fora da RC ( $\blacksquare$ ), PSO ótimo ( $\circ$ ), e GM ótimo ( $\bullet$ ).

A estimação de parâmetros retratada nas figs. 4.8 e 4.9 abordou o problema de otimização mencionado na seção 3.7.1, levando em consideração a incerteza das frações molares  $u_{x_i}^T = 0.05$ , conforme relatado nos estudos de referência SAMAROV *et al.* (2016) e TOIKKA *et al.* (2021).

O indicador  $RMDS^T$  para as 4 temperaturas avaliadas pode ser visto na tabela 4.8, comparativamente com o disponível em SAMAROV *et al.* (2016) e TOIKKA *et al.* (2021).

Tabela 4.8: Valores do  $RMDS^T$ .

Temperaturas	T1	T2	T3	T4	Média
Literatura	1.80 %	0.34 %	2.90 %	3.90 %	2.24 %
Dissertação	1.51 %	1.32 %	1.69 %	1.61 %	1.53 %

O valor médio do  $RMDS^T$  (eq. (3.47)) para a estimação apresentada nesta dissertação é menor do que a média da literatura. Os valores do  $RMDS^T$  apresentados da literatura são avaliados para estimações pontuais naquelas temperaturas enquanto neste trabalho são apresentados valores considerando a estimação conjunta para esta faixa de temperatura de 293.15K até 333.15K.

## 4.5 Estimação de parâmetros Cinéticos

A tabela 4.9 apresenta os valores dos parâmetros estimados pelo MG e PSO, bem como os valores médios da população obtida pelo PSO por meio da condição de Fisher-Snedecor. Os pontos ótimos do PSO são praticamente os mesmos do MG. Os pontos médios obtidos pelo PSO são destacados nesta tabela pois são pontos centrais para a construção das RC pelo método de Fisher, e o preenchimento das RC pelo método de MC. A estimação de parâmetros da tabela 4.9 é feita resolvendo o problema de otimização da seção 3.7.2 com as incertezas molares ( $u_{x_i}^K$ ) determinadas previamente na seção 4.3.

Tabela 4.9: Valores e incertezas dos parâmetros cinéticos.

Variáveis	$A_1$ ( $/mol.s^{-1}.eq^{-1}$ )	$E_1$ ( $J.mol^{-1}$ )
Ótimo MG	577316.94	53134.90
Ótimo PSO	577170.81	53149.01
Média PSO	235657.28	49498.89

Na fig. 4.10 é possível visualizar as regiões de confiança dos parâmetros tanto em 2D como 3D. Apesar do preenchimento pelo método de MC extrapolar para



valores negativos da constante pré-exponencial, não há sentido físico neste valores. Esta restrição foi aplicada no PSO e GM. Os gráfico das RC foram construídos com 39,302 pontos enquanto que o preenchimento possui 80,000. Os pontos ótimos do MG e PSO são virtualmente idênticos.

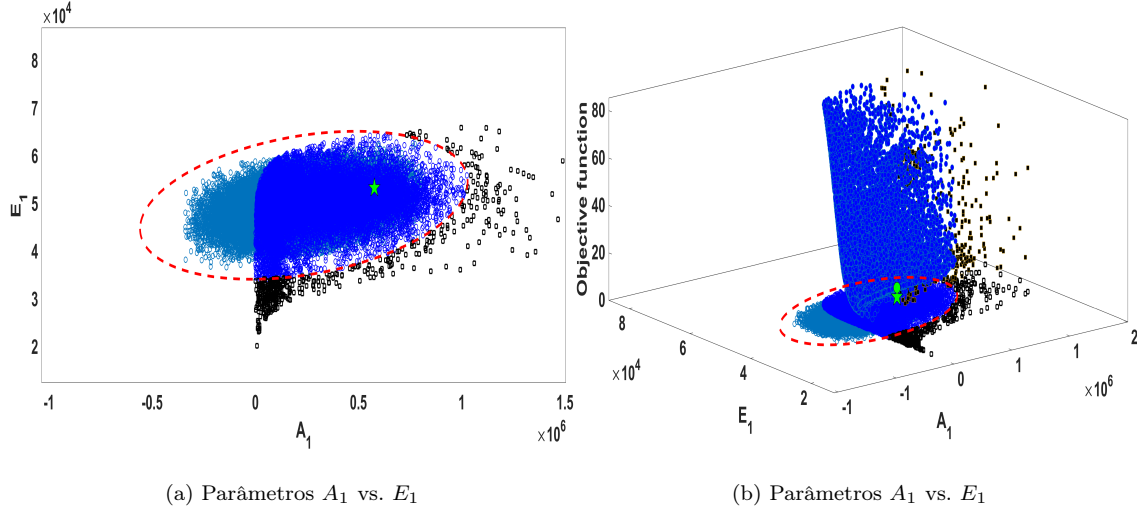


Figura 4.10: Região de confiança 2D e 3D da estimação dos parâmetros cinéticos:  $A_1$ ,  $E_1$ . Região de confiança (RC) pelo método de Fisher (— —), Preenchimento da RC pelo método de Monte Carlo ( $\circ$ ), pontos do PSO dentro da RC ( $\bullet$ ), fora da RC ( $\blacksquare$ ), PSO ótimo ( $\color{cyan}\bullet$ ), e GM ótimo ( $\color{green}\bullet$ ).

Na tabela 4.10 tem-se o  $RMDS^K$  obtido com os parâmetros estimados pelo PSO (LH-PSO) e pelo MG (LH-MG) comparando com o valor do indicador retornado pela modelagem utilizando os parâmetros e modelo PH de DUARTE (2006). Os parâmetros termodinâmicos utilizados na modelagem foram os mesmos para os três cenários e foram estimados nesta dissertação na tabela 4.7.

Tabela 4.10: Valores de  $RMDS^K$  para cada temperatura.

$RMDS^K$	Experimentos														Média
	R01	R02	R03	R04	R05	R06	R07	R08	R09	R10	R11	R12	R13	R14	
LH GM	4.82%	6.60%	4.80%	3.87%	3.68%	5.97%	1.80%	9.16%	9.84%	13.55%	4.73%	23.41%	16.67%	9.92%	8.49%
LH PSO	7.44%	6.61%	5.35%	2.85%	3.77%	2.10%	7.99%	2.08%	3.20%	19.66%	2.84%	29.38%	15.23%	10.46%	8.50%
PH (DUARTE, 2006)	11.16%	9.75%	25.60%	10.53%	9.53%	15.57%	30.75%	18.10%	14.29%	42.78%	23.50%	51.15%	15.41%	11.27%	20.67%

Os parâmetros cinéticos estimados nesta dissertação melhoraram a representação fenomenológica do sistema estudado para a síntese do Propionato de Propila, conforme pode ser visto nas figs. 4.11 a 4.13 para os experimentos R01, R13 e R14. O modelo com os parâmetros estimados neste trabalho captura melhor as variações

no reator cromatográfico de leito fixo que os parâmetros usualmente utilizados na literatura para os produtos e na média geral do  $RMDS^K$ .

As variações do modelo estão dentro da previsão da incerteza experimental para as frações molares considerando uma incerteza expandida de 95%. O modelo proposto com os parâmetros obtido pelo MG apresenta melhor precisão na previsão das frações molares do ProPro do que com os parâmetros obtidos pelo PSO ou com os parâmetros de DUARTE (2006) pelo modelo PH. Eventualmente, pode haver superposição das curvas de componentes diferente, especialmente entre o ProPro e W.

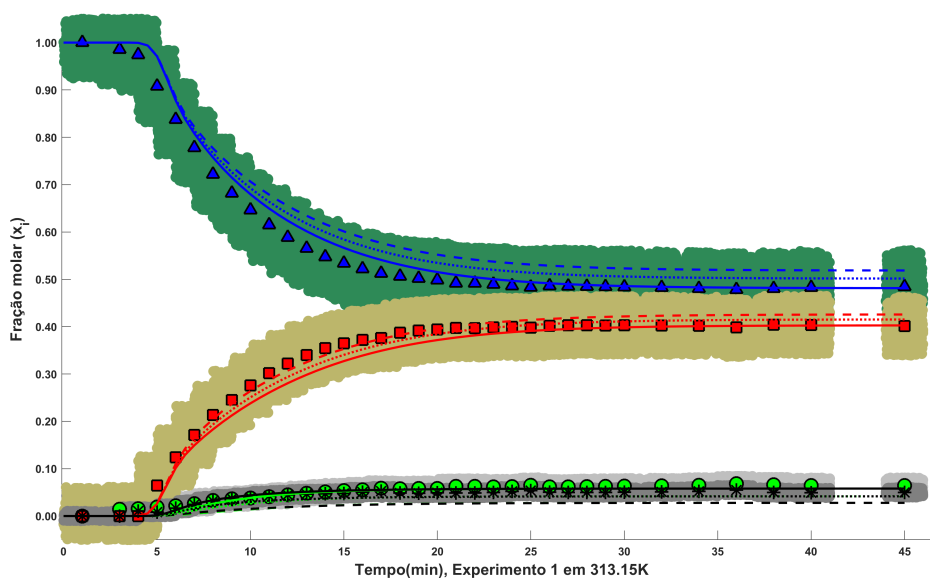


Figura 4.11: Concentração (mol/L) versus tempo(min) com intervalo de abrangência do experimento R01 para todos os componentes. Curvas utilizando os parâmetros obtidos pelo MG, PSO e DUARTE (2006) para W (—, ·····, - - -), POH (—, ·····, - - -), AcP (—, ·····, - - -) e ProPro (—, ·····, - - -), respectivamente, bem como a incerteza experimental representada pela nuvem com incerteza expandida de 95% para W (●), POH (●), AcP (●) e ProPro (●).

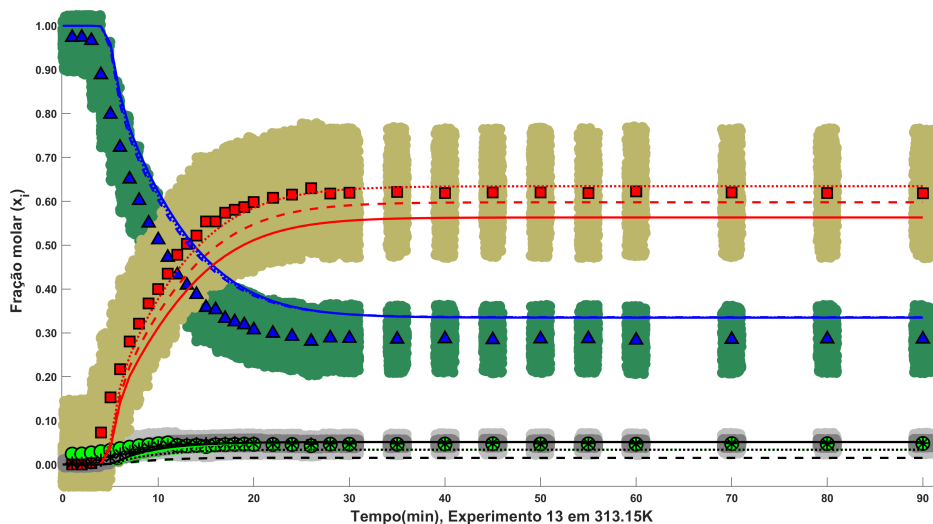


Figura 4.12: Concentração (mol/L) versus tempo(min) com intervalo de abrangência do experimento R13 para todos os componentes. Curvas utilizando os parâmetros obtidos pelo MG, PSO e DUARTE (2006) para W (—, ·····, - - -), POH (—, ·····, - - -), AcP (—, ·····, - - -) e ProPro (—, ·····, - - -), respectivamente, bem como a incerteza experimental representada pela nuvem com incerteza expandida de 95% para W (●), POH (●), AcP (●) e ProPro (●).

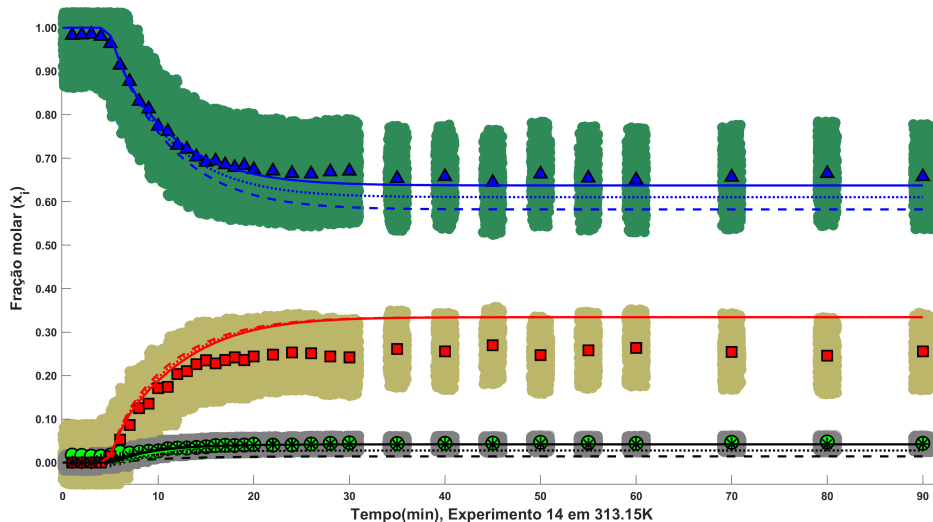


Figura 4.13: Concentração (mol/L) versus tempo(min) com intervalo de abrangência do experimento R14 para todos os componentes. Curvas utilizando os parâmetros obtidos pelo MG, PSO e DUARTE (2006) para W (—, ·····, - - -), POH (—, ·····, - - -), AcP (—, ·····, - - -) e ProPro (—, ·····, - - -), respectivamente, bem como a incerteza experimental representada pela nuvem com incerteza expandida de 95% para W (●), POH (●), AcP (●) e ProPro (●).

## 4.6 Incerteza da Estimação dos parâmetros Termodinâmicos

A incerteza dos parâmetros obtida pela histórico do PSO (eq. (2.8)) é apresentada na tabela 4.11, assim como a covariância (eq. (2.13)). O par AcP-POH apresenta a maior incerteza média seguido do par POH-W, a menor incerteza média é o par ProPro-W. Na covariância, o par AcP-POH apresenta a maior covariância, seguido do par AcP-ProPro, enquanto que a menor covariância é do par ProPro-W. Na tabela de covariância a matriz triangular inferior está omitida, porém apresenta os mesmo valores da matriz triangular superior.

Tabela 4.11: Incerteza e covariância dos parâmetros.

	Incerteza $u_{\Delta g'_{ij}}$ (K)				Covariância $u_{\Delta g'_{ij}, \Delta g'_{ji}}$			
	1-ACP	2-POH	3-ProPro	4-W	1-ACP	2-POH	3-ProPro	4-W
1-ACP	-	28736.21	2930.97	576.38	-	1.28E+08	4.48E+06	3.21E+05
2-POH	11374.68	-	401.77	26414.25	-	-	1.06E+05	2.17E+06
3-ProPro	4014.19	2428.62	-	1344.57	-	-	-	-1.98E+04
4-W	4484.33	2478.23	193.38	-	-	-	-	-

A incerteza dos parâmetros propagada no coeficiente de atividade conforme eq. (3.64) é apresentada na tabela 4.12. Desta tabela é possível verificar que a fase aquosa é que apresenta maior incerteza.

Tabela 4.12: Incerteza do coeficiente de atividade.

Fase / Componentes	ACP	POH	PP	W
Aquosa ( $u_{\gamma_{Ij}}$ )	45.67	38.50	123.98	0.06
Orgânica ( $u_{\gamma_{Ij}}$ )	7.43	4.16	2.26	1.70

Propagando esta incerteza nas atividades pelas equações eqs. (3.70) e (3.72) obtém-se a tabela 4.13. Seguindo o padrão da incerteza do coeficiente de atividade, a fase aquosa apresenta a maior incerteza e é maior contribuinte na incerteza geral  $u_{a_j}$ .

Tabela 4.13: Incerteza das atividades em cada fase e em cada temperatura.

Fase / Componentes	Incerteza $T_1$				Incerteza $T_2$			
	ACP	POH	PP	W	ACP	POH	PP	W
Aquosa ( $u_{a_{jI}}$ )	1.92	1.30	3.22	0.08	4.65	1.54	6.82	0.07
Orgânica ( $u_{a_{jII}}$ )	1.04	0.69	0.60	0.75	0.74	1.11	0.75	0.55
Geral ( $u_{a_j}$ )	2.18	1.47	3.28	0.75	4.71	1.89	6.86	0.56

Fase / Componentes	Incerteza $T_3$				Incerteza $T_4$			
	ACP	POH	PP	W	ACP	POH	PP	W
Aquosa ( $u_{a_{jI}}$ )	1.91	1.22	2.99	0.07	1.83	1.06	3.13	0.07
Orgânica ( $u_{a_{jII}}$ )	0.97	0.67	0.57	0.80	0.85	0.65	0.71	0.72
Geral ( $u_{a_j}$ )	2.14	1.39	3.04	0.80	2.02	1.24	3.21	0.73

Obtendo-se média aritmética da tabela 4.13 na tabela 4.14 constata-se a maior contribuição da fase aquosa na incerteza geral eq. (3.72).

Tabela 4.14: Médias das incerteza das atividades em cada fase para todas temperaturas.

Incertezas médias				
Fase / Componentes	ACP	POH	PP	W
Aquosa ( $u_{a_{jI}}$ )	2.58	1.28	4.04	0.07
Orgânica ( $u_{a_{jII}}$ )	0.90	0.78	0.66	0.70
Geral ( $u_{a_j}$ )	2.76	1.50	4.10	0.71

## 4.7 Incerteza da Estimação dos parâmetros cinéticos

Na tabela 4.15 é apresentada a incerteza dos parâmetros obtida pela condição de Fisher-Snedecor, bem como a média do histórico do PSO e o coeficiente de dispersão. Como é possível verificar na tabela 4.15, a maior dispersão se encontra no fator pré-exponencial conforme apontado pelo coeficiente de variação (Incerteza dos parâmetros sobre os valores médios do PSO).

Tabela 4.15: Valores e incertezas dos parâmetros cinéticos.

Variáveis	$A_1$ ( $/mol.s^{-1}.eq^{-1}$ )	$E_1$ ( $J.mol^{-1}$ )
Média PSO	235657.28	49498.89
Incerteza	175436.73	3423.21
Coeficiente de Variação	0.74	0.07

As incertezas obtidas na tabela 4.15 bem como as incertezas das atividades e constantes de adsorção (de NOGUEIRA *et al.* (2018)) são utilizada na propagação da incerteza para a constante cinética de Arrhenius eq. (3.73) e equação da taxa reacional do modelo de LH eq. (3.74). Os resultados são mostrados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Incertezas-chave nas previsões do modelo.

Variáveis	$k$ ( $mol.s^{-1}.eq^{-1}$ )	$r_i$ ( $mol.s^{-1}.eq^{-1}$ )
Incerteza propagada	0.013	0.0015

Estes resultados poderiam ser propagados para até as previsões do modelo, caso a incerteza experimental não tivesse sido determinada previamente, para a obtenção da incerteza do modelo na fração molar.

---

# Capítulo 5

## Conclusão e trabalhos futuros

---

### 5.1 Conclusões

Esta dissertação abordou as lacunas mencionadas no capítulo 2 ao explorar estudos adicionais sobre a cinética reacional do propionato de propila, levando em consideração a natureza heterogênea do sistema. Um dos objetivos principais foi aprimorar a precisão e a compreensão dos mecanismos de reação envolvidos nesse processo.

Para esta finalidade, este trabalho apresentou dados experimentais para a reação de esterificação com o objetivo de produzir propionato de propila, realizando uma análise experimental completa para obter a incerteza desses dados. As incertezas experimentais obtidas para as frações molares foram utilizadas no problema de otimização para estimar os parâmetros cinéticos. Notavelmente, as incertezas reais experimentais diferem um pouco do padrão de  $u_{x_i}^K = 0.05$ , geralmente adotado na literatura para todas as frações molares dos componentes, variando de  $u_{x_i}^K = 0.001$  até  $u_{x_i}^K = 0.074$ .

Além disso, este estudo determinou um conjunto de parâmetros da equação de estado NRTL para a mistura não ideal de ProPro, AcP, POH e W na faixa de temperatura de 293.15K até 333.15K. Para essa finalidade, quatro conjuntos de dados previamente publicados foram empregados, obtidos de fontes como SAMAROV *et al.* (2016) e TOIKKA *et al.* (2021). Ao realizar uma análise comparativa, os indicadores  $RMDS^T$  obtidos a partir da estimação simultânea com os quatro conjuntos de dados foram avaliados em relação aos indicadores provenientes de cada fonte individual. Notavelmente, a média do  $RMDS^T$  desta dissertação revelou-se inferior à média das fontes de dados originais.

Ao efetuar a estimação dos parâmetros termodinâmicos dentro da mesma faixa

operacional, foi possível utilizar a constante de equilíbrio em termos de atividades, evitando assim a necessidade de estimar novos parâmetros cinéticos para a aplicação da abordagem de Arrhenius ou da equação de Van't Hoff.

A utilização dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos estimados neste trabalho melhorou a representação do modelo fenomenológico do reator de leito fixo em comparação com os parâmetros disponíveis na literatura. Ademais, esta dissertação emprega um modelo de taxa reacional mais fidedigno ao fenômeno que ocorre na reação de esterificação catalisada heterogeneamente. Em vez da utilização do modelo PH simplificado, o uso do modelo de LH não apenas consegue representar melhor os dados experimentais, mas também leva em conta o fenômeno da adsorção na interação catalisador-reagentes. Ao considerar a heterogeneidade do sistema, a dissertação oferece uma visão mais realista da reação, incorporando fatores que influenciam sua dinâmica.

A relevância dessas melhorias vai além da teoria, pois a aplicação prática da reação de esterificação pode ser ampliada. A utilização dos parâmetros estimados fornece um arcabouço confiável para a operação da reação em uma unidade SMBR. Ao possibilitar uma modelagem mais fiel do processo, os resultados obtidos podem oferecer orientação valiosa para futuras implementações industriais.

As incertezas dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos são apresentadas e propagadas até as atividades, para os parâmetros termodinâmicos, e taxa reacional para os parâmetros cinéticos. As regiões de confiança da estimação também são obtidas e podem ser visualizadas em 2D e 3D. Através dos gráficos apresentados, é possível verificar que a região de confiança real pode ser significativamente diferente da sua projeção ideal, como também constatado por (SCHWAAB *et al.*, 2008). A inclusão de incertezas e intervalos de confiança nos parâmetros termodinâmicos e cinéticos também contribui para uma avaliação mais abrangente dos resultados. Isso permite que outros pesquisadores compreendam melhor a confiabilidade dos parâmetros apresentados e considerem as possíveis variações nos valores estimados.

A abordagem integrada no estudo de reações de esterificação heterogêneas, reunindo análise experimental detalhada, modelagem termodinâmica e cinética, bem como a estimação de parâmetros termodinâmicos e cinéticos, além de uma análise aprofundada da incerteza com a exposição das regiões de confiança, evidencia sua



significância. A aplicação dessa abordagem não se restringe apenas ao caso em estudo, mas pode ser estendida a outros sistemas catalíticos e reações, proporcionando um entendimento mais profundo e aprimorado dos fenômenos envolvidos.

## 5.2 Sugestão de trabalhos futuros

- Reavaliar a função objetivo do modelo utilizando a nuvem gerada pelo preenchimento da região de confiança por meio do método de Monte Carlo.
- Realizar uma estimativa simultânea das constantes de adsorção e dos parâmetros da constante cinética direta para a faixa de temperatura avaliada, buscando uma representação mais precisa dos fenômenos de adsorção em cada temperatura. Para tal seria necessário dados experimentais específico para estimar as constantes de adsorção.
- Aplicar os parâmetros estimados em uma unidade SMBR, bem como realizar sua modelagem integral e otimização utilizando esses parâmetros.
- Investigação de novas abordagens cinéticas: Considerando que o modelo PH foi amplamente utilizado, seria interessante explorar outras abordagens cinéticas para a reação de esterificação heterogênea, levando em conta a natureza das resinas de troca catiônica sólidas, e compará-las. Por exemplo, investigar modelos mais complexos, além do modelo LH, que levem em consideração a adsorção dos reagentes na superfície catalítica e sua influência na cinética da reação.
- Análise de escalabilidade: Caso haja interesse na aplicação industrial do processo de esterificação, seria relevante investigar a escalabilidade da reação em sistemas de maior escala. Isso envolveria estudos de reatores contínuos para avaliar a viabilidade do processo em larga escala.
- Utilizar esta abordagem integrada em outro sistema reacional de esterificação.

---

# Capítulo 6

## Apêndice

---

### 6.1 Curvas cinéticas experimentais

As curvas cinéticas experimentais são apresentadas a seguir. Os experimentos R01, R13 e R14 forneceram a curva cinética completa, enquanto os demais apresentam pontos experimentais no equilíbrio, conforme mostrado nas figs. 6.1 a 6.14.

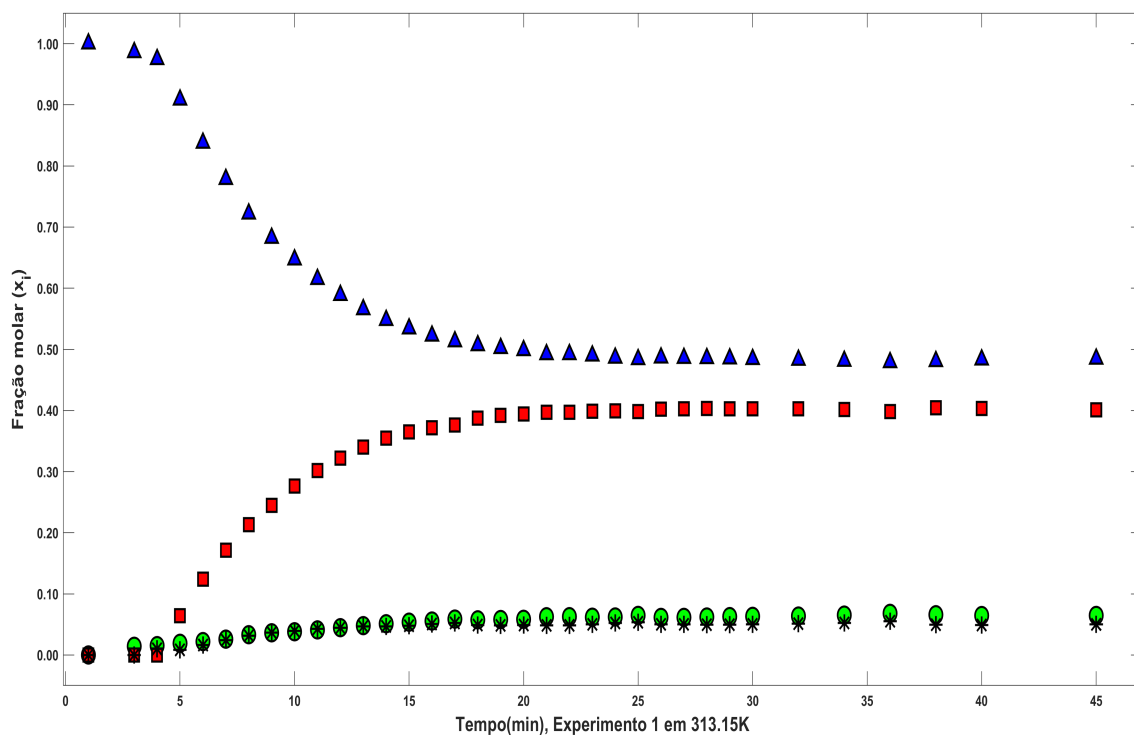


Figura 6.1: Experimento 1 com  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●),propanol (POH) (▲),ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro)(★).

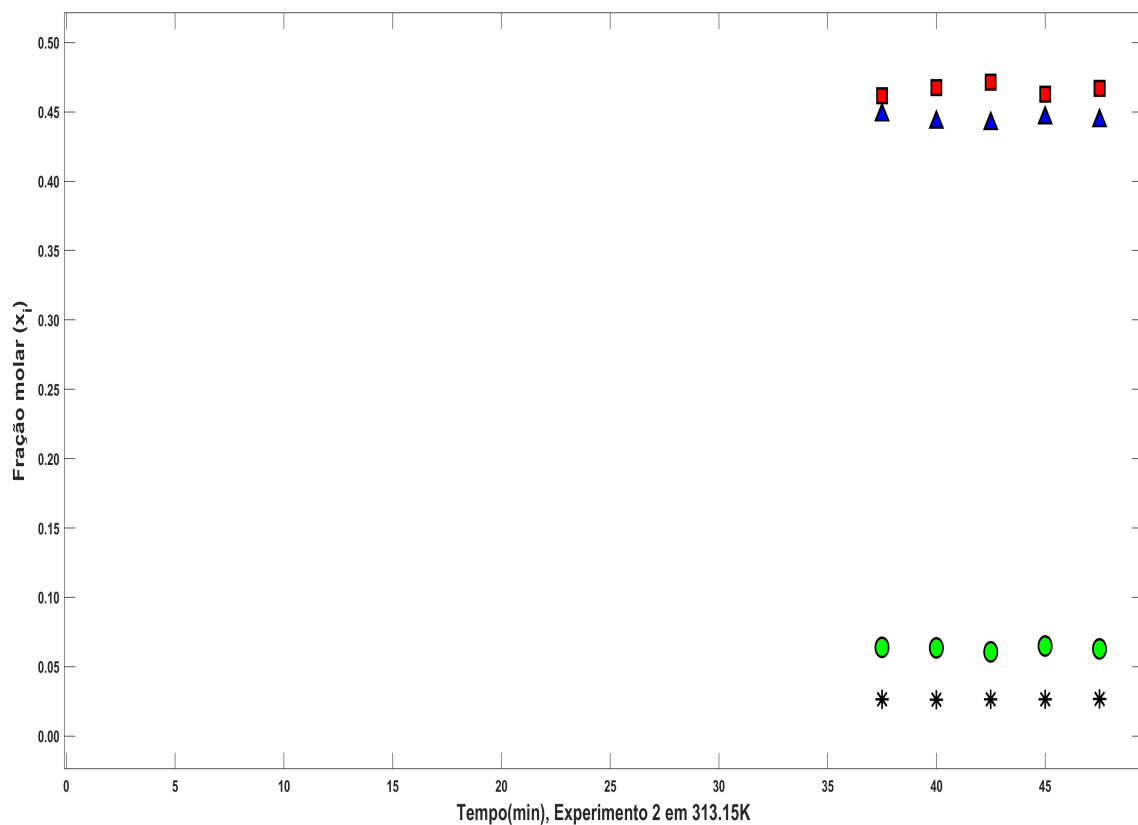


Figura 6.2: Experimento 2 com  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $7.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro)(\*).

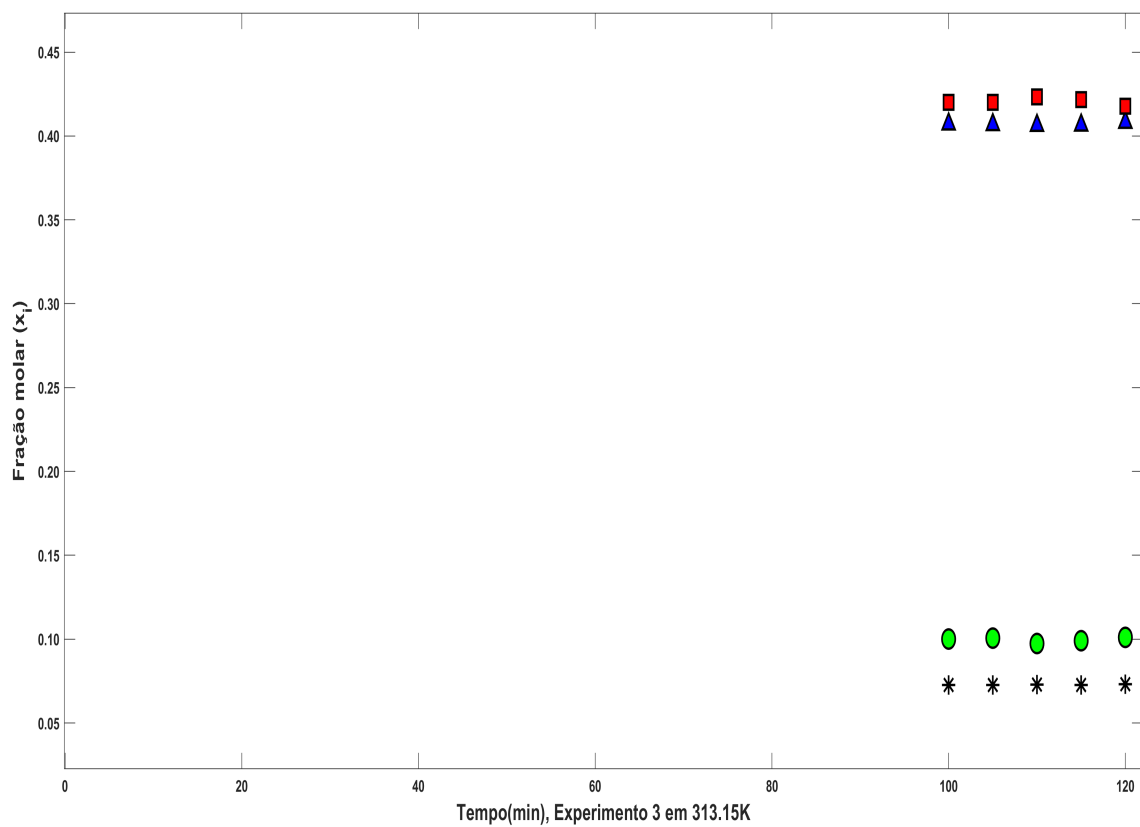


Figura 6.3: Experimento 3 com  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $2.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro) (\*).

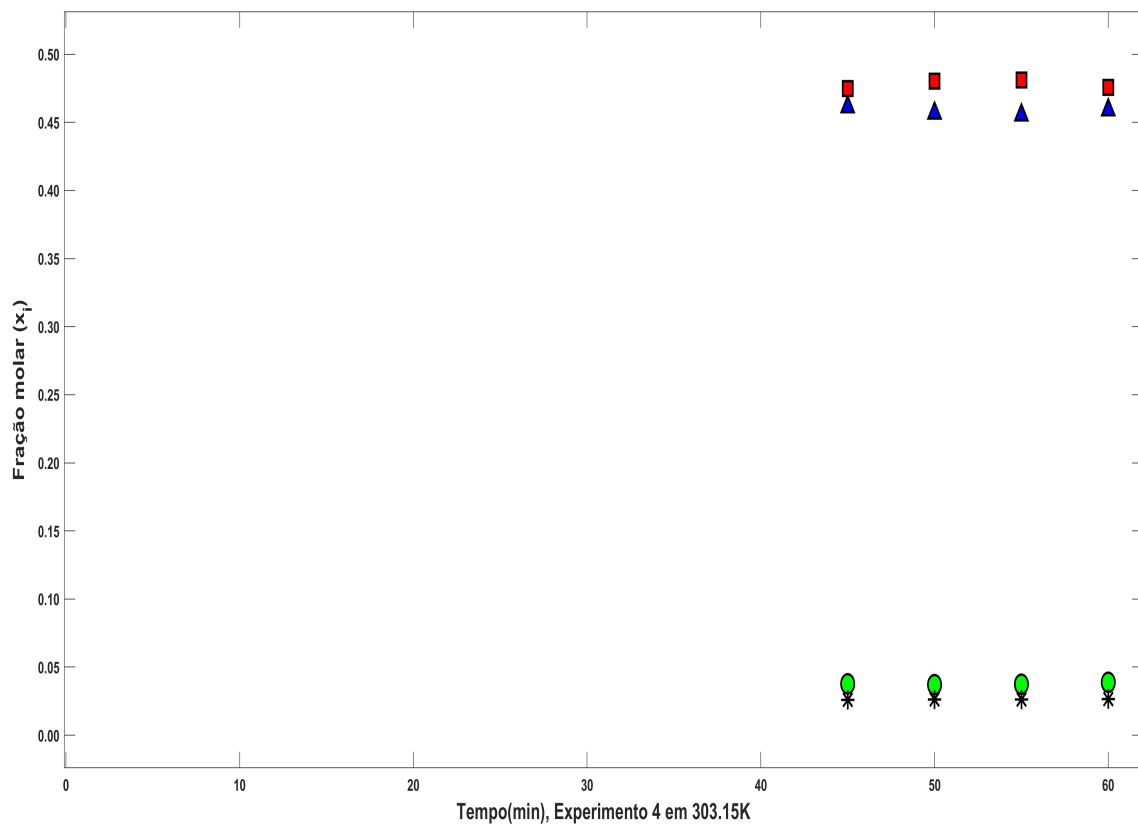


Figura 6.4: Experimento 4 com  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●),propanol (POH) (▲),ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro)(\*).

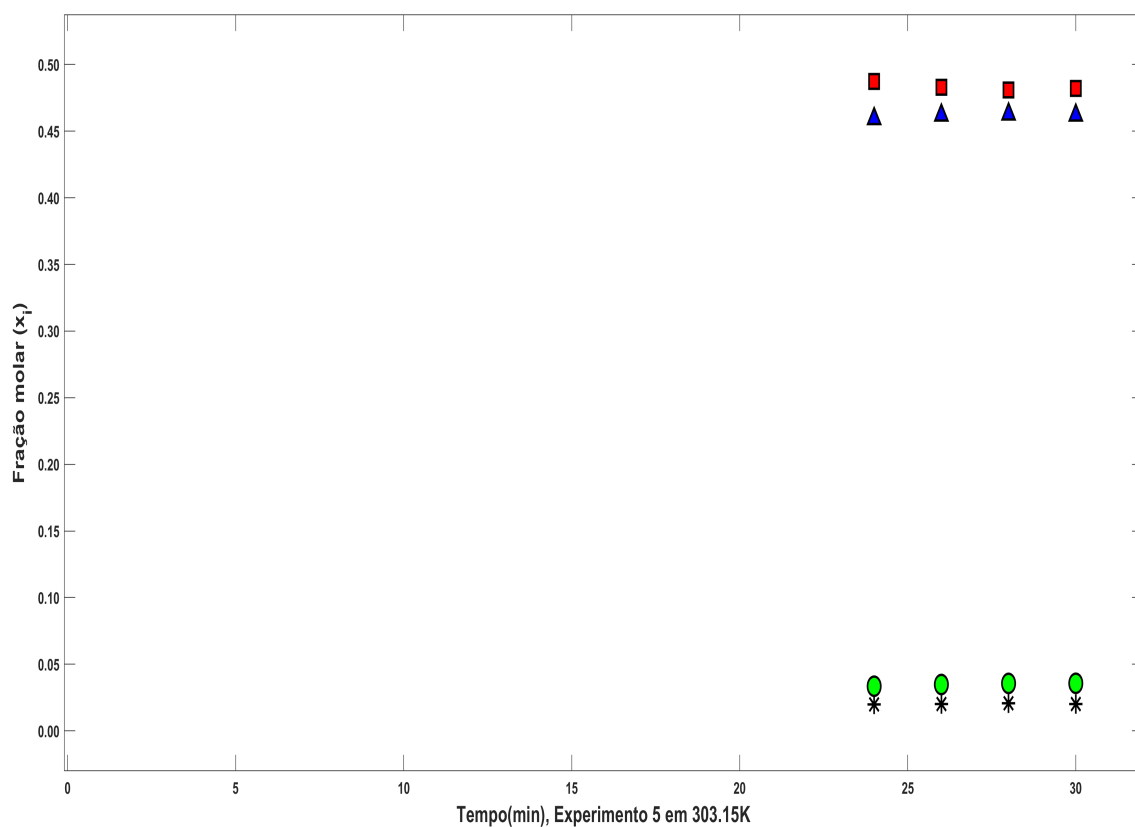


Figura 6.5: Experimento 5 com  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $7.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro)(\*).

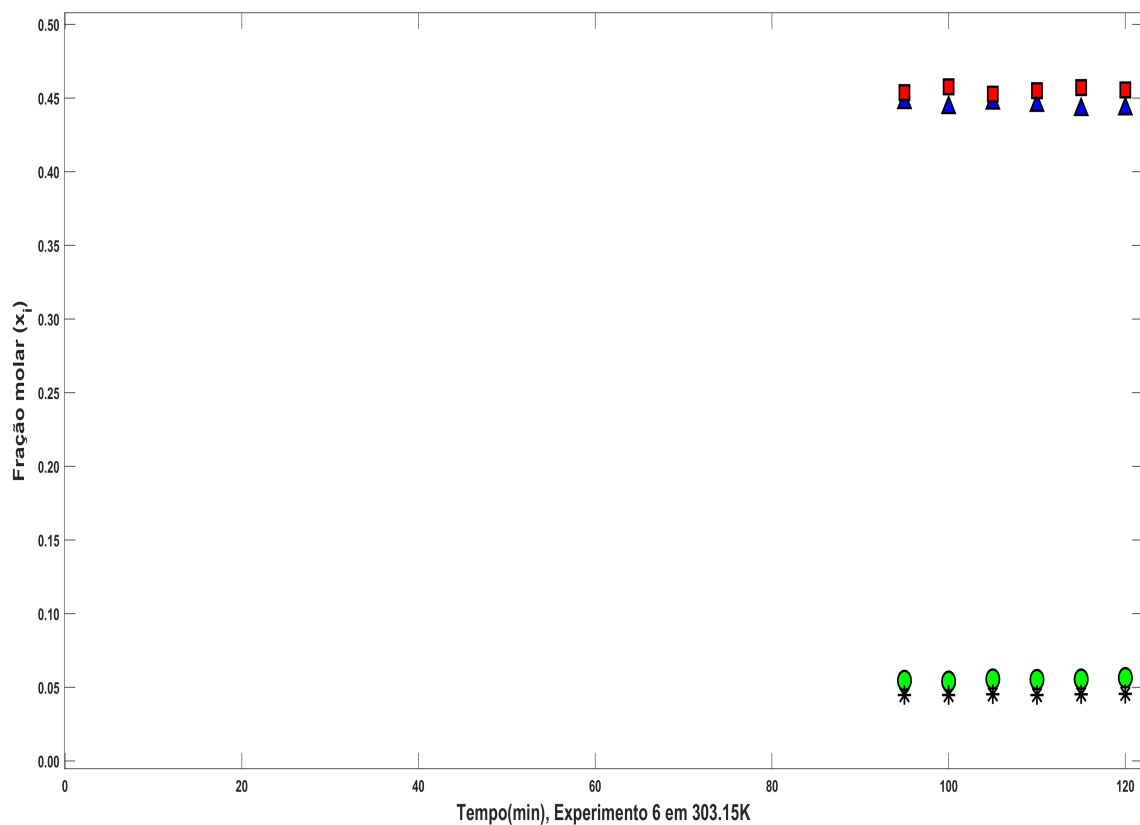


Figura 6.6: Experimento 6 com  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $2.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro) (\*).

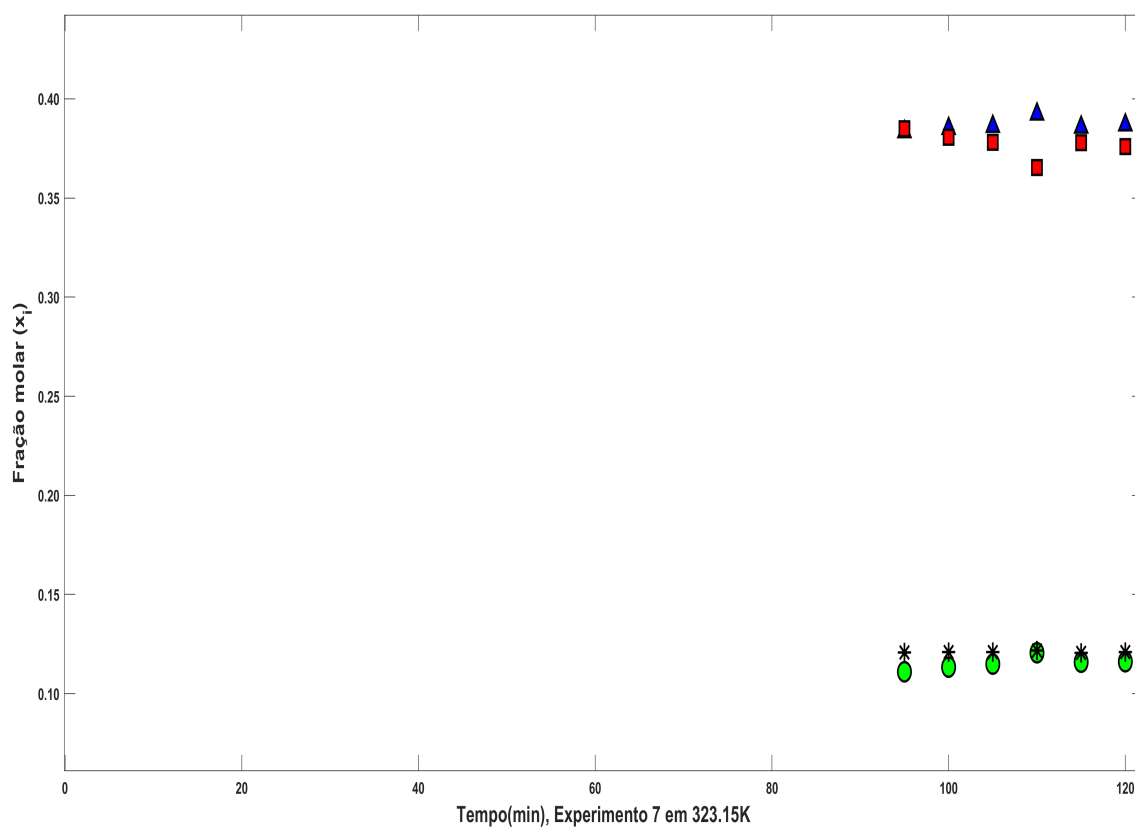


Figura 6.7: Experimento 7 com  $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $2.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro) (\*).



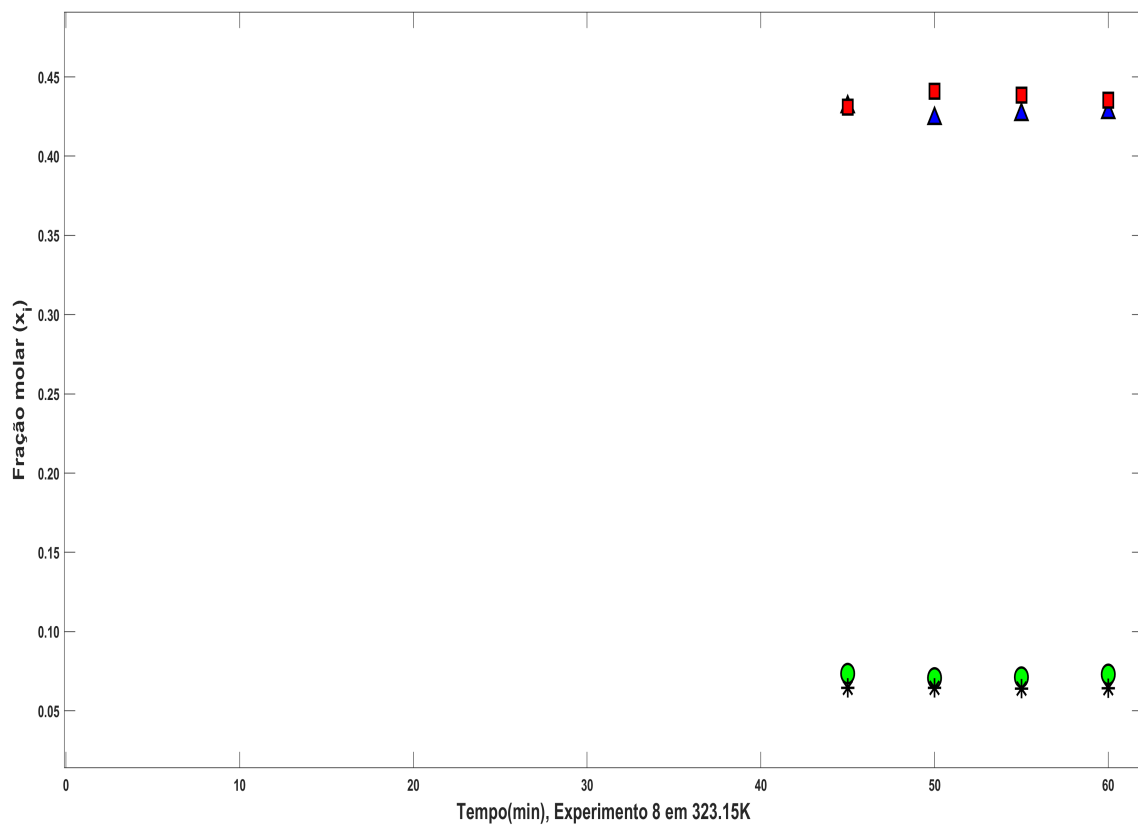


Figura 6.8: Experimento 8 com  $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro) (\*).

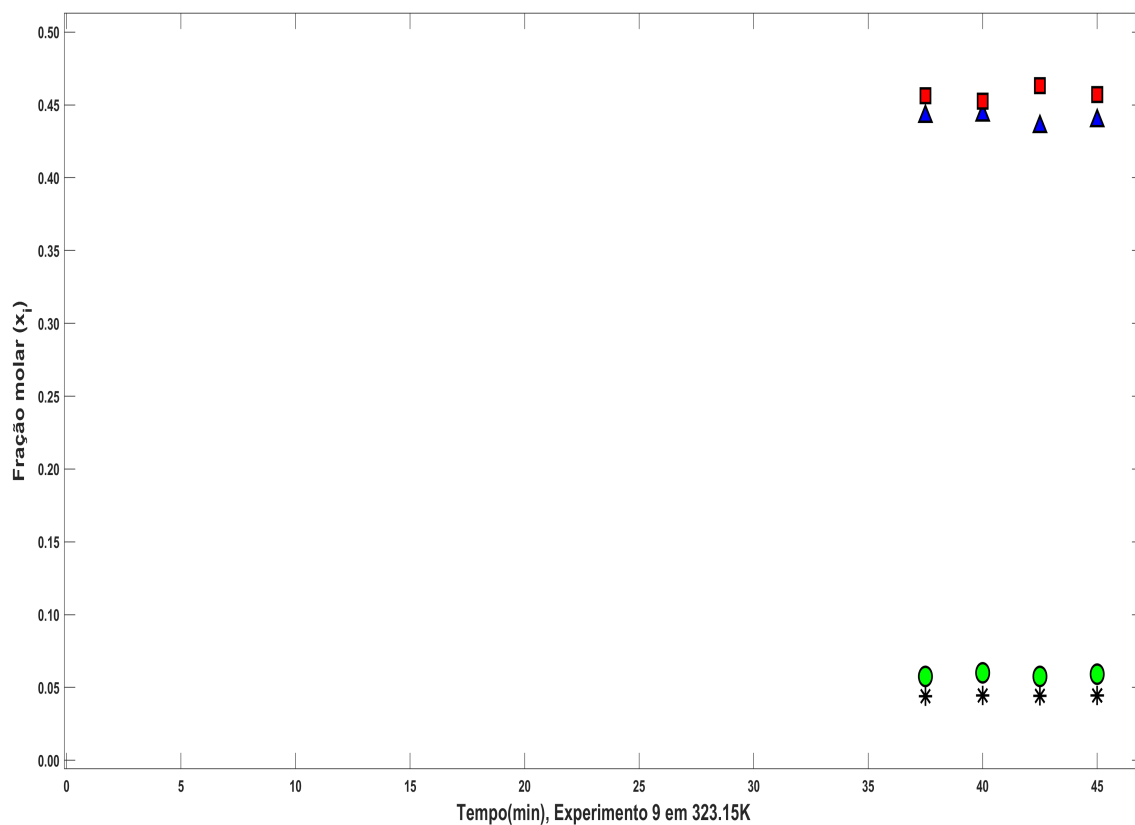


Figura 6.9: Experimento 9 com  $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $7.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro) (\*).

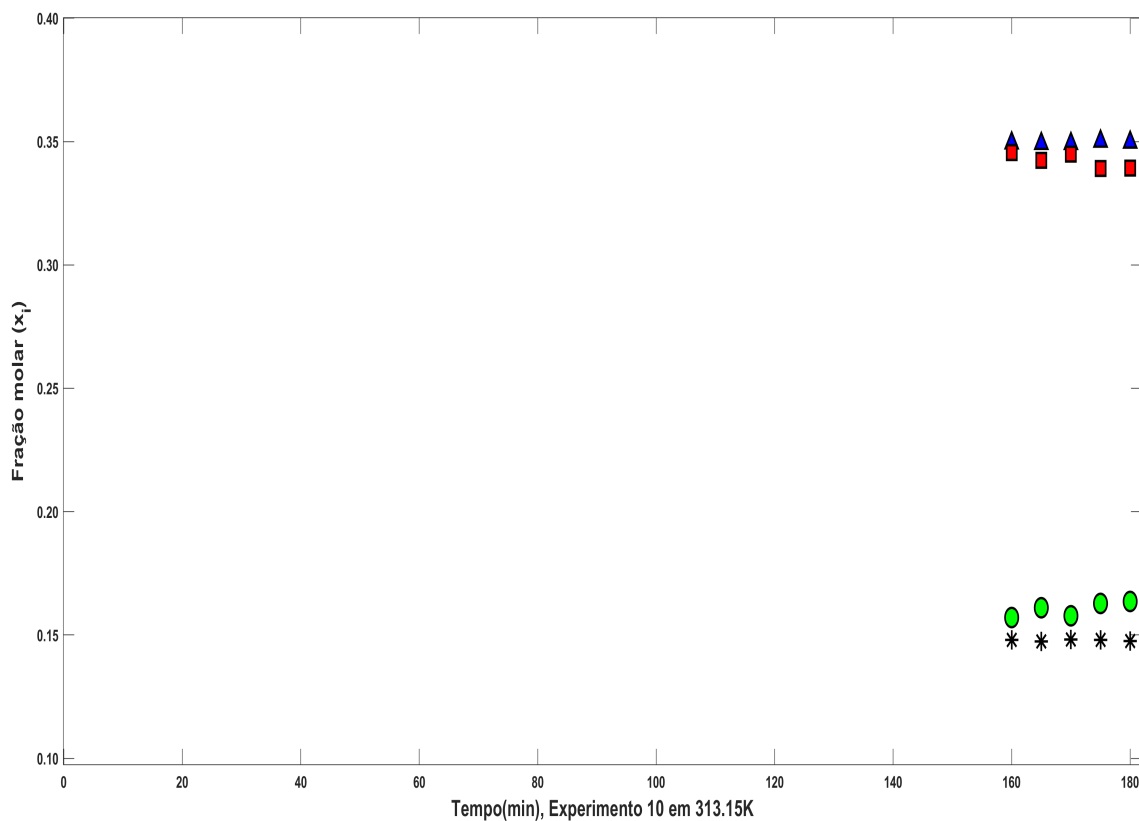


Figura 6.10: Experimento 10 com  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro) (\*).

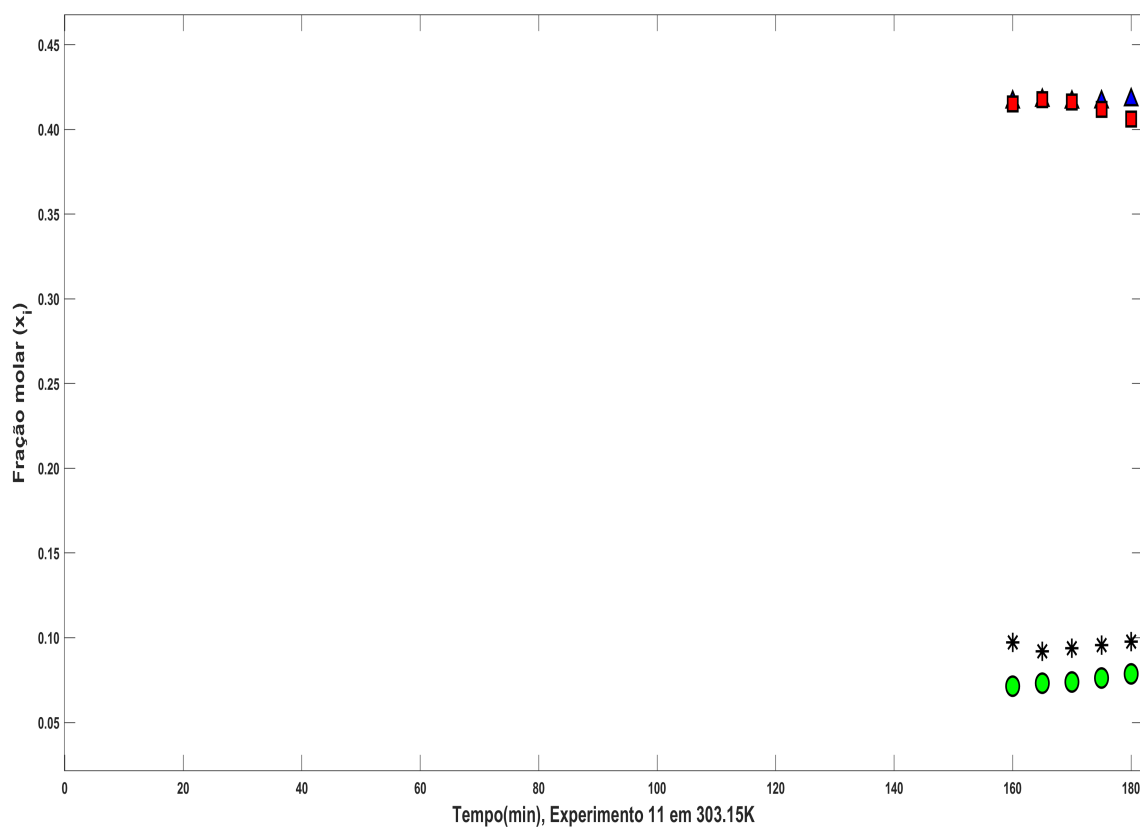


Figura 6.11: Experimento 11 com  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro) (\*).

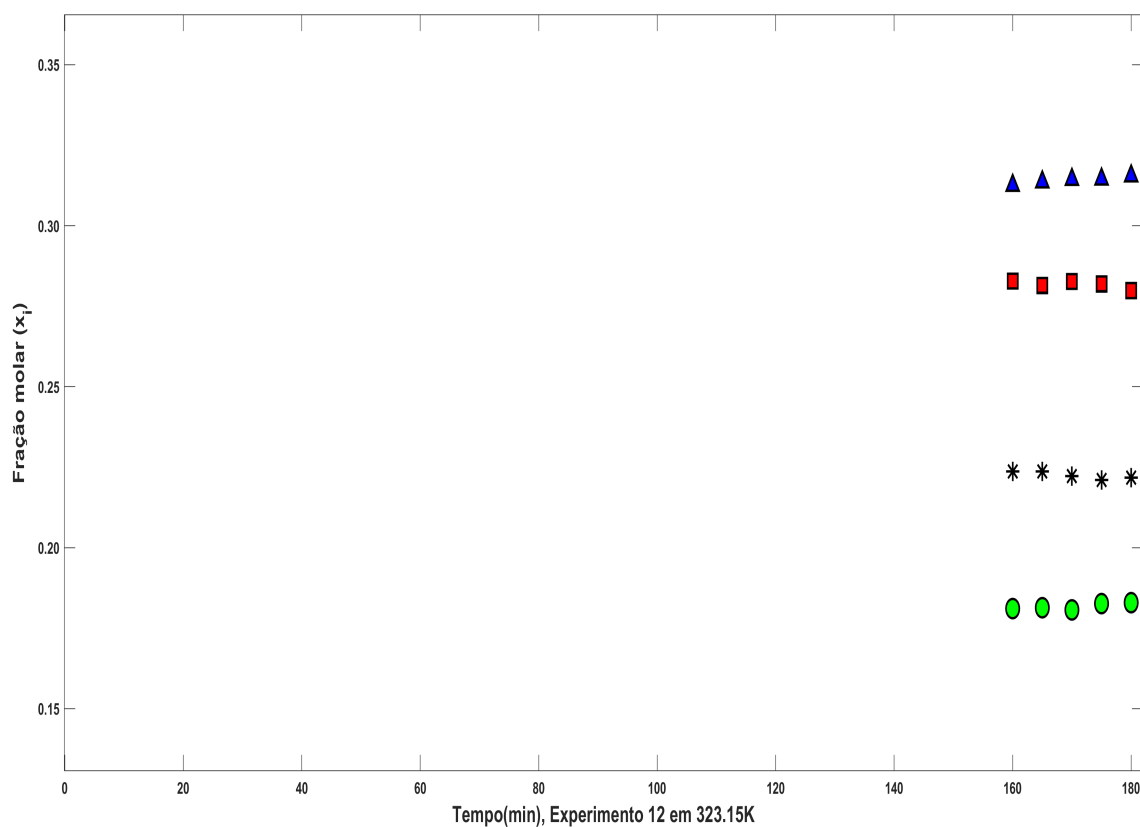


Figura 6.12: Experimento 12 com  $T=50^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro)(\*).

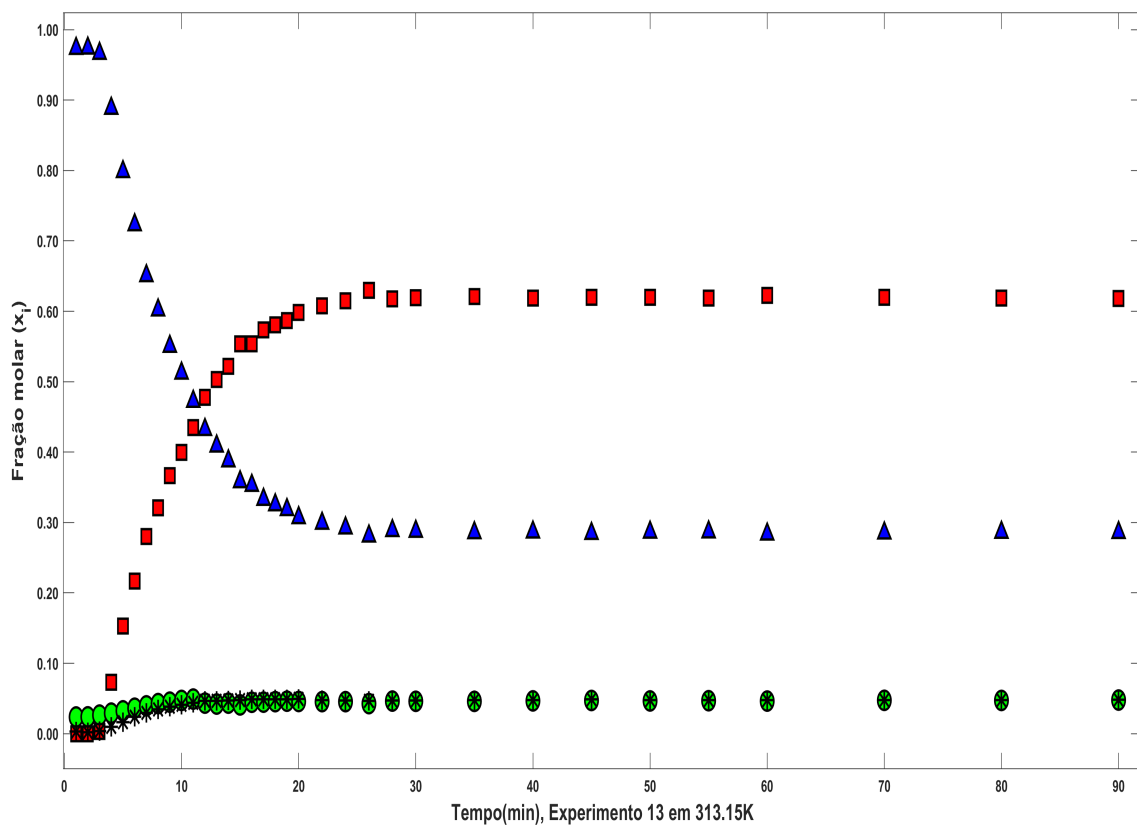


Figura 6.13: Experimento 13 com  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 1:2 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro) (\*).

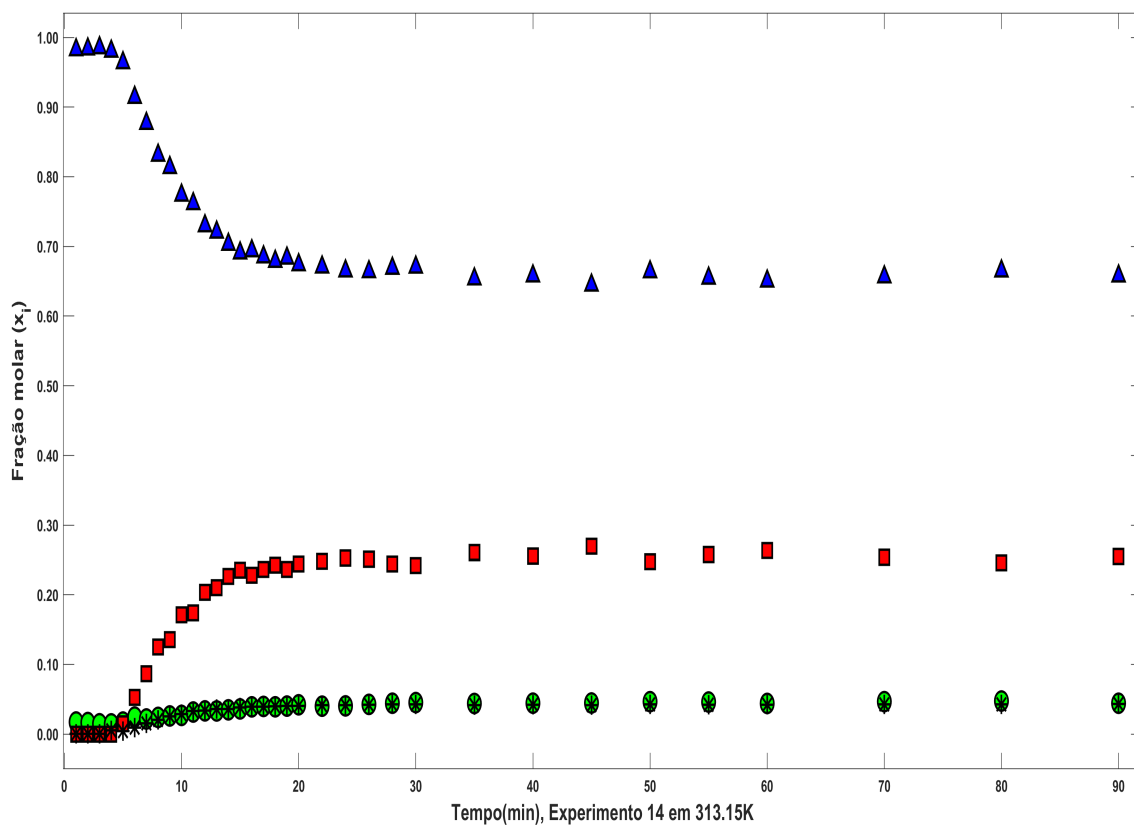


Figura 6.14: Experimento 14 com  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,  $5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ , 2:1 nPOH:nAcP. Pontos experimentais para a água (W) (●), propanol (POH) (▲), ácido propanóico (AcP) (■) e propionato de propila (ProPro) (\*).

## 6.2 Gráficos de predição para a estimação dos parâmetros termodinâmicos

As figs. 6.15 a 6.22 apresentam os gráficos de predição para os parâmetros termodinâmicos, primeiramente é apresentada a fase aquosa e em seguida a fase orgânica. Como pode ser visualizado nas figs. 6.15 a 6.22, os parâmetros termodinâmicos estimados representam satisfatoriamente o LLE para a mistura avaliada.

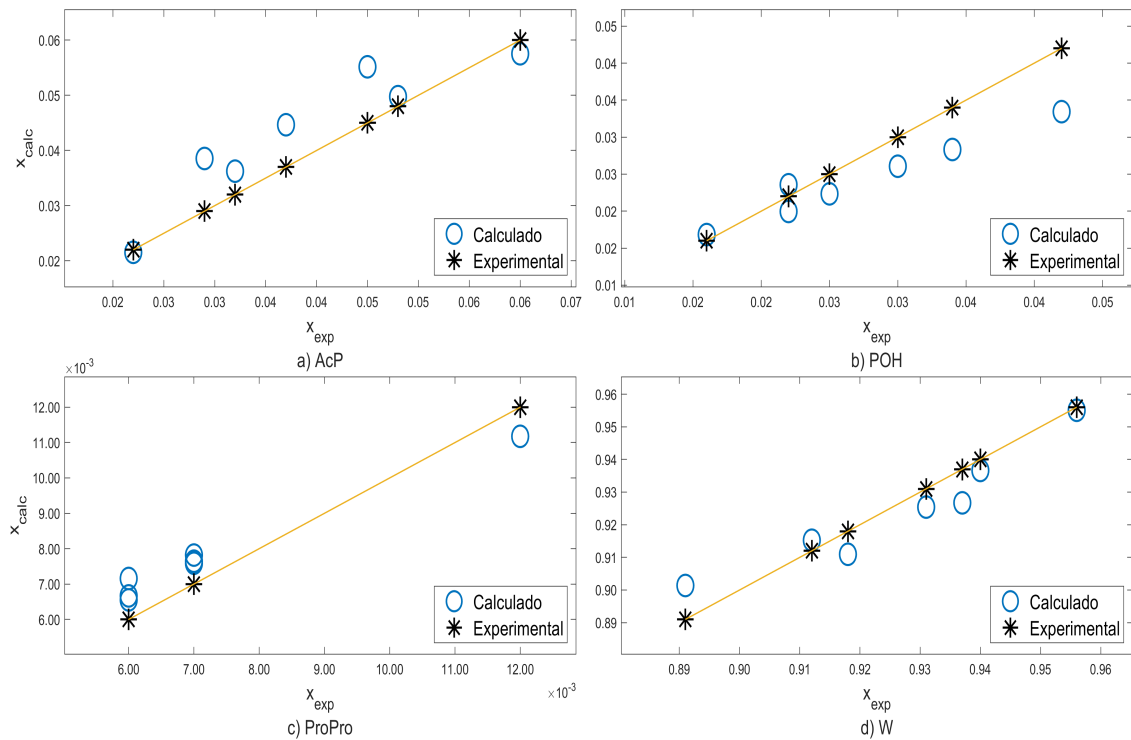


Figura 6.15: Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de 293.15K para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase aquosa.



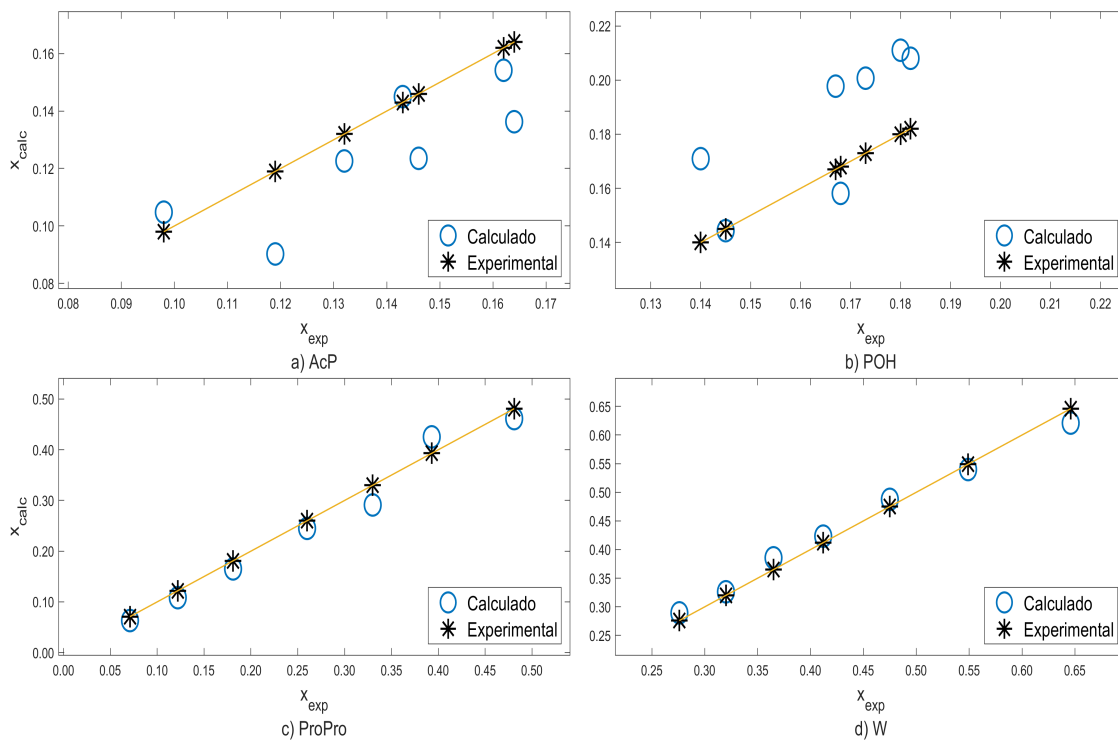


Figura 6.16: Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de 293.15K para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase orgânica.

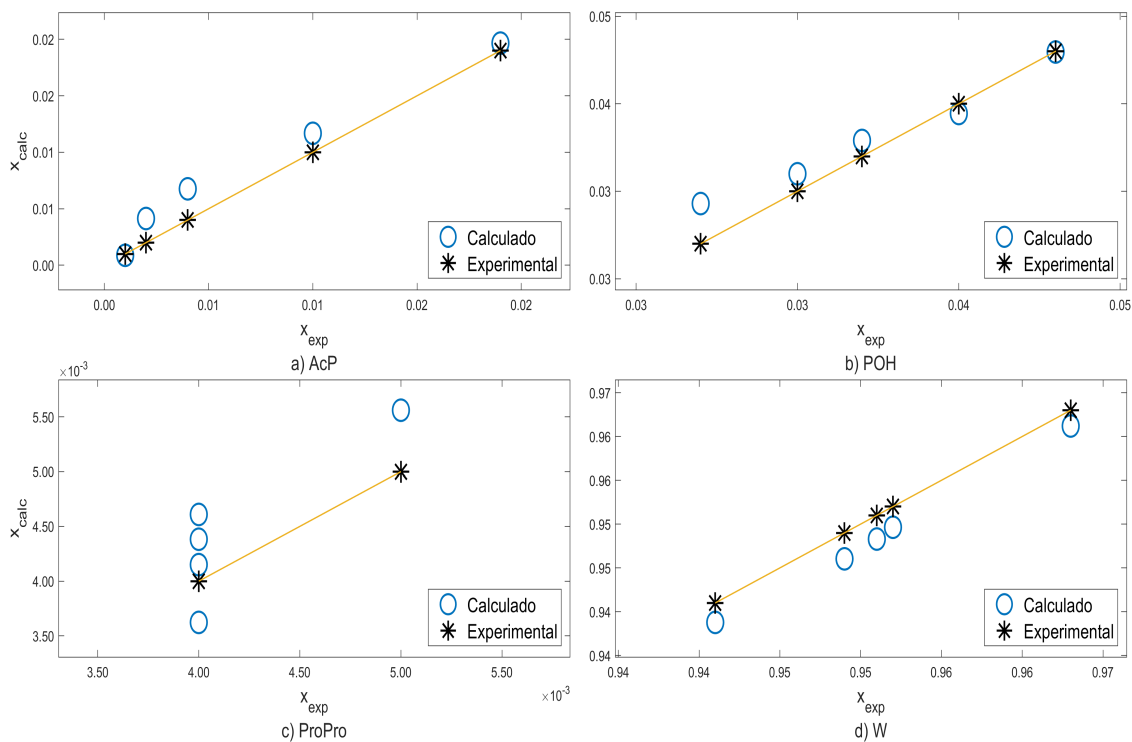


Figura 6.17: Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de 303.15K para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase aquosa.

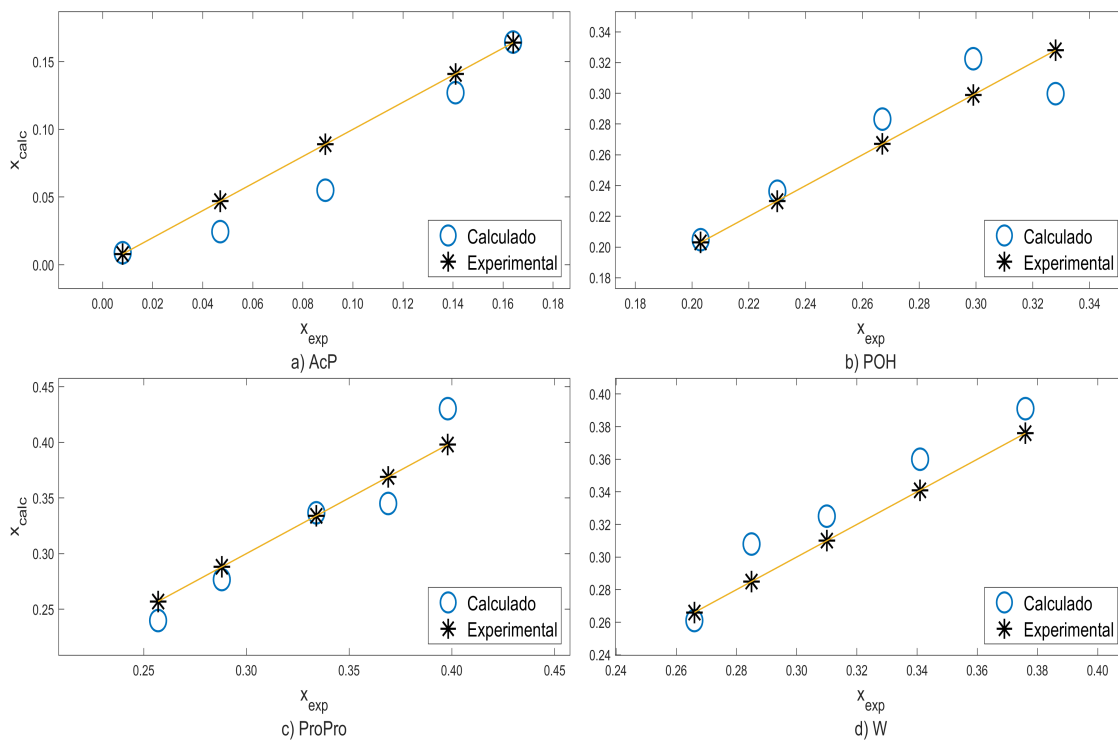


Figura 6.18: Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de 303.15K para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase orgânica.

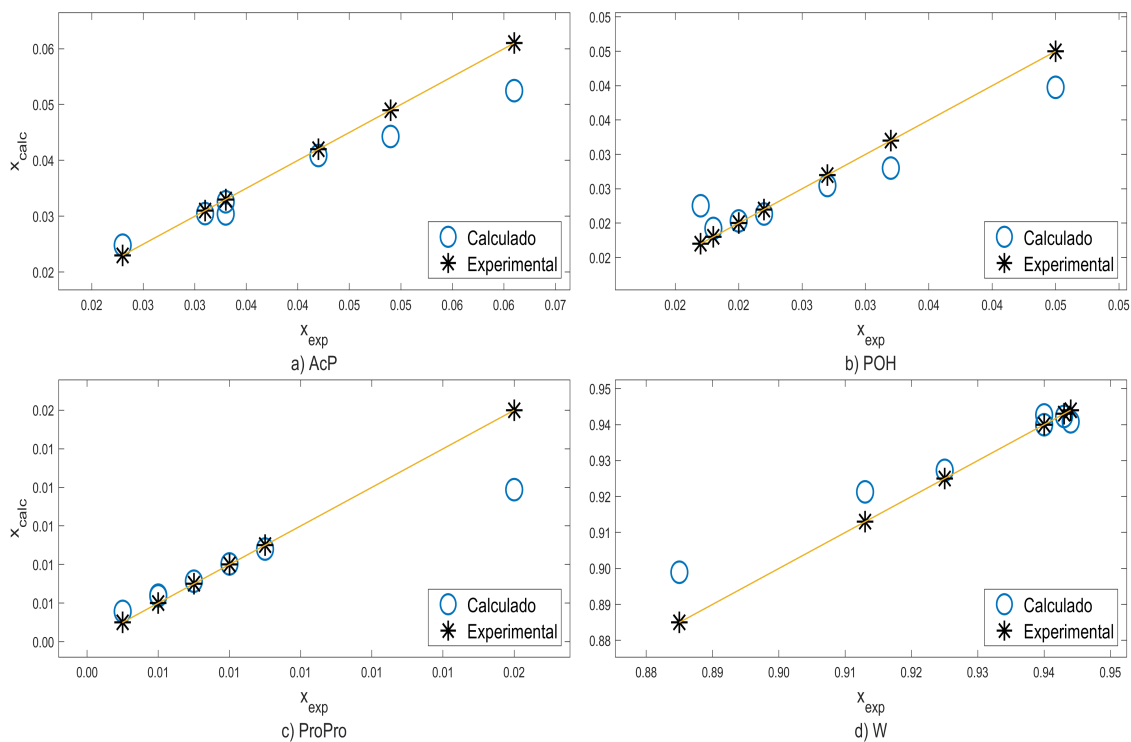


Figura 6.19: Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de 313.15K para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase aquosa.

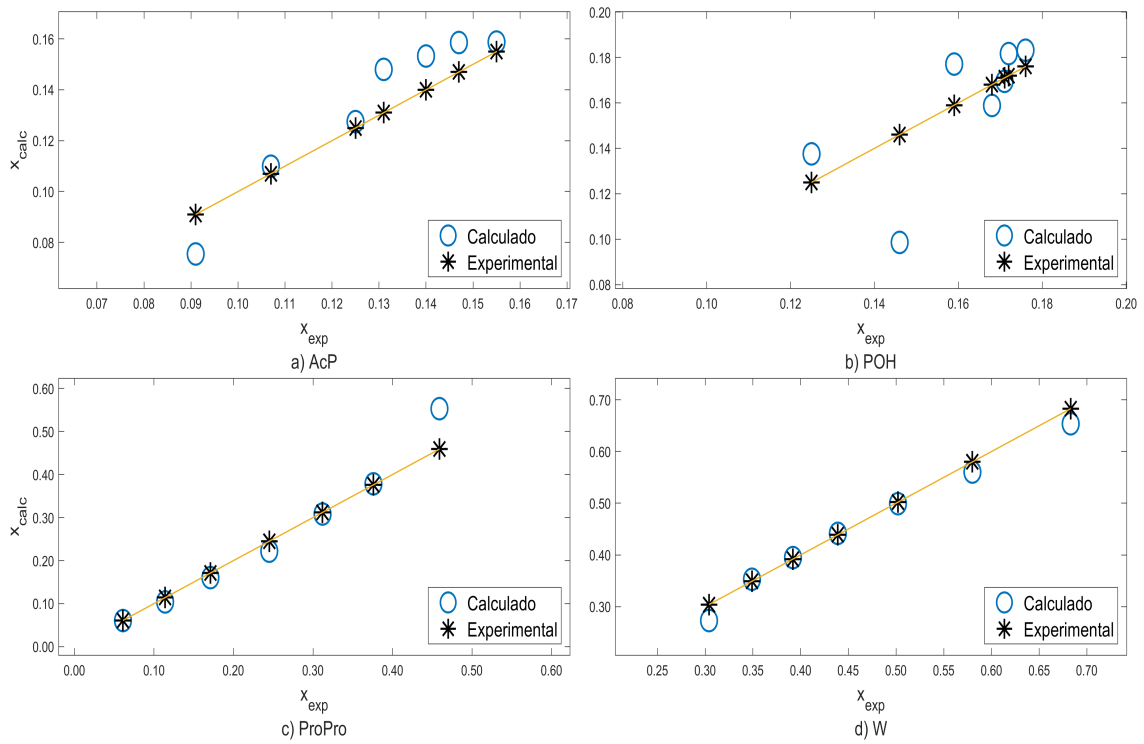


Figura 6.20: Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de 313.15K para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase orgânica.

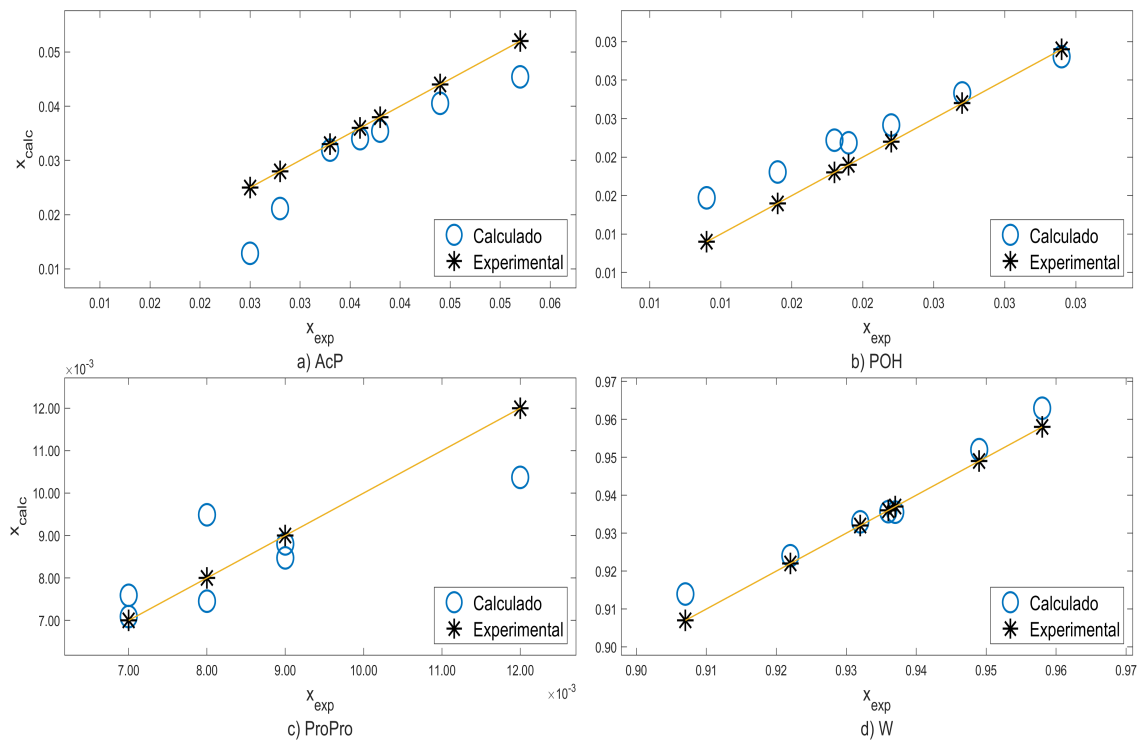


Figura 6.21: Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de 333.15K para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase aquosa.

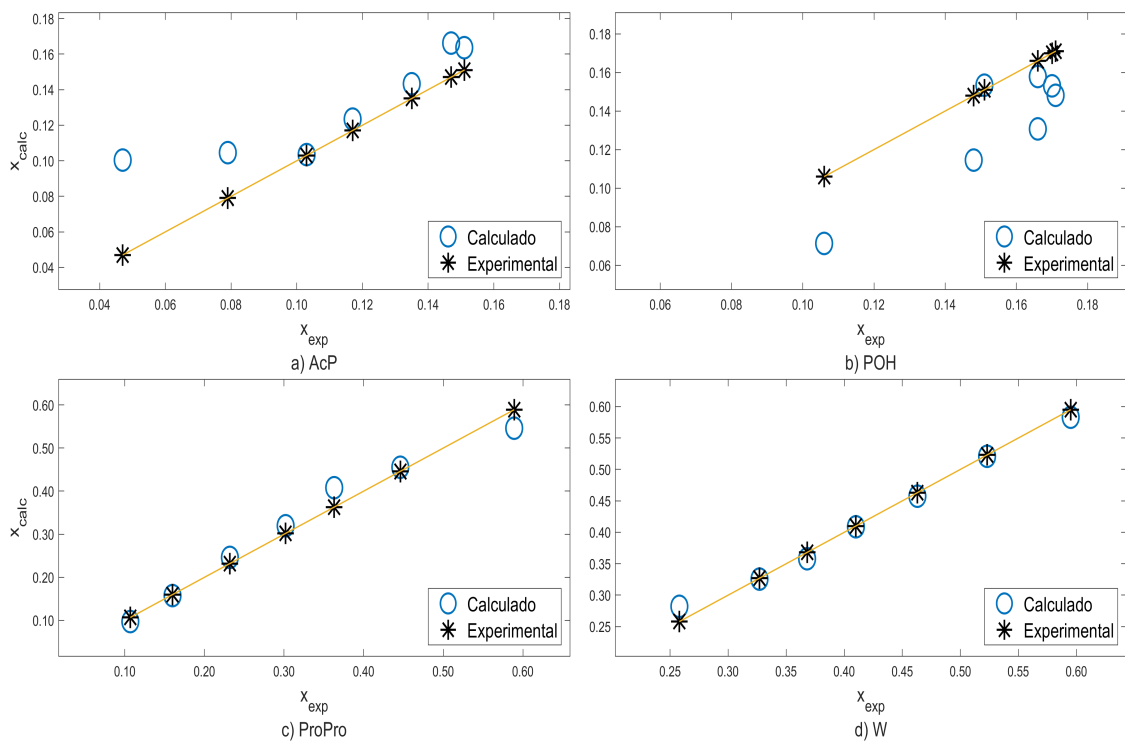


Figura 6.22: Gráfico de predição do calculado vs. experimental na temperatura de  $333.15K$  para AcP a), POH b), ProPro c) e W d) na fase orgânica.

---

# Referências Bibliográficas

---

- ALTMAN, E., KREIS, P., VAN GERVEN, T., STEFANIDIS, G. D., STANKIEWICZ, A., GÓRAK, A., 2010a, “Pilot plant synthesis of n-propyl propionate via reactive distillation with decanter separator for reactant recovery. Experimental model validation and simulation studies”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, n. 9, pp. 965–972. ISSN: 02552701. doi: 10.1016/j.cep.2010.04.008.
- ALTMAN, E., STEFANIDIS, G. D., VAN GERVEN, T., STANKIEWICZ, A. I., 2010b, “Process Intensification of Reactive Distillation for the Synthesis of n-Propyl Propionate: The Effects of Microwave Radiation on Molecular Separation and Esterification Reaction”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 21, pp. 10287–10296. doi: Doi10.1021/Ie100555h.
- BAXTER, R. J., HU, P., 2002, “Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred”, *Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 11, pp. 4379–4381. ISSN: 00219606. doi: 10.1063/1.1458938.
- BENYAHIA, B., LATIFI, M. A., FONTEIX, C., PLA, F., 2013, “Emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of a chain transfer agent. Part 2: Parameters estimability and confidence regions”, *Chemical Engineering Science*, v. 90, pp. 110–118. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2012.12.013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.013>>.
- BESSANT, J., CAFFYN, S., 1997, “High-involvement innovation through continuous improvement”, *International Journal of Technology Management*, v. 14, n. 1, pp. 7. ISSN: 0267-5730. doi: 10.1504/IJTM.1997.001705. Disponível em: <<http://www.inderscience.com/link.php?id=1705>>.
- BLAGOV, S., PARADA, S., BAILER, O., MORITZ, P., LAM, D., WEINAND, R., HASSE, H., 2006, “Influence of ion-exchange resin catalysts on side reactions of

- the esterification of n-Butanol with acetic acid”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 2, pp. 753–765. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2005.07.007.
- BONILLA-PETRICIOLET, A., SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G., 2010, “A comparative study of particle swarm optimization and its variants for phase stability and equilibrium calculations in multicomponent reactive and non-reactive systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 289, n. 2, pp. 110–121. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2009.11.008.
- BOX, G. E. P., 1957, “Evolutionary Operation: A Method for Increasing Industrial Productivity”, *Applied Statistics*, v. 6, n. 2 (jun), pp. 81. ISSN: 00359254. doi: 10.2307/2985505. Disponível em: <<https://www.jstor.org/stable/10.2307/2985505?origin=crossref>>.
- BUCHALY, C., KREIS, P., GÓRAK, A., 2007, “Hybrid separation processes- Combination of reactive distillation with membrane separation”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 46, n. 9 SPEC. ISS., pp. 790–799. ISSN: 02552701. doi: 10.1016/j.cep.2007.05.023.
- BUCHALY, C., KREIS, P., GÓRAK, A., 2012, “N-propyl propionate synthesis via catalytic distillation - Experimental investigation in pilot-scale”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 2, pp. 891–899. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie102225t.
- CONSTANTINO, D. S. M., PEREIRA, C. S. M., FARIA, R. P. V., LOUREIRO, J. M., RODRIGUES, A. E., 2015, “Simulated Moving Bed Reactor for Butyl Acrylate Synthesis: from Pilot to Industrial Scale”, *Elsevier B.V.*, v. 97 (nov), pp. 153–168. ISSN: 0255-2701. doi: 10.1016/j.cep.2015.08.003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.08.003>>.
- ČREPINŠEK, M., LIU, S.-H., MERNIK, M., 2013, “Exploration and exploitation in evolutionary algorithms”, *ACM Computing Surveys*, v. 45, n. 3 (jun), pp. 1–33. ISSN: 03600300. doi: 10.1145/2480741.2480752. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1145/2480741.2480752http://dl.acm.org/citation.cfm?doid=2480741.2480752>>.

- CRUZ-DÍAZ, M., BUCHALY, C., KREIS, P., PÉREZ-CISNEROS, E. S., LOBO-OEHMICHEN, R., GÓRAK, A., 2012, “Synthesis of n-propyl propionate in a pilot-plant reactive distillation column: Experimental study and simulation”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 39, pp. 118–128. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2012.01.004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.01.004>>.
- DAI, X., YE, Q., YU, H., SUO, X., LI, R., 2015, “Design and control of dividing-wall column for the synthesis of n-propyl propionate by reactive distillation”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 15, pp. 3919–3932. ISSN: 15205045. doi: 10.1021/acs.iecr.5b00147.
- DUARTE, C., BUCHALY, C., KREIS, P., LOUREIRO, J. M., 2006, “Esterification of propionic acid with n-propanol catalytic and non-catalytic kinetic study”, *INZYNIERIA CHEMICZNA I PROCESOWA*, v. 27, pp. 273–286.
- DUARTE, C. F. M., 2006, *Production of TAME and n-Propyl Propionate by Reactive Distillation*. Tese de Doutorado, Faculty of Engineering of the University of Porto.
- FAN, S. K. S., ZAHARA, E., 2007, “A hybrid simplex search and particle swarm optimization for unconstrained optimization”, *European Journal of Operational Research*, v. 181, n. 2, pp. 527–548. ISSN: 03772217. doi: 10.1016/j.ejor.2006.06.034.
- FAN, S. K. S., LIANG, Y. C., ZAHARA, E., 2004, “Hybrid simplex search and particle swarm optimization for the global optimization of multimodal functions”, *Engineering Optimization*, v. 36, n. 4, pp. 401–418. ISSN: 0305215X. doi: 10.1080/0305215041000168521.
- GANDI, G. K., SILVA, V. M. T. M., RODRIGUES, A. E., 2006, “Synthesis of 1,1-dimethoxyethane in a fixed bed adsorptive reactor”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 6, pp. 2032–2039. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie051096e.
- GUM, 2008, “Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement”, *International Organization for Standardization Geneva*

- ISBN*, v. 50, n. September, pp. 134. ISSN: 00099147. doi: 10.1373/clinchem.2003.030528. Disponível em: <<http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>>.
- HAIPOUR, S., SATYRO, M. A., 2011, “Uncertainty analysis applied to thermodynamic models and process design – 1. Pure components”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 307, n. 1 (aug), pp. 78–94. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2011.05.014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2011.05.014><http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037838121100255X>>.
- KELLER, T., MUENDGES, J., JANTHARASUK, A., GÓNZALEZ-RUGERIO, C. A., MORITZ, H., KREIS, P., GÓRAK, A., 2011, “Experimental model validation for n-propyl propionate synthesis in a reactive distillation column coupled with a liquid-liquid phase separator”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 20, pp. 4889–4900. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2011.06.056.
- KONIECZKA, P., NAMIEŚNIK, J., 2010, “Estimating uncertainty in analytical procedures based on chromatographic techniques”, *Journal of Chromatography A*, v. 1217, n. 6, pp. 882–891. ISSN: 00219673. doi: 10.1016/j.chroma.2009.03.078.
- LILJA, J., MURZIN, D. Y., SALMI, T., AUMO, J., MAÄKI-ARVELA, P., SUNDELL, M., 2002, “Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the taft equation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 182, n. 183, pp. 555–563. ISSN: 13811169. doi: 10.1016/S1381-1169(01)00495-2.
- LIU, Y., WANG, H., 2023, “Conceptual design and process construction of n-propyl propionate production by reactive distillation”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 174, n. November 2022. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2023.108245.
- LUNDQUIST, E., 1995. “Catalyzed Esterification Process”. .
- MARTINS, M. A. F., 2010, *Contribuições para a avaliação da incerteza de medição no regime estacionário*. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia.



- MATERA, S., SCHNEIDER, W. F., HEYDEN, A., SAVARA, A., 2019, “Progress in Accurate Chemical Kinetic Modeling, Simulations, and Parameter Estimation for Heterogeneous Catalysis”, *ACS Catalysis*, v. 9, n. 8, pp. 6624–6647. ISSN: 21555435. doi: 10.1021/acscatal.9b01234.
- MONEDEIRO, F., RAILEAN-PLUGARU, V., MONEDEIRO-MILANOWSKI, M., POMASTOWSKI, P., BUSZEWSKI, B., 2021, “Metabolic Profiling of VOCs Emitted by Bacteria Isolated from Pressure Ulcers and Treated with Different Concentrations of Bio-AgNPs”, *International Journal of Molecular Sciences*, v. 22, n. 9 (apr), pp. 4696. ISSN: 1422-0067. doi: 10.3390/ijms22094696. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1422-0067/22/9/4696>>.
- NOEL, M., JANNETT, T., 2004, “Simulation of a new hybrid particle swarm optimization algorithm”, *Thirty-Sixth Southeastern Symposium on System Theory, 2004. Proceedings of the*, pp. 150–153. ISSN: 0094-2898. doi: 10.1109/SSST.2004.1295638.
- NOGUEIRA, I. B. R., 2018, *Optimization and Control of TMB, SMB and SMBR units*. Tese de Doutorado, Faculty of Engineering of the University of Porto. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/10216/112770>>.
- NOGUEIRA, I. B., FARIA, R. P., REQUIÃO, R., KOIVISTO, H., MARTINS, M. A., RODRIGUES, A. E., LOUREIRO, J. M., RIBEIRO, A. M., 2018, “Chromatographic studies of n-Propyl Propionate: Adsorption equilibrium, modelling and uncertainties determination”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 0, pp. 1–12. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2018.09.020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.09.020>>.
- NOGUEIRA, I. B., FARIA, R. P., RODRIGUES, A. E., LOUREIRO, J. M., RIBEIRO, A. M., 2019a, “Chromatographic studies of n-Propyl Propionate, Part II: Synthesis in a fixed bed adsorptive reactor, modelling and uncertainties determination”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 128 (sep), pp. 164–173. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2019.06.010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.06.010>>

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135419302935?via%3Dihub](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135419302935?via%3Dihub)>.

NOGUEIRA, I. B., MARTINS, M. A., REQUIÃO, R., OLIVEIRA, A. R., VIENA, V., KOIVISTO, H., RODRIGUES, A. E., LOUREIRO, J. M., RIBEIRO, A. M., 2019b, “Optimization of a True Moving Bed unit and determination of its feasible operating region using a novel Sliding Particle Swarm Optimization”, *Computers and Industrial Engineering*, v. 135, n. December 2018, pp. 368–381. ISSN: 03608352. doi: 10.1016/j.cie.2019.06.020.

NOGUEIRA, I. B., VIENA, V., RODRIGUES, A. E., LOUREIRO, J. M., RIBEIRO, A. M., 2020, “Dynamics of a True Moving Bed Reactor: Synthesis of n-Propyl Propionate and an alternative optimization method”, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 148, n. January, pp. 107821. ISSN: 02552701. doi: 10.1016/j.cep.2020.107821. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107821>>.

PEREIRA, C. S. M., SILVA, V. M. T. M., RODRIGUES, A. E., 2009, “Fixed Bed Adsorptive Reactor for Ethyl Lactate Synthesis: Experiments, Modelling, and Simulation”, *Separation Science and Technology*, v. 44, n. 12 (aug), pp. 2721–2749. ISSN: 0149-6395. doi: 10.1080/01496390903135865. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496390903135865>>.

PRUDENTE, A. N. ., SANTANA, D. D., PONTES, K. V., LOUREIRO, J. M., RIBEIRO, A. M., NOGUEIRA, I. B. R., 2019, “Parameter estimation of a liquid-liquid equilibrium for the quaternary system n-propanol, propanoic acid, propyl propionate and water through the exploration and exploitation technique.” In: *Congress on Numerical Methods in Engineering*, 2019 ed., Universidade do Minho, pp. 1097–1107, Guimarães. ISBN: 9789895449606.

REBELLO, C. M., MARTINS, M. A. F., LOUREIRO, J. M., RODRIGUES, A. E., RIBEIRO, A. M., NOGUEIRA, I. B. R., 2021, “From an Optimal Point to an Optimal Region: A Novel Methodology for Optimization of Multimodal Constrained Problems and a Novel Constrained Sliding Particle Swarm Optimization Strategy”, *Mathematics*, v. 9, n. 15 (jul), pp. 1808. ISSN: 2227-7390. doi:

10.3390/math9151808. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2227-7390/9/15/1808>>.

REVELL, L. E., WILLIAMSON, B. E., 2013, “Why are some reactions slower at higher temperatures?” *Journal of Chemical Education*, v. 90, n. 8, pp. 1024–1027. ISSN: 00219584. doi: 10.1021/ed400086w.

SAMAROV, A., TOIKKA, M., TROFIMOVA, M., TOIKKA, A., 2016, “Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system propionic acid + n-propanol + n-propyl propionate + water at 293.15, 313.15 and 333.15 K”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 425, pp. 183–187. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/j.fluid.2016.05.033.

SANTANA, D. D., 2014, *Interpretação da região de abrangência na estimação de parâmetros*. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia.

SANTANA, V. V., MARTINS, M. A., RODRIGUES, A. E., LOUREIRO, J. M., RIBEIRO, A. M., NOGUEIRA, I. B., 2020, “Transient analysis of true/simulated moving bed reactors: A case study on the synthesis of n-Propyl propionate”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 137. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2020.106820.

SANTOS, R., REBELLO, C., PRUDENTE, A., RIBEIRO, A. M., RODRIGUES, A. E., LOUREIRO, J. M., PONTES, K. V., NOGUEIRA, I. B., 2022, “A Complete Heterogeneous Model for the Production of n-Propyl Propionate Using a Simulated Moving Bed Reactor”, *Separations*, v. 9, n. 2, pp. 1–18. ISSN: 22978739. doi: 10.3390/separations9020043.

SANTOS, R. V., PRUDENTE, A. N., RIBEIRO, A. M., RODRIGUES, A. E., LOUREIRO, J. M., MARTINS, M. A., PONTES, K. V., NOGUEIRA, I. B., 2021, “Global Approach for Simulated Moving Bed Model Identification: Design of Experiments, Uncertainty Evaluation, and Optimization Strategy Assessment”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 21, pp. 7904–7916. ISSN: 15205045. doi: 10.1021/acs.iecr.1c01276.

SCHWAAB, M., BISCAIA, E. C., MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., 2008, “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Che-*

- mical Engineering Science*, v. 63, n. 6, pp. 1542–1552. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2007.11.024.
- SILVA, V. M., RODRIGUES, A. E., 2002, “Dynamics of a fixed-bed adsorptive reactor for synthesis of diethylacetal”, *AIChE Journal*, v. 48, n. 3, pp. 625–634. ISSN: 00011541. doi: 10.1002/aic.690480319.
- SINGH, M. K., BANERJEE, T., KHANNA, A., 2005, “Genetic algorithm to estimate interaction parameters of multicomponent systems for liquid–liquid equilibria”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, n. 8 (jul), pp. 1712–1719. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2005.02.020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135405000414>>.
- SØRENSEN, J. M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., 1979, “Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part I: Retrieval”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 2, n. 4, pp. 297–309. ISSN: 03783812. doi: 10.1016/0378-3812(79)80015-1.
- SPENDLEY, W., HEXT, G. R., HIMSWORTH, F. R., 1962, “Sequential Application of Simplex Designs in Optimisation and Evolutionary Operation”, *Technometrics*, v. 4, n. 4 (nov), pp. 441–461. ISSN: 0040-1706. doi: 10.1080/00401706.1962.10490033. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00401706.1962.10490033>>.
- TESSER, R., CASALE, L., VERDE, D., DI SERIO, M., SANTACESARIA, E., 2009, “Kinetics of free fatty acids esterification: Batch and loop reactor modeling”, *Chemical Engineering Journal*, v. 154, n. 1-3 (nov), pp. 25–33. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.ccej.2009.03.010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709001855>>.
- TOIKKA, M., PODRYADOVA, K., KUDRYASHOVA, A., 2021, “Liquid-liquid equilibria, solubility and critical states in the system propionic acid – 1-propanol – n-propyl propionate – water at 303.15 K”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 152 (jan), pp. 106265. ISSN: 00219614. doi: 10.1016/j.jct.2020.106265. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106265https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021961420305279>>.

- TOLAZZI, N., STEFFANI, E., BARBOSA-COUTINHO, E., SEVERO JÚNIOR, J. B., PINTO, J. C., SCHWAAB, M., 2018, “Adsorption equilibrium models: Computation of confidence regions of parameter estimates”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 138, pp. 144–157. ISSN: 02638762. doi: 10.1016/j.cherd.2018.08.027. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.08.027>>.
- WITTIG, R., LOHMANN, J., GMEHLING, J., 2003, “Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 1 (jan), pp. 183–188. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie020506l. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie020506l>>.
- XU, H., HAN, L., CAO, P., GUO, M., HAN, J., YU, D., TALALAY, P., 2014, “Low-molecular-weight, fatty-acid esters as potential low-temperature drilling fluids for ice coring”, *Annals of Glaciology*, v. 55, n. 68 (jul), pp. 39–43. ISSN: 0260-3055. doi: 10.3189/2014AoG68A003. Disponível em: <[https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0260305500258795/type/journal\\_{\\_}article](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0260305500258795/type/journal_{_}article)>.