

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Marcelo Segala Xavier

**PROPOSTA E ANÁLISE DE DIFERENTES METODOLOGIAS PARA
ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS POR MEIO DO AJUSTE DE
PERFIS DINÂMICOS DE CONCENTRAÇÃO**

Belo Horizonte

2023

Marcelo Segala Xavier

**PROPOSTA E ANÁLISE DE DIFERENTES METODOLOGIAS PARA
ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS POR MEIO DO AJUSTE DE
PERFIS DINÂMICOS DE CONCENTRAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Simulação e Otimização de Processos.

Orientador: D.Sc. Esly Ferreira da Costa Junior.

Belo Horizonte

2023

X3p

Xavier, Marcelo Segala.

Proposta e análise de diferentes metodologias para estimação de parâmetros cinéticos por meio do ajuste de perfis dinâmicos de concentração [recurso eletrônico] / Marcelo Segala Xavier. - 2023.

1 recurso online (73 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Esly Ferreira da Costa Junior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 72-73.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Análise de sensibilidade - Teses. 3. Cinética química - Teses. 4. Estimativa de parâmetro - Teses. 5. Integração numérica - Teses. 6. Otimização - Teses. 7. Resíduos - Teses. I. Costa Junior, Esly Ferreira da. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"PROPOSTA E ANÁLISE DE DIFERENTES METODOLOGIAS PARA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS POR MEIO DO AJUSTE DE PERFIS DINÂMICOS DE CONCENTRAÇÃO"

Marcelo Segala Xavier

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

301ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10 DE FEVEREIRO DE 2023 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Andrea Oliveira Souza da Costa, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 10/02/2023, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Esly Ferreira da Costa Junior, Professor do Magistério Superior**, em 10/02/2023, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Cotting, Subcoordenador(a)**, em 10/02/2023, às 13:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2045173** e o código CRC **3EE6A18E**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), bem como ao colegiado e à secretaria, pelo suporte oferecido, especialmente durante a pandemia de COVID-19.

Agradeço especialmente ao professor Esly Ferreira da Costa Junior por ter aceitado o convite para orientar este trabalho, por ter me recebido de forma muito receptiva desde a minha entrada na pós-graduação e pelo excelente trabalho desempenhado enquanto professor e orientador.

Agradeço ao professor Julio César Balarini pelas boas recomendações.

Agradeço aos professores do PPGEQ com quem tive a oportunidade de ser aluno.

Agradeço à CAPES pelo suporte à produção científica por meio de bolsa de mestrado, a qual fui beneficiário durante o curso.

RESUMO

Objetivo: a estimação de parâmetros cinéticos é uma etapa essencial no projeto de reatores, permitindo a previsão do rendimento da reação ao longo do tempo e a identificação de condições ótimas de operação. Este trabalho apresenta uma comparação de três metodologias de estimação de parâmetros diferentes usando um estudo de caso: o processo Henkel. **Métodos:** a primeira metodologia é baseada na regressão linear múltipla. A segunda e a terceira são baseadas na regressão não linear resolvida com o emprego de otimização, sendo que a função objetivo do problema de otimização proposto utiliza em um caso a taxa de reação e no outro, as concentrações, respectivamente. **Resultados:** os melhores valores para os parâmetros estimados, considerando a significância estatística e a consistência física, são aqueles obtidos usando a regressão não linear e as concentrações como variável preditora. Os resultados não mostraram nenhum viés, embora alguns dos parâmetros tiveram um intervalo de confiança muitas vezes o seu valor médio. **Conclusões:** a solução analítica de um problema linearizado não alcança o mínimo global, portanto o seu uso não é preconizado. O uso de variáveis pré-processadas em um problema de otimização, neste caso a taxa de reação, não é recomendado devido ao maior acúmulo de erros se comparado aos erros derivados da integração numérica.

Palavras-chave: análise de resíduos, análise de sensibilidade, cinética química, estimação de parâmetros, integração numérica, otimização

ABSTRACT

Purpose: The estimation of kinetic parameters is an essential step in the design of reactors, allowing the temporal prediction of the reaction yield and the identification of optimal operating conditions. This manuscript presents a comparison of three different methodologies for parameter estimation using a case study: the Henkel process. **Methods:** The first methodology is based on multiple linear regression. The second and third are based on nonlinear regression solved by employing optimization and the objective function of the proposed optimization problem uses reaction rates and concentration values, respectively. **Results:** The best values of the estimated parameters, considering both physical consistency and statistical significance, are those obtained using nonlinear regression using the experimental values of concentration. The results did not show any bias, although some of the parameters had large confidence intervals. **Conclusions:** The analytical solution of a linearized nonlinear problem does not achieve global minima, therefore it is discouraged to use. The use of preprocessed variables in the optimization problem, in this case, the reaction rate, is not recommended due to larger error accumulation compared to errors from numerical integration.

Keywords: chemical kinetics, numerical integration, optimization, parameter estimation, residual analysis, sensibility analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de gráfico de dispersão.	17
Figura 2 – Representação gráfica do modelo linear.	17
Figura 3 – Representações de reações com ordens diferentes.	24
Figura 4 – Padrões de gráficos de resíduos.	29
Figura 5 – Dados experimentais dos ensaios em que se variou a temperatura.	37
Figura 6 – Dados experimentais do ensaio 2.	40
Figura 7 – Estratégia para ajuste dos dados do componente intermediário R.	41
Figura 8 – Resumo do algoritmo para regressão das curvas do componente intermediário R.	41
Figura 9 – Exemplo de curvas polinomiais e exponenciais obtidas no algoritmo de obtenção das estimativas iniciais.	43
Figura 10 – Exemplo de aplicação da primeira metodologia de restrição do algoritmo de otimização.	44
Figura 11 – Resumo do algoritmo de regressão do componente intermediário R.	46
Figura 12 – Resumo do algoritmo da metodologia 3.	50
Figura 13 – Regressões para os dados do reagente A do ensaio 1.	52
Figura 14 – Resultado não viável obtido pela metodologia 1-1 para o ensaio de número 6.	53
Figura 15 – Resultado viável obtido pela metodologia 2-1 para o ensaio de número 6.	54
Figura 16 – Resultado da regressão utilizando metodologia 2-1 para o ensaio 10.	54
Figura 17 – Resultado da regressão utilizando metodologia 2-2 para o ensaio 10.	55
Figura 18 – Resultados obtidos utilizando a metodologia 2-2 para os ensaios variando a pressão de gás carbônico.	56
Figura 20 – Resultados obtidos utilizando a metodologia 2-2 para os ensaios variando a temperatura.	57
Figura 19 – Resultados obtidos utilizando a metodologia 2-2 para os ensaios variando a quantidade de catalisador.	57
Figura 21 – Redução molar em função da fração molar de reagente A (a) e de intermediário R (b).	58
Figura 22 – Simulação do processo com base nos parâmetros estimados. Ensaios em que se variou (a) a pressão de dióxido de carbono, (b) a temperatura e (c) a quantidade de	

catalisador. M1, M2 e M3 referem-se às metodologias 1, 2 e 3, respectivamente. Os asteriscos representam os pontos experimentais.	62
Figura 23 – Análise de sensibilidade. (a) Metodologia 1. (b) Metodologia 2. (c) Metodologia 3. Nos gráficos com dois eixos verticais, a ordenada à esquerda representa as linhas cheias e a ordenada à direita representa as linhas pontilhadas.	64
Figura 24 – Gráficos de z em função da variável independente, tempo. (a) Metodologia 1. (b) Metodologia 2. (c) Metodologia 3.	65
Figura 25 – Funções de distribuição normal ajustadas. A linha pontilhada representa os resíduos calculados com os parâmetros obtidos pela metodologia 1. A linha tracejada, analogamente, representa a metodologia 2. E, por fim, a linha cheia representa a metodologia 3.	66
Figura 26 – Gráficos de paridade. (a) Metodologia 1. (b) Metodologia 2. (c) Metodologia 3.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento dos experimentos	34
Tabela 2 – Massas molares	37
Tabela 3 – Lista de parâmetros.....	47
Tabela 4 – Resultados.....	59
Tabela 5 – Parâmetros de ajuste da distribuição normal	65
Tabela 6 – Comparativo geral	68

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVO.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 REGRESSÃO LINEAR.....	16
3.2 REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA.....	19
3.3 REGRESSÃO NÃO LINEAR.....	21
3.4 OTIMIZAÇÃO.....	22
3.5 ANÁLISE DE DADOS CINÉTICOS.....	23
3.6 CÁLCULO DAS TAXAS DE REAÇÃO.....	25
3.7 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS ESTIMADOS.....	26
3.7.1 Análise de sensibilidade.....	27
3.7.2 Intervalo de confiança dos parâmetros estimados.....	27
3.7.3 Análise dos resíduos.....	28
3.8 TRABALHOS SOBRE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS OU DE TRANSPORTE.....	30
3.9 ESTUDO DE CASO: PROCESSO HENKEL.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 CÁLCULO DAS TAXAS DE REAÇÃO.....	36
4.2 ESTIMAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS.....	47
4.2.1 Adequação dos Parâmetros Cinéticos.....	47
4.2.2 Metodologias de Estimação de Parâmetros.....	47
4.2.2.1 Metodologia 1 – Estimação por Regressão Linear Múltipla.....	47
4.2.2.2 Metodologia 2 – Otimização da função objetivo a partir das taxas de reação.....	48
4.2.2.3 Metodologia 3 – Otimização da função objetivo a partir das concentrações.....	49
4.2.3 Avaliação dos resultados.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1 CÁLCULO DAS TAXAS DE REAÇÃO.....	52
5.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS.....	58
5.2.1 Resultados preliminares e ajustes.....	58

5.2.2 Avaliação dos resultados e análises comparativas	59
5.2.3 Avaliação da sensibilidade dos parâmetros	63
5.2.4 Avaliação dos resíduos	65
5.2.5 Comparação geral	68
6 CONCLUSÃO.....	70
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1 INTRODUÇÃO

A estimação de parâmetros é um processo inerente ao estudo de funções, portanto é imprescindível introduzir o escopo teórico do qual este trabalho deriva. Primeiramente, define-se como função matemática uma expressão, ou lei, que estabelece uma relação entre duas ou mais variáveis distintas. Estas variáveis podem ser classificadas como dependentes ou independentes, sendo que as variáveis dependentes são afetadas por mudanças nas variáveis independentes, enquanto o contrário não ocorre. Outra denominação comum para as variáveis é variável de resposta (dependente) e variáveis preditoras (independentes). A correlação entre variáveis dependentes e independentes é especificada por valores constantes denominados parâmetros, os quais compõem, conjuntamente às variáveis, uma função matemática.

Nas várias esferas da ciência, as funções matemáticas são amplamente utilizadas para descrever eventos: fenômenos, processos, propriedades, etc. Isso somente é possível quando a relação entre as variáveis, ponderadas por seus parâmetros, indicam uma correlação estreita com o fenômeno real. Em outras palavras, a função e seus parâmetros devem refletir, em algum nível, o que a observação real indica. Neste contexto, pode-se considerar que existem duas condições a serem cumpridas no intuito de descrever eventos usando uma função matemática: (1) se a relação entre as variáveis é adequada e (2) se os valores dos parâmetros são adequados.

Sobre a relação entre as variáveis, denomina-se modelo a forma matemática que rege as variáveis e os parâmetros. A escolha de um modelo não é restrita, qualquer modelo tem potencial para descrever um determinado evento, porém alguns poderão prever melhor os eventos em comparação com outros.

Já em relação aos valores dos parâmetros, eles são essenciais para a descrição de um evento por meio de um modelo e, portanto, espera-se que eles assumam os melhores valores possíveis, no sentido de que melhor significa produzir uma descrição que reflète o evento com maior exatidão. A questão central dos parâmetros é a busca por estes valores, também chamados de valores ótimos, e ela se dá por um processo chamado ajuste de função, ou ajuste de curva, que é quando dados de um evento são empregados para gerar uma função com o intuito de representá-los. Para modelos mais simples, não é difícil determinar os valores ótimos para os parâmetros, porém, a depender da complexidade do modelo, os valores ótimos exigem uma abordagem não trivial.

Em resumo, tanto o modelo quanto os valores dos parâmetros vão interferir no resultado da representação de um evento por uma função.

Na prática, pode-se interpretar que o ajuste de curvas é equivalente à estimação de parâmetros e vice-versa, pois ambos estão intimamente ligados à determinação de valores para os parâmetros de modelos matemáticos. Outro ponto a ser considerado é que, na estimação de parâmetros, ocorre a inversão de funções entre parâmetros e variáveis, porque neste contexto os parâmetros funcionam como variáveis e os dados coletados de um determinado evento são considerados valores constantes. Isso acontece porque os dados funcionam como balizadores no cálculo dos valores dos parâmetros da função efetivamente.

Quanto ao processo de estimação de parâmetros, existe uma ampla quantidade de meios de se conduzir este processo e a sua escolha dependerá do modelo escolhido, mais especificamente, dependerá dos parâmetros a serem estimados. No geral, existem dois grandes grupos de modelos: os lineares e os não lineares. Em síntese, os modelos lineares pressupõem que a relação entre os parâmetros e a variável dependente é linear, diferentemente dos modelos não lineares, que podem compor, por exemplo, relações logarítmicas, exponenciais, potências, entre outras, com a variável dependente.

Tendo em vista a definição e a finalidade da estimação de parâmetros até aqui explicitadas, cabe introduzir a sua importância no âmbito da cinética química. Na engenharia das reações químicas, o uso de modelos matemáticos tem o propósito de representar quantitativamente o comportamento temporal das reações e isso acontece através da estimação dos parâmetros destes modelos. Neste contexto, os modelos são formados por relações entre variáveis de processo, como concentração de componentes, temperatura e pressão, além dos parâmetros cinéticos. A representação quantitativa de um processo reacional é desejável por muitos motivos, sobretudo porque: (1) possibilita prever o rendimento do processo, bem como o consumo de reagentes e energia consumida ou gerada, (2) permite a integração dos dados reacionais ao projeto de reatores, (3) é imprescindível o entendimento de como se dá o processo para que ele seja otimizado, isto é, para que se possa determinar as melhores condições de operação.

Considerando os aspectos mencionados, este estudo apresenta uma comparação entre três metodologias de estimação de parâmetros cinéticos através de um estudo de caso: a produção de ácido tereftálico, um importante reagente na indústria de polímeros (Tomás *et al.*, 2013), por meio do processo Henkel. Para tanto, são apresentados os fundamentos para a escolha dessas metodologias, bem como os critérios de avaliação dos resultados obtidos.

As metodologias abordadas são:

Metodologia 1: regressão linear múltipla.

Metodologia 2: regressão não linear realizada por meio de otimização de uma função objetivo baseada nas taxas de reação.

Metodologia 3: regressão não linear realizada por meio de otimização de uma função objetivo baseada nas concentrações dos componentes.

Objetivamente, esta pesquisa busca demonstrar, através de uma abordagem prática, as diferenças existentes entre essas metodologias com rigor estatístico. Pode-se considerar, portanto, que se trata de uma investigação sobre o uso da otimização como ferramenta no processo de interpretação matemática dos dados cinéticos.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Buscar uma compreensão mais abrangente sobre o uso de diferentes metodologias de estimação de parâmetros cinéticos por meio de um estudo de caso, sobretudo quanto ao método de regressão e quanto ao tipo de preditor.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a metodologia mais representativa, considerando o conjunto de dados do estudo de caso escolhido;
- Ressaltar vantagens e desvantagens do uso de diferentes metodologias de regressão evidenciadas nos resultados obtidos pela aplicação prática no estudo de caso;
- Ressaltar vantagens e desvantagens do uso de diferentes tipos de preditores no processo e que são evidenciadas nos resultados obtidos pela aplicação prática no estudo de caso;
- Avaliar criticamente a possibilidade de extensão das conclusões obtidas neste estudo de caso para problemas similares.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão apresentados os fundamentos do tratamento de dados explorados neste trabalho: regressão linear (seção 3.1), regressão linear múltipla (seção 3.2) e regressão não linear (seção 3.3). Um tópico é dedicado à otimização como meio de resolução iterativa de regressões não lineares (seção 3.4). Adiante, é apresentada a ligação entre o tratamento de dados e a cinética química: a análise de dados cinéticos (seção 3.5) e a estimação das velocidades de reação (seção 3.6). Há também uma seção para os métodos de validação estatística dos parâmetros cinéticos estimados (seção 3.7). Uma breve revisão de trabalhos sobre estimação de parâmetros ou que realizaram a estimação de parâmetros (seção 3.8). Por fim, a apresentação do estudo de caso: os modelos de lei de velocidade, as condições de condução do experimento e os dados cinéticos (seção 3.9).

3.1 REGRESSÃO LINEAR

Regressão é o estudo da dependência entre variáveis e a sua análise constitui parte central para muitos projetos de pesquisa. Uma das metodologias de regressão mais importantes é a regressão linear. Pode-se dizer que é a mais comumente usada e praticamente todos os outros métodos de regressão se baseiam na compreensão de como ela funciona (Weisberg, 2005).

O intuito de todo tipo de regressão é condensar dados na forma mais simples e útil possível. Um passo inicial comum para atingir este propósito é construir gráficos com os dados coletados. No caso em que existe uma única variável independente sendo relacionada à variável dependente, é comum usar o gráfico de dispersão (Weisberg, 2005). Um exemplo de gráfico de dispersão é mostrado na figura 1.

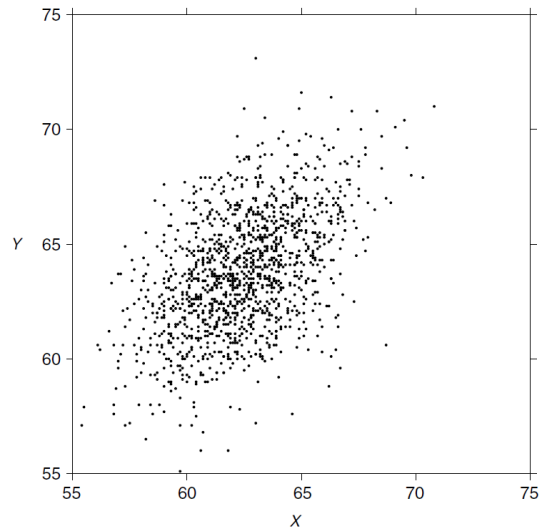


Figura 1 – Exemplo de gráfico de dispersão.
Fonte: Weisberg, 2005.

No gráfico de dispersão da figura 1, a variável de resposta, Y , é relacionada à variável preditora, X . O interesse central é entender como a distribuição de valores Y muda conforme X . Um aspecto importante desta distribuição é a função média, ou valor esperado, que é um modelo matemático escrito em função de X . Outra característica de uma distribuição a partir de um dado preditor é a função de variância, que representa um intervalo de valores com que um conjunto de dados está disperso em relação à média (Weisberg, 2005).

O modelo de regressão linear simples consiste em uma reta e é formado por duas funções, uma que relaciona o valor esperado, \hat{y} , e outra que relaciona a variância, Var :

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x \quad (1)$$

$$Var = \hat{\sigma}^2 \quad (2)$$

Para explicar o modelo linear, um exemplo de modelo linear é mostrado na figura 2.

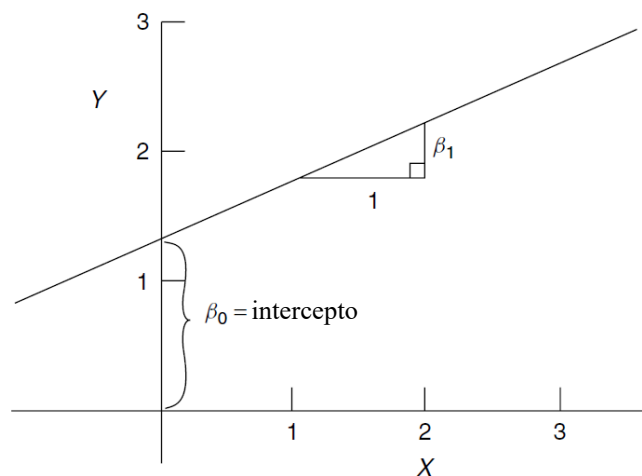


Figura 2 – Representação gráfica do modelo linear.
Fonte: Weisberg, 2005 (Adaptado).

Na equação (1), o valor esperado \hat{y} é relacionado a um preditor $X = x$. Os termos $\hat{\beta}$ são os parâmetros do modelo, sendo $\hat{\beta}_0$ o intercepto, que representa o valor da função \hat{y} quando $x = 0$, e $\hat{\beta}_1$, a inclinação da reta, conforme mostrado na figura 2.

Já a equação (2), o termo $\hat{\sigma}^2$ na maioria dos casos é um valor positivo não nulo. Isso significa que pelo menos algum dado observado não coincide com o valor esperado. Essa diferença entre os dados observados e seu respectivo valor esperado é denominado resíduo, \hat{e} , único para cada ponto, conforme a equação (3).

$$\hat{e}_i = y_i - \hat{y}_i \quad (3)$$

Em que y_i é o valor observado para um dado ponto i .

Tão importante quanto entender a distribuição de Y conforme X , é entender a distribuição de \hat{e} conforme X . O resíduo é uma variável naturalmente aleatória e para este tipo de variável não existe um valor específico, mas a probabilidade de cada um dos valores que ela pode assumir. No caso das variáveis contínuas, a distribuição normal, ou gaussiana, é um dos modelos de função de distribuição mais comuns (Snell *et al.*, 1995).

Quando duas variáveis são correlacionadas, existem duas suposições importantes sobre os resíduos. A primeira é que não deve haver correlação entre a variável preditora e o resíduo. Portanto, um gráfico de \hat{e} em função de x resultaria em um gráfico aleatório, devido à natureza aleatória esperada do resíduo. A segunda suposição é que os resíduos são independentes (Weisberg, 2005).

Efetivamente, os valores dos parâmetros $\hat{\beta}$ e os resíduos \hat{e} são desconhecidos e precisam ser calculados. Assim, para realizar o cálculo, normalmente emprega-se o método dos mínimos quadrados, também referido na literatura por OLS (*Ordinary Least Squares*), no qual os valores dos parâmetros devem ser escolhidos a fim de minimizar uma função composta pelo somatório dos quadrados dos resíduos, SSE , indicada na equação (4) (Edgar *et al.*, 2001; Snell *et al.*, 1995; Weisberg, 2005).

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4)$$

Ao substituir a equação (1) na equação (4):

$$SSE = \sum_{i=1}^n [y_i - (\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_i)]^2 \quad (5)$$

A minimização de uma função linear, que é o caso da equação (5), tem solução analítica (Edgar *et al.*, 2001; Snell *et al.*, 1995). Considerando um modelo linear para \hat{y} com p parâmetros, a equação (4) é diferenciada em relação a cada parâmetro, gerando p equações

diferenciais. Ao igualar cada uma das equações a zero, a resolução do sistema de equações lineares fornece a solução ótima, correspondente ao menor valor possível para a função. Esse procedimento é comumente escrito na forma de álgebra matricial: os p parâmetros formam um vetor $\hat{\beta}$; os valores da variável de resposta, y , formam o vetor \mathbf{Y} ; e a matriz \mathbf{x} , chamada matriz de design, é construída com a derivada primeira do modelo, $f(x)$, em relação a cada parâmetro e para cada observação experimental, conforme mostra a equação (6).

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} \partial f(x_1)/\partial \beta_0 & \partial f(x_1)/\partial \beta_1 \\ \partial f(x_2)/\partial \beta_0 & \partial f(x_2)/\partial \beta_1 \\ \partial f(x_3)/\partial \beta_0 & \partial f(x_3)/\partial \beta_1 \\ \vdots & \vdots \\ \partial f(x_n)/\partial \beta_0 & \partial f(x_n)/\partial \beta_1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

A solução analítica da minimização do somatório dos resíduos cujo modelo é linear é dada por meio de álgebra matricial da seguinte forma:

$$\hat{\beta} = (\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{-1} \mathbf{x}^T \mathbf{Y} \quad (7)$$

Para o caso da equação (5), a matriz \mathbf{x} e o vetor \mathbf{Y} , sendo o sobrescrito T o símbolo para matriz transposta, teriam o seguinte formato:

$$\mathbf{x}^T = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & \cdots & x_n \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ 1 & x_3 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & x_n \end{bmatrix} \quad \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}$$

Em termos práticos, a equação (7) é um sistema de equações lineares, o qual pode ser resolvido a partir de eliminação gaussiana (Atkinson, 1978; Camahan *et al.*, 1969).

Por fim, o cálculo da função variância, Var , equação (2). O termo $\hat{\sigma}^2$ é definido pela média dos quadrados dos resíduos, que é a razão entre SSE e o grau de liberdade, v , definido pela diferença entre o número de dados observados, n , e o número de parâmetros a serem estimados, p :

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{SSE}{n - p} = \frac{SSE}{v} \quad (8)$$

A raiz quadrada da variância é denominada desvio padrão da regressão.

3.2 REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

A regressão linear múltipla é uma forma de generalizar o modelo de regressão linear de tal forma que seja possível correlacionar uma variável de resposta com mais de um

preditor (Weisberg, 2005). De forma geral, a equação (9) representa um modelo no qual existem p preditores lineares.

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \hat{\beta}_3 x_3 + \cdots + \hat{\beta}_p x_p \quad (9)$$

Os preditores são considerados lineares quando não existe dependência de algum parâmetro nas derivadas da função em relação aos parâmetros.

Mais uma vez, a estimação dos parâmetros pode ser feita pelo método dos mínimos quadrados (equação (7)), exceto que, devido ao aumento do número de preditores, a matriz \mathbf{x} , equação (6), agora contém dados de todos os preditores. Desta forma, a matriz \mathbf{x} toma-se a forma geral indicada na equação (10).

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} \partial f(x_1)/\partial \beta_0 & \partial f(x_1)/\partial \beta_1 & \partial f(x_1)/\partial \beta_2 & \cdots & \partial f(x_1)/\partial \beta_p \\ \partial f(x_2)/\partial \beta_0 & \partial f(x_2)/\partial \beta_1 & \partial f(x_2)/\partial \beta_2 & \cdots & \partial f(x_2)/\partial \beta_p \\ \partial f(x_3)/\partial \beta_0 & \partial f(x_3)/\partial \beta_1 & \partial f(x_3)/\partial \beta_2 & \cdots & \partial f(x_3)/\partial \beta_p \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \partial f(x_n)/\partial \beta_0 & \partial f(x_n)/\partial \beta_1 & \partial f(x_n)/\partial \beta_2 & \cdots & \partial f(x_n)/\partial \beta_p \end{bmatrix} \quad (10)$$

O modelo de regressão linear múltipla permite que as variáveis preditoras possam ser transformadas de alguma forma tal que forneça uma aproximação razoável (Weisberg, 2005). Por exemplo, um preditor elevado a uma potência pode ser transformado em logaritmo a fim de imitar uma relação direta entre o parâmetro e a variável de resposta, como, por exemplo:

$$y = x^\beta \rightarrow \underbrace{\ln y}_Y = \beta \underbrace{\ln x}_X$$

Com esta mudança, o parâmetro pode ser estimado pela mesma técnica utilizada para uma função linear simples. Tal mudança fundamenta a regressão exponencial.

Outro modelo de regressão notável é quando a variável de resposta é relacionada a potências diferentes de uma mesma variável preditora, ou seja, um modelo polinomial. Por exemplo:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3$$

Da mesma forma, a regressão linear múltipla é uma estratégia que possibilita calcular os parâmetros de um polinômio ao estabelecer que cada potência da variável preditora, x , seja um preditor diferente, logo: $x_1 = x$; $x_2 = x^2$; $x_3 = x^3$. Este modelo chama-se regressão polinomial.

3.3 REGRESSÃO NÃO LINEAR

O uso de modelos não lineares tende a ser indicado em duas circunstâncias: (1) quando o conhecimento teórico prevê comportamento não linear ou (2) quando o comportamento não linear é muito aparente. Mesmo que a aproximação linear funcione bem, um modelo não linear ainda pode ser usado para conservar uma interpretação mais autêntica dos parâmetros (Seber & Wild, 2003).

Um modelo não linear é aquele cujos parâmetros não possuem uma relação linear com a variável de resposta. Para este tipo de modelo, o método dos mínimos quadrados ainda pode ser aplicado, ou seja, a equação (4) pode ser utilizada. Apesar disso, a minimização da função *SSE* nem sempre possui solução analítica, sendo muitas vezes necessário empregar algum método iterativo. A função *SSE* de um problema não linear é referido na literatura por NLS (*Nonlinear Least Square*) (Seber & Wild, 2003).

Em comparação à regressão linear, embora seja, em alguns casos, possível transformar um problema não linear em um problema linear, a minimização da função *SSE* com o problema transformado resultará em uma solução diferente daquela que seria alcançada se o problema original fosse resolvido. Isto significa que, ao transformar um problema não linear, muda-se a função a ser minimizada e, com isso, encontra-se uma solução que não é ótima para o problema original.

Existem vários métodos de regressão não linear, sendo muitos deles variações do método dos mínimos quadrados (Seber & Wild, 2003). Pode-se citar o método da máxima verossimilhança, ou MLE (*Maximum-Likelihood Estimation*), o qual se baseia na maximização da função de verossimilhança, L , indicada na equação (11).

$$L(\boldsymbol{\theta}|y) = \prod_{i=1}^n f(y_i|\boldsymbol{\theta}) \quad (11)$$

O termo $L(\boldsymbol{\theta}|y)$ refere-se à função de verossimilhança para um conjunto de dados y em função do vetor de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$. Já o termo $f(y|\boldsymbol{\theta})$ é a função densidade de probabilidade. Os parâmetros são convenientemente chamados pelo símbolo θ para indicar a regressão não linear, em oposição ao símbolo β para regressão linear.

No contexto do método da máxima verossimilhança, deve-se saber antecipadamente o tipo de distribuição que os resíduos, $\hat{\epsilon}$, possuem. Considerando que os resíduos são independentes entre si e variância constante, a função $f(y|\boldsymbol{\theta})$ da equação (11) passa a ser

dependente da variância, ou seja, $f(y|\boldsymbol{\theta}, \hat{\sigma}^2)$. Nesta situação, se os resíduos possuírem uma distribuição normal, N , por exemplo, a função densidade é:

$$N = f(y_i|\boldsymbol{\theta}, \hat{\sigma}^2) = \frac{1}{\hat{\sigma}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{\hat{\sigma}}\right)^2\right) \quad (12)$$

Pode-se citar também o método GLS (*Generalized Least Squares*), também referenciado como WLS (*Weighted Least Squares*), sendo este uma variação do método OLS (Seber & Wild, 2003). A função (4) pode ser escrita na forma matricial em termos do vetor de resíduo da seguinte forma:

$$SSE = \mathbf{e}^T \mathbf{e} \quad (13)$$

Em que \mathbf{e} é o vetor de resíduos e o sobrescrito T simboliza o vetor transposto. A novidade que o método GLS traz é que a função a ser minimizada é:

$$SSE = \mathbf{e}^T \mathbf{V}^{-1} \mathbf{e} \quad (14)$$

Sendo \mathbf{V} uma matriz positiva definida.

Em outra perspectiva, o método OLS é um caso particular em que \mathbf{V} é uma matriz identidade. A inclusão da matriz \mathbf{V} , indicada na equação (14), permite que cada um dos resíduos sejam contabilizados de forma diferenciada, isto é, cada resíduo calculado é submetido a uma fator de peso que aumenta ou diminui o seu efeito na função SSE (Seber & Wild, 2003).

3.4 OTIMIZAÇÃO

Precisamente, em um contexto de projetos de engenharia, a maior parte das escolhas estão sujeitas ao resultado de equações matemáticas que relacionam as variáveis de um processo. Determinar as melhores condições favoráveis para maximizar ou minimizar um determinado fator, ou critério de desempenho, a partir de equações matemáticas é denominado otimização. Em outras palavras, otimização pode ser compreendida como processo de localização de extremos, mínimos ou máximos, de uma função. Este processo de dá a partir de uma função matemática e o seu critério de desempenho, o que constitui um problema de otimização (Edgar *et al.*, 2001).

No que tange ao processo de regressão, especialmente quando o modelo matemático é não linear, a otimização funciona como uma ferramenta iterativa capaz de localizar o extremo da função do modelo sem que seja necessária a solução analítica das derivadas. Quando a regressão é feita utilizando o método dos mínimos quadrados, a função a ser minimizada é a soma dos quadrados dos resíduos, SSE . Em um problema de otimização, esta função denomina-

se função objetivo (Edgar *et al.*, 2001; Seber & Wild, 2003). Tomando como exemplo a regressão de dados, um modelo não linear nos parâmetros e que não possui derivada analítica em relação aos parâmetros tal que $\hat{y} = f(x_i, \boldsymbol{\theta})$, tem-se:

$$\text{Função objetivo} = SSE = \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i, \boldsymbol{\theta})]^2 \quad (15)$$

Em que $\boldsymbol{\theta}$ é o vetor de parâmetros do modelo.

O critério de desempenho, neste caso, é reduzir o valor de SSE a um valor mínimo e, quanto mais próximo de zero, mais representativo espera-se que o ajuste seja. Além disso, um problema de otimização pode apresentar restrições, que delimitam o espaço em que a solução ótima se encontra (Edgar *et al.*, 2001; Seber & Wild, 2003).

Havendo uma função objetivo e um critério de desempenho, o problema de otimização está definido e basta a aplicação de um algoritmo de minimização. Nesse sentido, os métodos determinísticos para a otimização se fundamentam na busca por valores dos parâmetros mediante um processo iterativo que depende de três estruturas: uma estimativa inicial para os parâmetros; a direção de busca; e o tamanho do passo. Em outras palavras, a otimização manipula os valores dos parâmetros a serem estimados na direção em que ocorre uma redução sequencial do valor da função minimizada. Uma variedade de métodos é apresentada na literatura (Edgar *et al.*, 2001) e a principal diferença entre eles é se utilizam a matriz Hessiana (matriz de derivadas segunda), gradientes ou apenas avaliam o valor da função objetivo. É importante destacar que a avaliação da matriz Hessiana e dos gradientes aumentam a taxa de convergência, porém, para funções em que essas propriedades variam pouco, o custo computacional tende a aumentar a cada iteração. Isto significa que dada a complexidade de um problema, alguns algoritmos funcionam melhor ou mais rápido que outros, podendo ou não encontrar soluções melhores (Edgar *et al.*, 2001).

3.5 ANÁLISE DE DADOS CINÉTICOS

Fogler (2010) apresenta diversos métodos para a análise dos dados experimentais de reator batelada e para o cálculo dos parâmetros cinéticos: (1) método diferencial; (2) método integral; e (3) regressão não linear. O que todos os métodos têm em comum é que todos dependem da escolha prévia de um modelo. As diferenças são tratadas a seguir.

O método diferencial consiste em determinar a ordem de reação a partir da dependência entre velocidades de reação e concentração do reagente. Este método implica o uso de um procedimento complementar para estimar as velocidades de reação que, circunstancialmente, vai resultar em erros no resultado final (Fogler, 2010). Estes métodos são abordados na seção 3.6.

Em relação ao método integral, como o próprio nome sugere, é a integração da lei de velocidade, uma derivada da concentração em relação ao tempo. Quando esta derivada não possui solução analítica, além da resolução numérica, alguns artifícios podem ser utilizados para determinar a ordem de reação (Fogler, 2010). Para exemplificar, uma reação com um único reagente A e lei de velocidade $dC_A/dt = kC_A^\alpha$, em que C_A representa a concentração de um componente A , k é a velocidade específica de reação e α é a ordem de reação. Tanto k quanto α são parâmetros cinéticos. A análise das tendências dos gráficos pode fornecer indícios da ordem de reação, conforme é mostrado na figura 3.

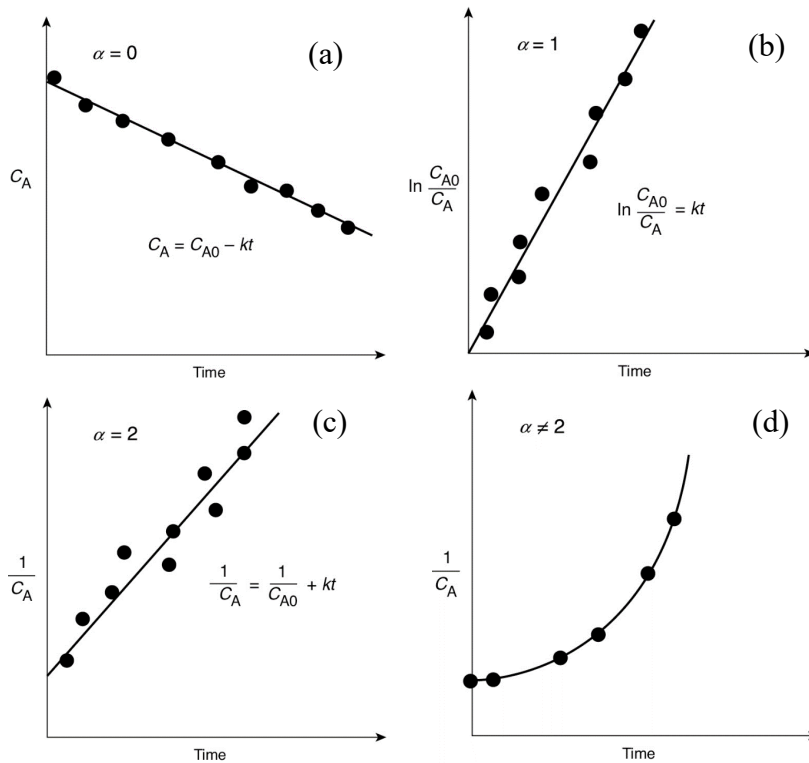


Figura 3 – Representações de reações com ordens diferentes.
Fonte: Fogler, 2010.

Na figura 3, a depender da ordem de reação, α , os dados exibem uma tendência característica. Quando a ordem é nula, a velocidade de reação independe da concentração e, portanto, os dados do gráfico da figura 3a possuem uma tendência linear. Quando o gráfico de logaritmo da razão entre concentração inicial e concentração em função do tempo produz uma tendência linear dos dados (figura 3b), significa que a reação é de primeira ordem. Para os casos

em que a reação é de segunda ordem, a confirmação é observada com a verificação de tendência linear quando o gráfico do inverso da concentração em função do tempo é construído (figura 3c). Por fim, a figura 3d mostra um caso em que não se verifica tendência linear num gráfico do inverso da concentração em função do tempo e isso demonstra que os dados não se encaixam num modelo de segunda ordem. Napoleão et al. (2018) faz esse tipo de análise, evidenciando a relação entre a curva gerada e a ordem de reação mais adequada para representar dados cinéticos. Nos casos em que se confirma uma relação entre a suposição e o gráfico gerado, torne-se mais fácil a determinação dos parâmetros cinéticos, que é o objetivo primário, contudo, este método é pouco útil para sistemas reacionais mais complexos.

Alguns métodos, como o citado anteriormente, podem ser muito específicos para o caso em que são empregados, o que explica por que são limitados a modelos mais simples. Isso ocorre porque eles apenas fornecem estimativas representativas desde que as premissas do modelo escolhido sejam matematicamente viáveis do ponto de vista prático e que o modelo seja relativamente aderente aos dados. Por exemplo, o método integral torna-se inviável se o modelo não possuir integral analítica.

Por fim, a regressão não linear para analisar dados cinéticos permite a estimação de parâmetros de modelos não lineares e pode também ser empregada na discriminação entre diferentes modelos, além de fornecer a melhor estimativa dos valores dos parâmetros (Fogler, 2010).

3.6 CÁLCULO DAS TAXAS DE REAÇÃO

Outro fator relevante no processo de análise de dados cinéticos é a forma como os dados são apresentados. Para os dados originados de ensaio em reator batelada, a sua forma bruta é de concentração por tempo. Esta forma, no entanto, não favorece a estimação de parâmetros por regressão não linear, porque os modelos geralmente são definidos por leis de velocidade, as quais estabelecem a taxa de reação, ou seja, o modelo normalmente representa a derivada da concentração, e não a concentração. Desta forma, pode ser necessário calcular as velocidades de reação para cada um dos pontos experimentais.

Fogler (2010) sugere algumas metodologias para estimar as derivadas da concentração: (1) diferenciação gráfica de áreas iguais; (2) diferenciação de uma função obtida por ajuste polinomial; e (3) diferenças finitas. Verifica-se que a aproximação das derivadas por algum

destes métodos acarreta, em algum nível, o aumento de erros numéricos: no caso do método gráfico, o coeficiente angular médio é estimado pela variação dos eixos, avaliada de dois a dois pontos, portanto, o seu uso é mais indicado para dados que são passíveis de diferenciação (Fogler, 2010). Já em relação ao ajuste polinomial: se a ordem do polinômio para ajuste dos dados for muito pequena, o ajuste não vai integrar todas as nuances presentes nos dados. Por outro lado, se a ordem do polinômio for muito grande, haverá muitos picos e vales, produzindo erros significativos (Fogler, 2010; Snell *et al.*, 1995). Por fim, a diferenciação numérica por diferenças finitas depende de pontos igualmente espaçados no eixo temporal e possui erro numérico proporcional ao espaçamento temporal. Isso significa que é possível reduzir o erro ao considerar um espaçamento temporal menor, porém, em situações reais, quando se tem uma tabela de valores pronta, isso não é possível (Camahan *et al.*, 1969).

Uma alternativa ao uso das taxas de reação seria o uso das concentrações dos componentes, a variável diretamente medida. Este caminho, entretanto, exige a integração da lei de velocidade e um novo problema surge, uma vez que leis de velocidade não lineares nos parâmetros podem não ter uma solução analítica, o que novamente requer uma solução numérica.

Apesar de ambos os caminhos discutidos, diferenciação ou integração, requererem uma solução numérica, a diferenciação é, na melhor das hipóteses, menos acurada que a integração (Camahan *et al.*, 1969; Fogler, 2010).

3.7 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS ESTIMADOS

Além de estimar parâmetros, é igualmente importante avaliar a qualidade dos resultados. No âmbito da engenharia das reações químicas, existem vários estudos sobre ou que aplicam a análise de sensibilidade e a análise dos resíduos (Alcázar & Ancheyta, 2007; Félix *et al.*, 2019; Sámano *et al.*, 2020; Silveira *et al.*, 2017; Tirado & Ancheyta, 2019). As perspectivas produzidas pelas análises da sensibilidade, dos resíduos e dos intervalos de confiança dos parâmetros são detalhadas a seguir.

3.7.1 Análise de sensibilidade

Entende-se por análise de sensibilidade a observância do efeito que uma perturbação nos valores dos parâmetros estimados provoca na função objetivo com o intuito de verificar se todos os parâmetros compõem um mínimo global e não um mínimo local (Alcázar & Ancheyta, 2007).

Sámano et al. (2020) demonstram como a análise de sensibilidade integrada a metodologia de otimização não linear garante a estimação adequada dos parâmetros cinéticos e garante a convergência para o mínimo global da função objetivo. Isso é possível avaliando-se a função objetivo ao perturbar isoladamente o valor de cada parâmetro, usualmente entre $\pm 20\%$ do seu valor ótimo. O gráfico do valor da função objetivo em função do percentual de perturbação de cada parâmetro indicará se todos os parâmetros convergem no mínimo global.

3.7.2 Intervalo de confiança dos parâmetros estimados

Um outro aspecto importante da estimação de parâmetros é a confiabilidade com que seus valores foram determinados. Uma metodologia comum e simples para variáveis com distribuição normal é o intervalo de confiança assintótico, apresentada a seguir, de acordo com Snell et al. (1995) e a exemplo de Silveira et al. (2017).

Os limites de um intervalo de confiança são calculados com base no (1) valor médio (valor estimado) do parâmetro, (2) o erro padrão, (3) uma função de distribuição e (4) um índice de confiança (Snell *et al.*, 1995). Destes, o valor esperado já foi estimado por regressão, bem como a variância desta regressão, os demais elementos são detalhados a seguir.

Começando pelo erro padrão, primeiramente, calcula-se a matriz de covariância dos parâmetros, \mathbf{C} , conforme equação (16).

$$\mathbf{C} = \hat{\sigma}^2 (\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{-1} \quad (16)$$

Em que \mathbf{x} é a matriz com as derivadas parciais da função objetivo $f(x) = SSE$ em relação a cada um dos parâmetros calculados: $\mathbf{x}_{ij} = \partial f(x_i) / \partial \theta_j$, conforme equação (10). O termo $\hat{\sigma}^2$ é calculado pela equação (8).

O erro padrão de cada um dos parâmetros, $sp(\theta_j)$, é a raiz quadrada dos termos da diagonal principal de \mathbf{C} , como indicado na equação (17).

$$sp(\theta_j) = \sqrt{C_{jj}} \quad (17)$$

Em relação à função de distribuição, o tipo de distribuição depende dos dados em análise. No caso de análise de uma população ou quando a variância desta população é conhecida, a distribuição normal é o modelo de distribuição mais indicado para representar os resíduos. Por outro lado, quando a análise é de uma amostra insuficientemente grande para aproximar usando uma distribuição normal, o modelo de distribuição t de Student é recomendado, uma vez que este modelo leva em conta as incertezas associadas às pequenas amostras (Snell *et al.*, 1995). O modelo de distribuição t de Student, T , é apresentado na equação (18).

$$T = f(y|v) = \frac{\Gamma\left(\frac{v+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{v}{2}\right)} \frac{1}{\sqrt{v\pi}} \frac{1}{\left(1 + \frac{y^2}{v}\right)^{\frac{v+1}{2}}} \quad (18)$$

Em que v é o grau de liberdade e Γ é a função gama.

A aplicação da função de distribuição para determinação de intervalos de confiança ocorre de outra forma. No caso da equação (18), ela representa a probabilidade de observação de um certo valor de y na distribuição t de Student. Quando o interesse está em identificar uma probabilidade correspondente a um intervalo de valores, deve-se integrar a função de densidade, esta função é chamada função distribuição acumulada. Contudo, quando, além de identificar uma probabilidade, ela está associada a um intervalo de y desconhecido, é conveniente usar uma outra variação da equação (18), em que a variável de entrada é o índice de confiança. Neste caso, utiliza-se a função inversa da distribuição acumulada, t_{inv} , e a partir do índice de confiança, calcula-se os valores de y (Snell *et al.*, 1995).

Por fim, os intervalos de confiança são definidos conforme a equação (19).

$$\theta_j - sp(\theta_j)t_{inv} < \theta_j < \theta_j + sp(\theta_j)t_{inv} \quad (19)$$

3.7.3 Análise dos resíduos

Como já mencionado, o ajuste de modelos matemáticos requer que os resíduos sejam variáveis independentes e aleatórias com média nula e variância constante. Para todo ajuste, é sempre necessário considerar que essas suposições podem não estar corretas e assim realizar análises para examinar se o modelo é adequado (Snell *et al.*, 1995).

A avaliação dos resíduos ajuda a (1) verificar se as suposições de que os resíduos são seguem aproximadamente uma distribuição normal e com variância constante, e (2) para determinar se termos adicionais no modelo poderiam ser incorporados (Snell *et al.*, 1995).

Em relação a distribuição normal dos resíduos, é possível verificar por diversos métodos. As formas mais simples consistem em relacionar os resíduos \hat{e} (1) em uma sequência temporal, (2) com os valores estimados \hat{y} , (3) com a variável independente x . Estes gráficos podem apresentar padrões específicos que indicam alguma particularidade (Snell *et al.*, 1995).

Na figura 4 são mostrados quatro tipos de padrão comuns nos gráficos de resíduos, seja qual forma a variável escolhida para relacionar os resíduos.

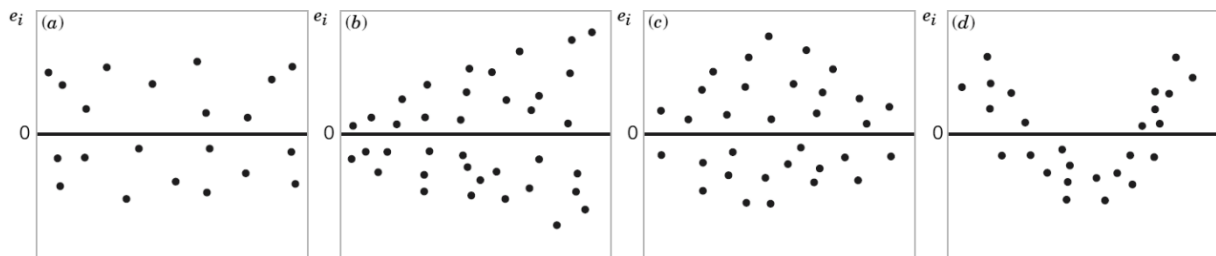


Figura 4 – Padrões de gráficos de resíduos.

Fonte: Snell *et al.*, 1995.

O padrão indicado em figura 4a representa uma situação ideal, em que os resíduos estão distribuídos de forma totalmente aleatória. No caso da figura 4b e c, o padrão sugere que a variância não é constante. Já na figura 4d, mostra que o modelo utilizado é inadequado (Snell *et al.*, 1995).

Outra forma de se verificar se os resíduos seguem uma distribuição normal é construindo um gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Para construir este gráfico, deve-se ordenar os resíduos do menor para o maior e calcular o seu valor normalizado, z , também conhecido como escore z ou escore padrão, como indicado na equação (20) (Snell *et al.*, 1995).

$$z_i = \frac{\hat{e}_i}{\sqrt{\hat{\sigma}^2}} \quad (20)$$

Em que \hat{e} é o resíduo, $\hat{\sigma}^2$ é a variância e i é um subscrito que percorre o número de medidas.

Se os resíduos seguirem uma distribuição normal, aproximadamente 95% dos resíduos normalizados devem estar no intervalo entre -2 e $+2$, do contrário, isso pode indicar a presença de *outlier*, isto é, uma observação incomum comparada ao restante dos dados (Snell *et al.*, 1995).

Outra metodologia utilizada para avaliação dos resíduos é por meio dos resíduos studentizados, em referência ao modelo de distribuição t de Student, que é definido segundo equação (21) (Snell *et al.*, 1995).

$$z_i = \frac{\hat{e}_i}{\sqrt{\hat{\sigma}^2(1 - h_{ii})}} \quad (21)$$

Nesta definição, h_{ii} refere-se aos termos da diagonal principal da matriz de projeção, $\mathbf{H} = \mathbf{x}(\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{-1} \mathbf{x}^T$, sendo \mathbf{x} a matriz de design, equação (10).

Em relação à incorporação de termos adicionais ao modelo, pode-se verificar essa possibilidade construindo gráficos dos resíduos em função de variáveis que não estão presentes no modelo e que são potenciais candidatas para inclusão. A presença de padrões nesses gráficos indicam que o modelo pode ser melhorado com a inclusão desta variável candidata (Snell *et al.*, 1995).

3.8 TRABALHOS SOBRE ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS OU DE TRANSPORTE

Nesta seção, são apresentados resumos de trabalhos publicados que realizaram a estimação de parâmetros. Muitos destes estudos podem abordar tópicos que vão além do escopo de estimação de parâmetros, como, por exemplo, a discriminação de modelos de reação, porém, o interesse desta seção de revisão é destacar o uso das ferramentas de regressão, otimização e análise estatística para validação dos parâmetros estimados.

Long & Gevert (2003) trouxeram a estimação de parâmetros cinéticos e análise estatística para a reação de hidrodesmetalização do vanadil etioporfirina com intuito de validar o modelo cinético adotado pelos autores. Duas funções objetivo foram consideradas: (1) o método dos mínimos quadrados não linear (NLS) e (2) o método via MLE. A resolução dos problemas de otimização envolvendo estas duas funções objetivo foi realizada por meio de otimização multiresposta. A avaliação dos resultados foi fundamentada na observância do desvio padrão dos parâmetros, do intervalo de confiança (95%), da matriz de correlação por aproximação linear. Os autores consideram que, com base nas análises estatísticas, os resultados levantam dúvidas em alguns aspectos, como tendências não aleatórias no gráfico de resíduos.

Ccopa *et al.* (2006) avaliaram as metodologias de otimização para estimação de parâmetros aplicadas ao processo de fermentação de etanol em diferentes temperaturas. O processo abordado possui modelagem com equações não lineares e a sua função objetivo está

sujeita a restrições. Pretendeu-se estimar 11 parâmetros. A função objetivo utilizada foi baseada no método dos mínimos quadrados não linear (NLS) e formada pela soma dos resíduos de cada uma das espécies químicas normalizadas em relação ao valor máximo obtido ao longo do experimento. Os métodos de otimização utilizados são (1) algoritmo Quasi-Newton e (2) algoritmo genético de codificação real. A comparação dos métodos de otimização considerou o desvio padrão dos parâmetros, em percentual do valor médio, e o coeficiente de determinação. Os autores sustentam que ambos os métodos resultaram em desvios aceitáveis para o tipo de processo abordado.

Li *et al.* (2014) investigaram a cinética da oxidação do para-xileno em ácido tereftálico com uso de catalisadores em fase líquida homogênea. Neste estudo, foi realizada a estimação das constantes de velocidade de reação para 6 reações simultâneas. O modelo deriva de um sistema de equações diferenciais composto pelas leis de velocidade de cada reação e resulta em um problema não linear. A regressão não linear foi conduzida por meio da resolução de um problema de otimização em que foi empregado o método dos mínimos quadrados não linear (NLS) para formular a função objetivo. A avaliação dos parâmetros foi feita por meio da comparação entre os gráficos gerados, os dados experimentais e dados da literatura.

Campos *et al.* (2017) apresentaram um estudo sobre a modelagem de um sistema de dessalinização. Os autores realizaram a estimação de 4 parâmetros de transferência de calor para um modelo não linear resultante de um sistema de equações. O processo de estimação se deu por meio da regressão não linear via otimização. A função objetivo proposta foi baseada no método dos mínimos quadrados não linear, exceto que os resíduos foram normalizados com base no valor da variável dependente experimentalmente medida. A validação do modelo foi fundamentada na avaliação do erro absoluto entre a produção de destilado predita e medida experimentalmente. Ainda, foi realizada a análise de sensibilidade da quantidade de destilado produzida em função das variáveis de entrada e parâmetros de projeto.

Nogueira & Pontes (2017) apresentaram a estimação de parâmetros de um processo de polimerização cujo modelo possui 29 parâmetros e é não linear. Neste trabalho, os autores realizaram a regressão não linear por meio de otimização restrita. A formulação da função objetivo se baseou na metodologia GLS, a qual os resíduos foram normalizados e multiplicados por um fator relacionado à incerteza associada ao valor medido. A minimização se deu pelo método SQP (*Successive Quadratic Programming*). O processo de estimação foi realizado em três etapas: as duas primeiras consistiram em estimativas parciais envolvendo os parâmetros cinéticos, os parâmetros de transporte e as propriedades do polímero produzido. A terceira etapa

utiliza os resultados obtidos nas duas primeiras como estimativas iniciais para finalmente estimar todos os parâmetros ao mesmo tempo. O meio de validação utilizado foi a comparação entre os valores medidos e os valores estimados.

Silveira *et al.* (2017) trouxeram um estudo sobre a estimação de parâmetros de transporte para o processo de extração de óleo essencial. Os autores propuseram diferentes modelos de correlação para o coeficiente de difusão do óleo, os quais são dependentes da concentração, que aplicados a modelagem do processo resultam em modelos não lineares. A função objetivo foi baseada no método dos mínimos quadrados não linear (NLS). O algoritmo de otimização aplicado foi o método Simplex. A comparação dos modelos de correlação teve como base o valor da função objetivo, sendo o menor valor considerado o melhor resultado. Metodologias de validação estatística foram utilizadas: cálculo do desvio padrão dos parâmetros, intervalo de confiança dos parâmetros (95%), teste de significância (valor T e valor P).

Tirado & Ancheyta (2019) realizaram a estimação de parâmetros cinéticos para o processo de hidrodessulfurização de óleos vegetais. O modelo utilizado deriva de um sistema de equações diferenciais e é acoplado à função objetivo. Foi utilizado o método dos mínimos quadrados não linear (NLS) para definir a função objetivo. É um problema de otimização não linear restrito. O algoritmo de minimização utilizado foi o método de Levenberg-Marquardt e as estimativas iniciais foram obtidas por meio do método de Monte Carlo. Para a avaliação dos resultados, os autores propuseram a análise de sensibilidade dos parâmetros, a análise dos resíduos, a análise dos critérios AIC e BIC, a análise do gráfico de paridade e a análise do coeficiente de determinação a partir da regressão linear dos dados no gráfico de paridade.

Leite *et al.* (2021) compararam diferentes metodologias de estimação de parâmetros para a reação de desnaturação de *whey protein*. Os autores propuseram comparar 4 metodologias: (1) regressão linear em duas etapas, (2) regressão não linear por meio do método dos mínimos quadrados não linear (NLS), (3) linearização em uma etapa via minimização do coeficiente de determinação para problemas não lineares, e, por fim, (4) o método GLS. Para este último, foram propostas duas funções de peso diferentes. O modelo de lei de velocidade é originalmente não linear, mas passível de linearização. A avaliação dos resultados foi baseada na comparação da média percentual absoluta dos erros, na avaliação dos gráficos de concentração e na análise de resíduos.

Zhang *et al.* (2021) apresentaram uma análise cinética da reação de viscorredução de óleo pesado. Para isso, foi realizada a estimação de parâmetros de um modelo não linear

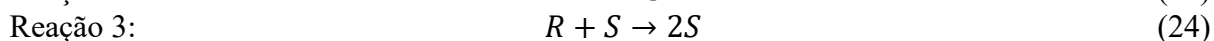
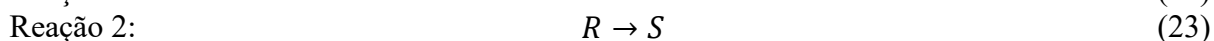
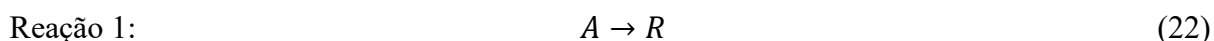
resultante da integração numérica de 5 equações diferenciais com 5 constantes de velocidade de reação a serem estimadas. A função objetivo foi baseada no método dos mínimos quadrados não linear (NLS). A avaliação dos resultados foi feita a partir da comparação dos gráficos gerados e foi realizada a análise de sensibilidade dos parâmetros estimados.

Vicente *et al.* (2022) apresentaram um estudo comparativo de estimação de parâmetros para a reação de conversão de metanol em hidrocarboneto com dados cinéticos obtidos em condições de reação diferentes. Foram propostos cinco modelos para o processo e todos são não lineares com 18 a 20 parâmetros a serem estimados. A função objetivo foi baseada no método GLS, contendo um fator de peso. Para a comparação dos modelos, os autores utilizaram o teste de Fisher. O processo de otimização foi realizado em três passos: inicialmente, utilizou-se um conjunto de dados experimentais obtidos em temperatura constante com o intuito de se calcular as constantes para a temperatura de referência. O segundo passo foi determinar as energias de ativação usando os dados experimentais obtidos em temperaturas variadas. Por fim, o terceiro passo foi recalculer todos os parâmetros cinéticos usando ambos os conjuntos de dados experimentais para cada uma das condições de reação.

Em síntese, observa-se que a regressão não linear (NLS) tem sido a metodologia principal envolvida na estimação de parâmetros, apesar de que a regressão linear possa participar de forma marginal. O que as referências aqui apresentadas divergem é na contabilização dos resíduos: alguns trabalhos optaram por normalizar seus resíduos, outros optaram por contabilizar o módulo dos resíduos, entre outras estratégias. Em relação à avaliação dos resultados, a principal ferramenta utilizada é o gráfico de resíduos, presente em todos os trabalhos. Alguns trabalhos foram além, com a determinação dos intervalos de confiança e outros testes de significância. É também importante ressaltar que o valor da função objetivo foi considerado um importante critério na comparação dos resultados na maior parte desses trabalhos.

3.9 ESTUDO DE CASO: PROCESSO HENKEL

O processo Henkel consiste em três reações principais, sendo duas em série e a terceira em paralelo, conforme mostrado nas equações a seguir:



O processo se inicia com o desproporcionamento do reagente benzoato de potássio (componente A), representado pela equação (22), que forma um produto intermediário (componente R). Esse intermediário é definido por um grupo de substâncias que são isômeros entre si, assim, o processo segue com uma segunda reação de isomerização para formar o tereftalato de potássio (componente S), representada pela equação (23). Por fim, a terceira reação, equação (24), é uma autocatálise provocada pelo tereftalato de potássio (S) (Ogata & Nakajima, 1964, 1965; Revankar & Doraiswamy, 1987).

Revankar & Doraiswamy (1987) publicaram dados cinéticos de vários ensaios do processo Henkel em batelada, além de realizar a estimação dos parâmetros cinéticos para as leis de velocidades mostradas a seguir:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (25)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R - k_3 C_R C_S \quad (26)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R + k_3 C_R C_S \quad (27)$$

Sendo C a concentração do componente subscrito. Os termos k referem-se às velocidades específicas de reação: 1 – reação de desproporcionamento; 2 – reação de isomerização; e 3 – reação autocatalítica.

Os dados experimentais utilizados neste trabalho foram extraídos de Revankar & Doraiswamy (1987), em que foram publicados os resultados de ensaios em reator batelada do processo Henkel variando-se a pressão de gás carbônico do interior do reator, a temperatura de operação e a quantidade de catalisador. As quantidades de cada parâmetro operacional de cada ensaio são indicadas na tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento dos experimentos

Ensaio	Pressão de gás carbônico [kg/cm ²]	Temperatura [°C]	Quantidade de catalisador [% m/m]
1	1	410	5
2	3,75	410	5
3	6,5	410	5
4	9,2	410	5
5	11	390	5
6	11	410	5
7	11	420	5
8	11	430	5
9	11	410	1
10	11	410	3
11	11	410	7
12	11	410	9

Fonte: Revankar & Doraiswamy, 1987.

As quantidades percentuais de catalisador registradas na tabela 1 são em relação à massa de reagente inicial.

O modelo cinético proposto por Revankar & Doraiswamy (1987) contabiliza os efeitos de temperatura na constante de velocidade específica de reação, k , de acordo com a equação de Arrhenius, como indicado na equação (28).

$$k(T) = k_0 e^{-E/RT} \quad (28)$$

Em que k_0 é o fator de frequência, E , a energia de ativação, R , a constante universal dos gases, e T , a temperatura.

Quanto aos efeitos de pressão de gás carbônico, P_{CO_2} , e quantidade de catalisador, cat , os autores sugerem a seguinte relação:

$$k(P_{CO_2}, cat) = k_0 (P_{CO_2})^a (cat)^b \quad (29)$$

O termo k_0 desta equação é uma constante análoga ao termo k_0 na equação de Arrhenius, os termos a e b são constantes relacionadas aos efeitos da pressão de gás carbônico e à quantidade de catalisador respectivamente. Já é sabido que esses parâmetros operacionais afetam apenas as reações 1 e 2 (equações (22) e (23)).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção é dividida em duas partes. A primeira é reservada à estratégia adotada para se calcular as taxas de reação a partir dos dados experimentais de concentração ao longo do tempo. Já a segunda parte contém a explicação das metodologias de estimação de parâmetros propostas, em que, dentre elas, duas dependem das taxas de reação.

Sobre o cálculo das taxas de reação (seção 4.1), o item estabelece as estratégias de cálculo para cada um dos componentes e os objetivos pretendidos.

Em relação à estimação de parâmetros cinéticos (seção 4.2), inicialmente é apresentada uma adequação necessária ao modelo (seção 4.2.1) e apresentação dos parâmetros cinéticos envolvidos. Posteriormente, as metodologias de estimação de parâmetros são detalhadamente explicadas (seção 4.2.2), e, por fim, são explicitadas as técnicas de análise dos resultados (seção 4.2.3).

Os procedimentos iterativos citados nesta seção foram realizados por meio do programa MATLAB ver. R2021b.

4.1 CÁLCULO DAS TAXAS DE REAÇÃO

Em função da utilização das taxas de reação nas metodologias 1 e 2 de estimação dos parâmetros cinéticos, houve a necessidade de estimar as taxas de reação antecipadamente. A metodologia detalhada nesta seção é tema do estudo Xavier & Ferreira (2022).

Dentre os vários métodos para calcular a taxa de reação, ou derivada da concentração, a escolha de um deles deve levar em conta a forma como os dados experimentais de concentração se apresentam. Como exemplo, a figura 5 mostra os pontos experimentais para alguns dos ensaios dos experimentos de Revankar & Doraiswamy (1987).

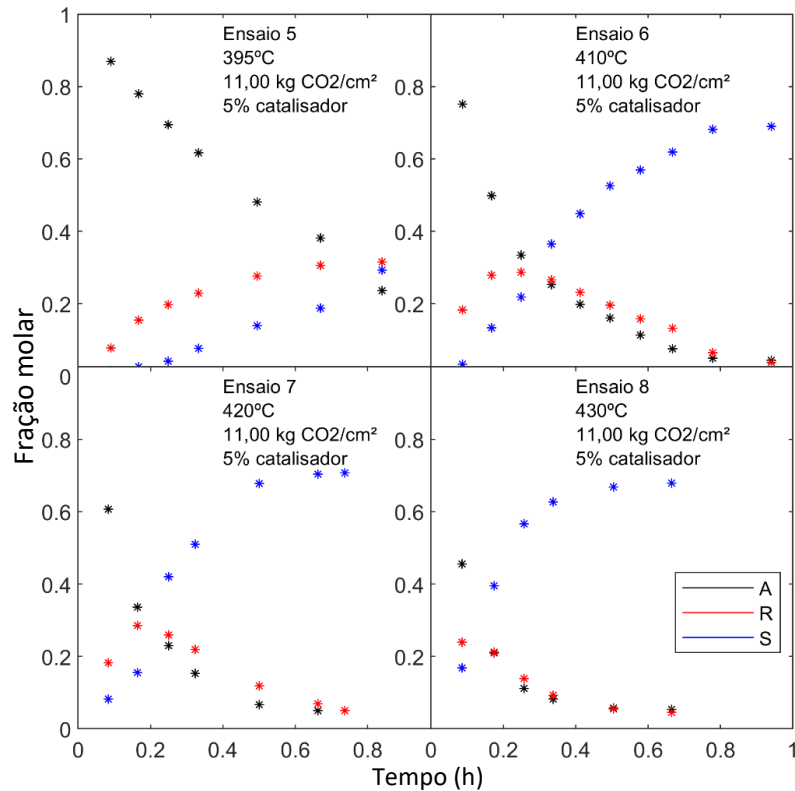


Figura 5 – Dados experimentais dos ensaios em que se variou a temperatura.
Fonte: Revankar & Doraiswamy, 1987 (Adaptado).

Originalmente, os gráficos foram apresentados por fração mássica em função do tempo e atualmente convertidas em fração molar a partir das massas molares dos componentes, conforme a tabela 2.

Tabela 2 – Massas molares

Espécie	Quantidade de átomos por elemento				Massa molar, M_i (g/mol)
	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	Potássio	
Benzoato de potássio	7	5	2	1	160,2
Tereftalato ou isômeros	8	4	4	2	188,1

Fonte: elaborado pelo autor.

A conversão de fração mássica, x_i , para molar, y_i , foi feita pela equação (30).

$$y_i = \frac{x_i/M_i}{\sum x/M} \quad (30)$$

O somatório no denominador compreende todas as espécies contidas na massa que foi pesada inicialmente.

A primeira observação a ser feita sobre os pontos experimentais é que as amostras foram coletadas em intervalos de tempo desiguais. Isso significa que a aplicação de fórmulas de

diferenciação numéricas não é adequada (Camahan *et al.*, 1969). Tampouco seria possível considerar a diferenciação gráfica.

Uma outra possibilidade seria a de integrar as leis de velocidade, equações (25), (26) e (27), porém, apenas a equação (25) pode ser integrada analiticamente. Um exemplo de caminho possível seria determinar funções para os perfis de concentração e calcular analiticamente as derivadas a partir dessas funções.

A estratégia de regressão proposta é realizada por meio do uso da otimização conjugada com o modelo de equação escolhido. Sendo assim, foram estabelecidos modelos distintos para a regressão de cada uma das espécies: para o reagente A, considerou-se os modelos exponencial e exponencial modificado; para o intermediário R, uma curva polinomial de terceiro grau interligada a uma curva exponencial; e para o produto S, um modelo específico com base em perfis da literatura. Esses modelos são detalhados a seguir.

Para qualquer modelo utilizado, as regressões para determinação de um vetor θ que contém os parâmetros das equações de cada correlação testada podem ser resolvidas tratando-as como um problema de otimização baseado no método dos mínimos quadrados, isto é, a minimização da equação (15) aplicada ao modelo de regressão escolhido, equação agora nomeada $SSE(\theta)$, conforme mostrado na equação (31).

$$SSE(\theta) = \sum_{i=1}^n [C_i - \hat{C}_i(t_i, \theta)]^2 \quad (31)$$

Sendo C a concentração, \hat{C} a concentração estimada pela função ajustada, t é o tempo em que a amostra foi retirada e n é a quantidade de observações experimentais do ensaio.

Os modelos de regressão escolhidos são detalhados a seguir.

Começando pelo reagente A, o modelo exponencial possui a forma matemática:

$$C_A(t) = \theta_1 e^{\theta_2 t} \quad (32)$$

Sendo C a concentração e o subscrito A referente à espécie de mesmo símbolo, t o tempo e θ_1 e θ_2 são os parâmetros do modelo.

Como o reagente diminui com o passar do tempo, o parâmetro θ_2 da equação (32) é essencialmente um valor negativo, então esta equação tenderá a zero quando o tempo tende ao infinito. Essa característica do modelo contraria as tendências exibidas em parte dos dados experimentais, pois o reagente nem sempre é esgotado. Por este motivo, um segundo modelo foi proposto, baseado no modelo exponencial, acrescido de mais um parâmetro a ser determinado na regressão, θ_3 , de acordo com a equação (37).

$$C_A(t) = \theta_1 e^{\theta_2 t} + \theta_3 \quad (33)$$

O limite dessa equação para o tempo que tende ao infinito é um valor que pode ser diferente de zero e, portanto, espera-se que essa modificação possa resultar em ajustes melhores.

Para o produto S, o modelo escolhido advém da semelhança gráfica verificada entre os pontos experimentais e as curvas dos modelos de Langmuir-Hinshelwood (Fogler, 2010) para descrever a taxa de reação em processos catalíticos heterogêneos. Ou seja, o perfil temporal do produto S é monotonicamente crescente, sendo a derivada nula no tempo inicial e tendendo-se assintoticamente para um valor de regime permanente em valores elevados de tempo. Assim, o uso da forma indicada na equação (34) foi proposta.

$$C_S(t) = \frac{t^{\theta_1}}{\theta_2 + \theta_3 t^{\theta_1}} \quad (34)$$

Embora este modelo venha de um contexto diferente, o perfil temporal convenientemente se ajusta aos dados experimentais e a equação possui derivada analítica.

Diferentemente das equações (32) e (33), a equação (34) é relativamente mais complexa, o que justifica a incorporação de uma estratégia para estimativa inicial dos parâmetros do modelo na solução do problema de otimização proposto. A estratégia consiste em manipular a equação (34) de modo a torná-la linear nos parâmetros, conforme mostra a equação (35).

$$\frac{1}{C_S(t)} = \frac{\theta_2}{t^{\theta_1}} + \theta_3 \quad (35)$$

Ao atribuir um valor para θ_1 , os valores dos demais parâmetros desta equação (35) podem ser calculados por regressão linear. Assim, observou-se os dados experimentais para que algum valor de θ_1 pudesse ser arbitrado com base no perfil temporal, possibilitando a solução da equação (35). Como exemplo, foram escolhidos os dados experimentais do ensaio 2, mostrados na figura 6.

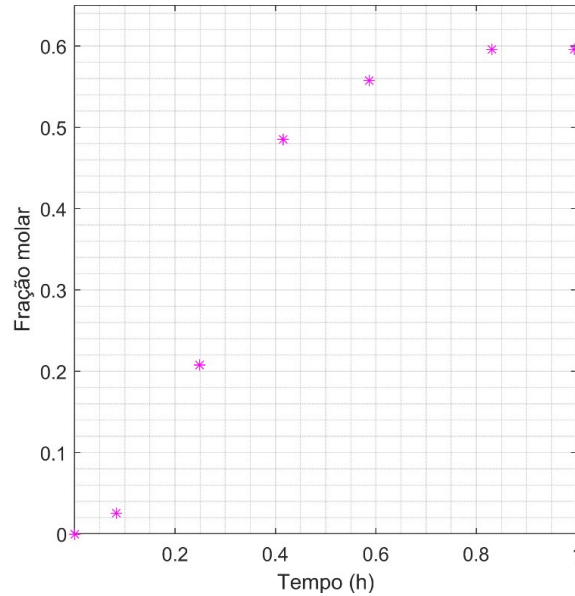


Figura 6 – Dados experimentais do ensaio 2.
Fonte: Revankar & Doraiswamy, 1987 (Adaptado).

Verifica-se na equação (34) que o perfil temporal é definido somente pelo numerador nos tempos iniciais, já que, sendo o tempo um valor pequeno, o denominador é praticamente constante e aproximadamente igual a θ_2 . A exemplo do comportamento exibido na figura 6, os pontos experimentais apontam que a curva de concentração tem um comportamento polinomial nos tempos iniciais e assintótico nos tempos finais. Mais além, nos tempos iniciais, apurou-se que, além da derivada primeira nula, o valor de $\theta_1 = 2$ não seria suficiente para descrever o perfil experimental e foi estabelecido que $\theta_1 = 3$, logo a equação (34) linearizada toma a forma da equação (36).

$$\frac{1}{C_S(t)} = \frac{\theta_2}{t^3} + \theta_3 \quad (36)$$

Sendo $Y = 1/C_S(t)$ e $X = 1/t^3$, a equação adquire a forma linear:

$$Y = \theta_2 X + \theta_3 \quad (37)$$

A regressão linear da equação (37) fornece as estimativas iniciais para os parâmetros θ_2 e θ_3 , o que em conjunto com o valor previamente estabelecido de $\theta_1 = 3$ completa o procedimento para a determinação da estimativa inicial do vetor θ usada na resolução do problema de otimização, ou seja, minimização da equação (31).

Por fim, o ajuste dos dados do intermediário R é realizado pelo uso de duas funções consecutivas: uma polinomial de terceiro grau e uma exponencial. A figura 7 contém uma representação gráfica desta proposta.

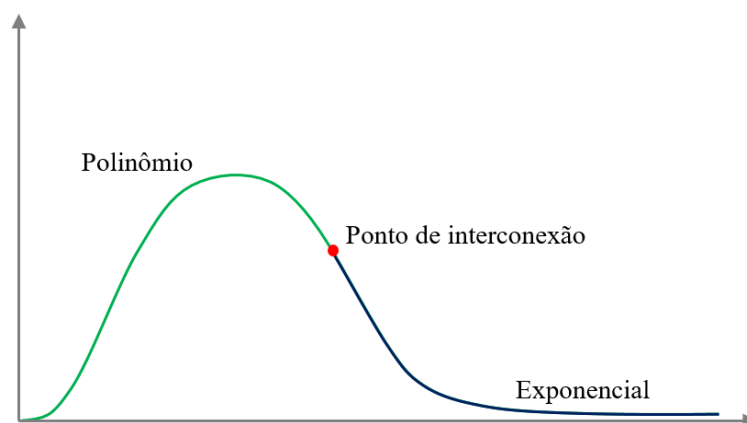


Figura 7 – Estratégia para ajuste dos dados do componente intermediário R.
Fonte: elaborada pelo autor

Essas curvas devem se interconectar em um ponto de igual derivada para ambas as funções, garantindo-se tanto a continuidade da função, quanto de sua derivada.

O perfil desses componentes intermediários é o mais complexo, uma vez que a produção aumenta até um máximo e depois diminui, assumindo uma forma assintótica que não é possível de ser representada por um polinômio, o que explica o uso de duas funções. O motivo pelo qual o polinômio de terceiro grau foi escolhido se justifica pelo balanço entre menor quantidade de parâmetros a serem ajustados e o potencial de representatividade da função levando em conta as tendências dos dados.

A junção de duas funções para essa regressão depende de duas etapas: (1) determinação de uma estimativa inicial para os parâmetros θ e (2) a regressão destes parâmetros por meio da resolução de um problema de otimização com restrições que garantam a continuidade das funções e de suas derivadas no ponto de interconexão. Essas etapas são esquematizadas na figura 8.

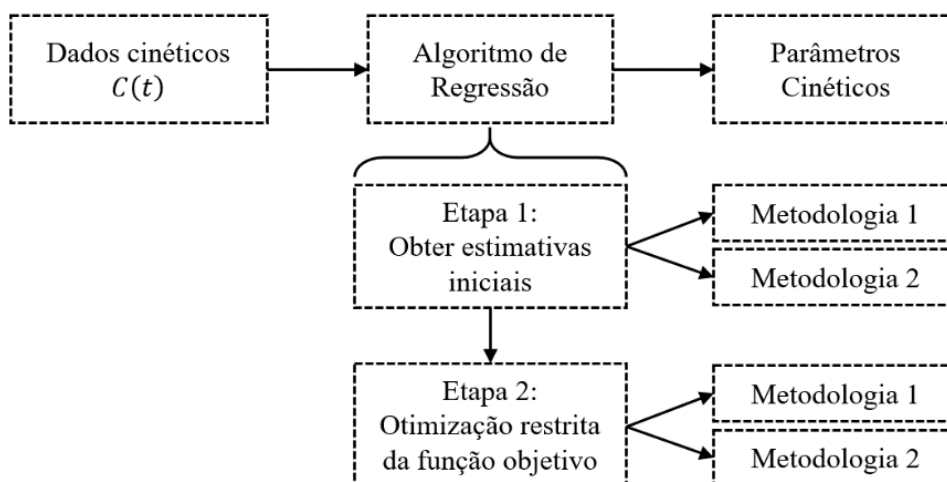


Figura 8 – Resumo do algoritmo para regressão das curvas do componente intermediário R.
Fonte: elaborada pelo autor

Em ambas as etapas, duas metodologias foram propostas e a segunda traz mudanças em relação a primeira de modo a possibilitar a obtenção de soluções viáveis para todos os ensaios. Para fins de cálculo da função objetivo, $SSE(\boldsymbol{\theta})$ (equação (31)), os pontos anteriores ao ponto de interconexão são calculados considerando o polinômio e os pontos posteriores são calculados considerando a exponencial. Conforme a equação (38).

$$SSE(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{n_{POL}} \left(C_{i,POL} - \hat{C}_{i,POL}(t_i, \boldsymbol{\theta}) \right)^2 + \sum_{i=n_{POL}+1}^n \left(C_{i,EXP} - \hat{C}_{i,EXP}(t_i, \boldsymbol{\theta}) \right)^2 \quad (38)$$

Sendo o subscrito POL referente ao conjunto de pontos representados pela função polinomial e o subscrito EXP, ao conjunto de pontos representados pela função exponencial.

Em relação à etapa 1, a primeira metodologia consiste em sucessivas regressões polinomiais para o ajuste dos dados referentes aos tempos iniciais, aplicando-se um número crescente de valores experimentais, sendo a 1ª regressão com 4 pontos e a última com todos os valores experimentais disponíveis. Como a concentração dos componentes intermediários é nula para $t = 0$, o valor do termo independente dos polinômios de 3º grau a serem ajustados já é conhecido (igual a zero) e, portanto, restam 3 parâmetros a serem estimados. Com isso, várias curvas são ajustadas e seus parâmetros são armazenados numa matriz, chamada S1. De forma análoga, o mesmo é feito para o ajuste da função exponencial, porém os pontos são escolhidos de trás para frente, começando-se com um conjunto contendo os últimos três pontos e assim sucessivamente até o conjunto com todos os pontos do último ao primeiro. Os parâmetros destes ajustes também são armazenados noutra matriz, chamada S2.

As matrizes S1 e S2 são convenientemente citadas para retomar os valores dos parâmetros obtidos analiticamente considerando diferentes conjuntos de pontos experimentais.

O procedimento da metodologia 1 para a determinação das estimativas iniciais dos parâmetros dos dois tipos de curvas para ajuste do perfil de concentração do intermediário R é exemplificado graficamente na figura 9.

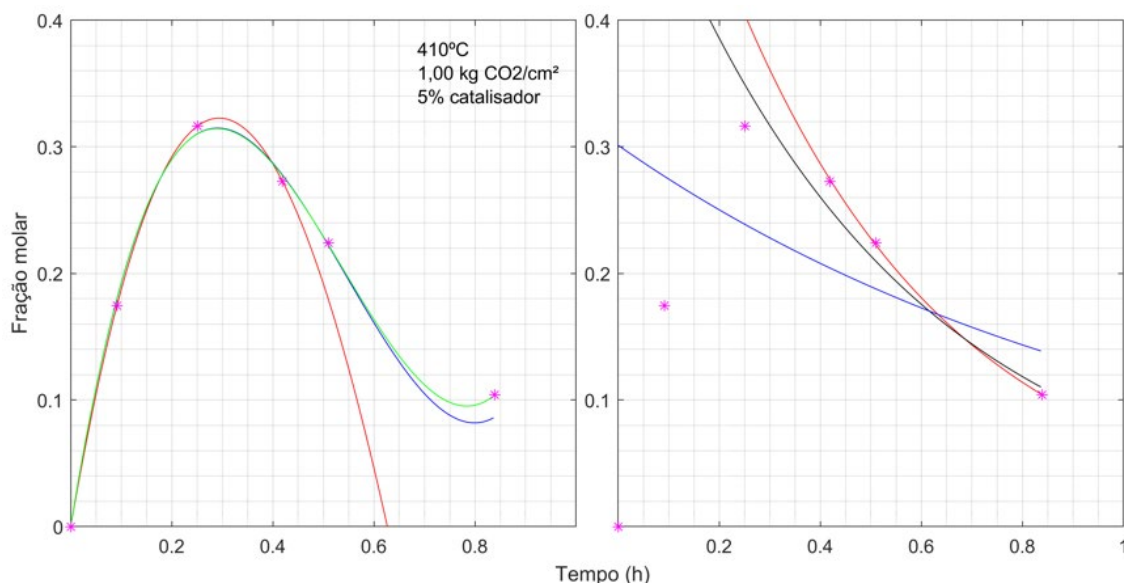


Figura 9 – Exemplo de curvas polinomiais e exponenciais obtidas no algoritmo de obtenção das estimativas iniciais. Fonte: elaborada pelo autor

O gráfico à esquerda da figura 9 exhibe três curvas resultantes da regressão polinomial de terceiro grau para os 4 primeiros pontos (vermelho), para os 5 primeiros pontos (azul) e para todos os pontos (verde). Já o gráfico à direita mostra três curvas exponenciais, obtidas pela regressão exponencial linearizada com os 3 últimos pontos (vermelha), com os 4 últimos pontos (preta) e com os 5 últimos pontos (azul). Com essas curvas polinomiais e exponenciais, são testadas combinações de duas a duas, avaliando-se o somatório dos erros de predição ao quadrado e supõe-se que a combinação com o menor valor seja a melhor estimativa inicial.

Já a segunda metodologia aprofunda a ideia de combinação, acrescentando mais um fator, que é o ponto de interconexão, ou seja, o tempo em que ocorre a mudança de função. Além de escolher uma função polinomial e uma exponencial, avalia-se também a escolha do ponto de interconexão entre os tempos experimentais. Em outras palavras, para o exemplo da figura 9, pode-se considerar 3 funções polinomiais, 3 funções exponenciais e 6 tempos experimentais, o que resulta em um total de 54 combinações. De forma análoga, para cada uma dessas combinações é calculado o somatório dos erros ao quadrado e supõe-se que aquela com menor erro seja a melhor estimativa inicial.

Além disso, existem outros critérios a serem verificados nas curvas da figura 9. Primeiramente, para as curvas polinomiais, não se admite funções cujos parâmetros foram calculados por regressão com menos de 5 pontos. Novamente visualizando o exemplo da figura 9, a curva polinomial vermelha (lado esquerdo), calculada com base em 4 pontos, seria rejeitada imediatamente. Isso é razoável porque o ajuste de uma função de 4 parâmetros com 4 pontos

pode suprimir o erro experimental inerente dos dados, proporcionando um menor grau de liberdade para o ajuste. Semelhantemente, o mesmo foi determinado para as curvas exponenciais, exceto que o mínimo de pontos para a regressão deve ser 3.

No que se refere a etapa 2, de otimização restrita da função objetivo, a ideia central é determinar, como restrição da otimização, a existência de um ponto cujo valor da função e da derivada são iguais para a função exponencial e para a função polinomial. Inicialmente, este ponto provavelmente não existe, mas, à medida que o processo de minimização acontece, os parâmetros são alterados e as curvas se ajustam visando a construção deste ponto de interconexão.

A primeira metodologia de restrição proposta para a otimização advém da estimativa inicial obtida. A etapa 1 resulta na escolha de dois conjuntos de parâmetros, um polinomial e um exponencial, e um ponto (ou tempo) de interconexão. Com esses parâmetros, calculam-se os tempos em que ocorre a interseção entre a função polinomial e a função exponencial. Dentre os pontos de interseção, excluem-se aqueles que não estão entre o tempo experimental anterior e o tempo experimental posterior ao ponto de interconexão. Para cada um dos pontos de interseção dentro desse intervalo, calcula-se o quadrado da diferença entre as derivadas da função polinomial e exponencial, $R_1(\theta)$, representado pela equação (39). O ponto cujo tempo em que essa diferença for menor é escolhido como novo ponto de interconexão. Nesse sentido, o valor $R_1(\theta)$ do ponto de interconexão deve tender a zero para que seja uma solução viável.

$$R_1(\theta) = \left(\frac{dy_{POL}(\theta)}{dt} - \frac{dy_{EXP}(\theta)}{dt} \right)^2 \quad (39)$$

O procedimento descrito anteriormente é ilustrado graficamente na figura 10.

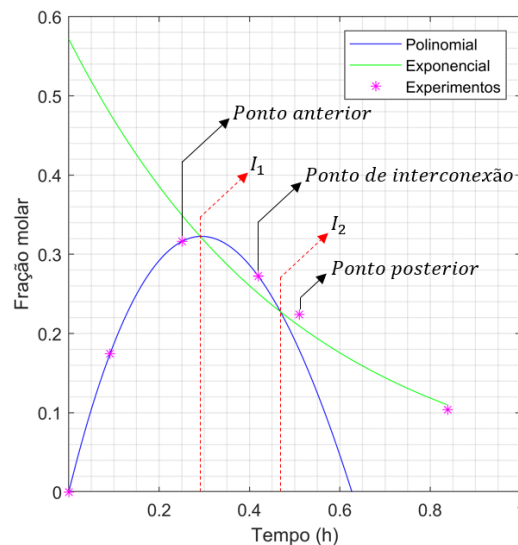


Figura 10 – Exemplo de aplicação da primeira metodologia de restrição do algoritmo de otimização.
Fonte: elaborada pelo autor.

Analisando a figura 10, primeiramente, identifica-se o ponto de interconexão, bem como o ponto anterior e o posterior. Feito isso, calculam-se as possíveis interseções entre as curvas, que, neste caso, são duas, identificadas por I_1 e I_2 . Como ambas estão dentro do intervalo entre o ponto anterior e o ponto posterior, calcula-se o valor $R_1(\boldsymbol{\theta})$ para cada interseção. O tempo de menor valor $R_1(\boldsymbol{\theta})$ é escolhido como novo ponto de interconexão. Por fim, verifica-se o valor do parâmetro $R_1(\boldsymbol{\theta})$, que deve tender a zero para que seja uma solução viável, o que, na prática, significa estipular uma tolerância e considerar os valores que forem menores que a tolerância como viáveis. No presente trabalho, foi adotada a tolerância de 10^{-6} para este procedimento.

Acerca da segunda metodologia de restrição para a otimização, o processo é similar e com as seguintes diferenças: a primeira é a ausência do limite entre o ponto anterior e o ponto posterior para designar um novo ponto de interconexão; e a segunda é a ausência da necessidade de se calcular as interseções entre as curvas. Isso implica a possibilidade de o ponto de interconexão assumir um valor ao longo de todo o intervalo de tempo e implica também a possibilidade de buscar um ponto que, embora não seja uma interseção, tem potencial para assumir a interconexão entre as curvas em função da proximidade do valor da função e do valor da derivada. Efetivamente, isso é possível ao modificar o cálculo realizado para definir a função restrição, que antes era o estipulado pela equação (39), de forma que a nova definição carregue a soma de uma parcela correspondente ao quadrado da diferença entre os valores da função, conforme a equação (40).

$$R_2(\boldsymbol{\theta}) = (y_{\text{POL}}(\boldsymbol{\theta}) - y_{\text{EXP}}(\boldsymbol{\theta}))^2 + \left(\frac{dy_{\text{POL}}(\boldsymbol{\theta})}{dt} - \frac{dy_{\text{EXP}}(\boldsymbol{\theta})}{dt} \right)^2 \quad (40)$$

Um resumo do procedimento descrito para a regressão do conjunto de componentes intermediários, R, é apresentado na figura 11.

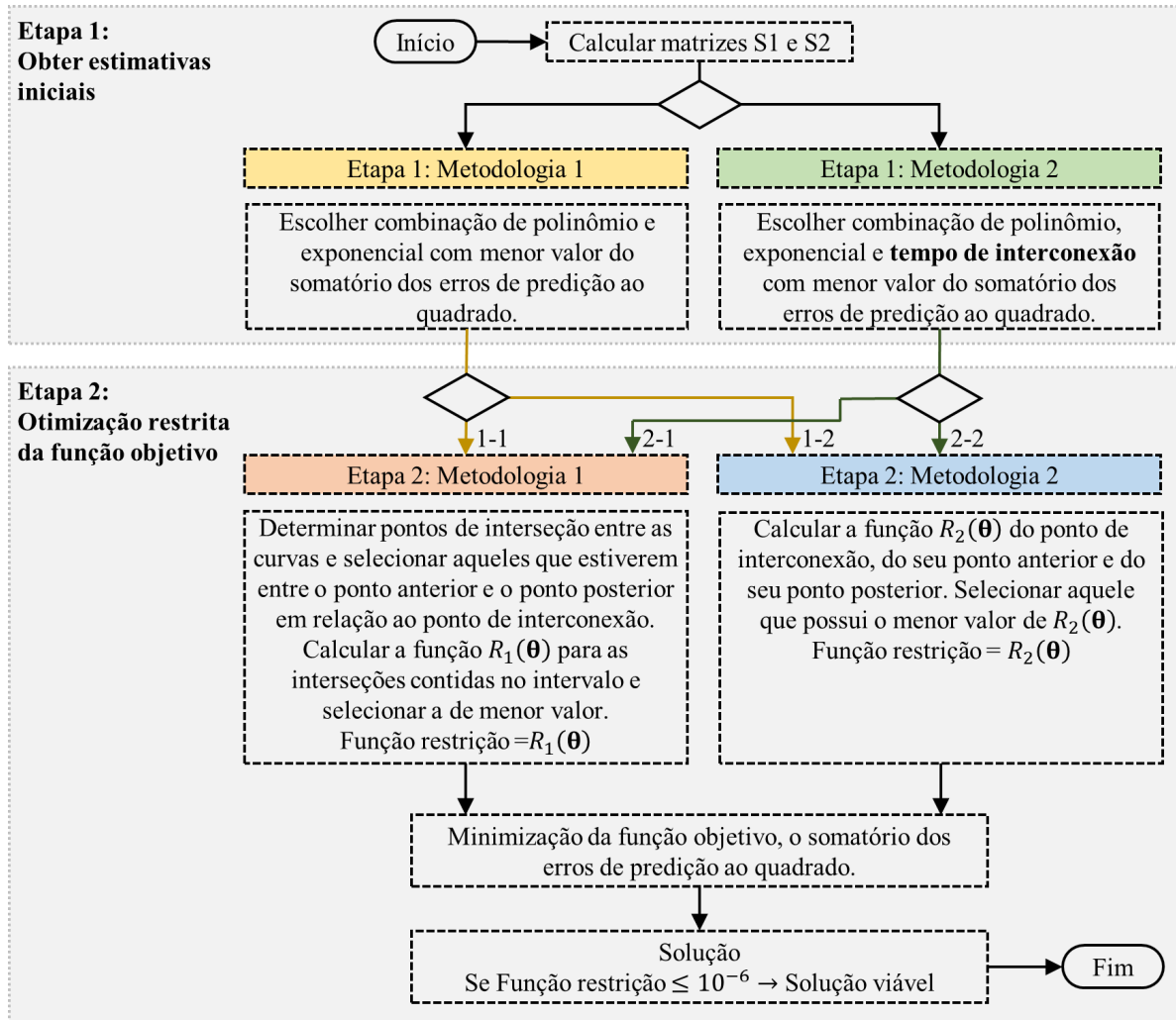


Figura 11 – Resumo do algoritmo de regressão do componente intermediário R.

Fonte: elaborada pelo autor.

Para a otimização restrita, foi utilizada a função *fmincon* do programa MATLAB para realizar a minimização, com tolerância para as restrições e para o valor da função de 10^{-6} .

Finalmente, com as equações (33), (34) e um conjunto de equações polinomiais e exponenciais, o cálculo das velocidades de reação é definido pela derivada dessas equações, a saber:

$$dC_A/dt = \theta_1\theta_2e^{\theta_2t} \quad (41)$$

$$dC_R/dt = 3\theta_1t^2 + 2\theta_2t + \theta_3 \rightarrow \text{Polinomial} \quad (42)$$

$$dC_R/dt = \theta_1\theta_2e^{\theta_2t} \rightarrow \text{Exponencial} \quad (43)$$

$$dC_S/dt = \theta_1\theta_2t^{\theta_1-1}/(\theta_3t^{\theta_1} + \theta_2)^2 \quad (44)$$

4.2 ESTIMAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS

4.2.1 Adequação dos Parâmetros Cinéticos

O termo k_0 (constante pré-exponencial) nas equações (28) e (29) são essencialmente diferentes. Isso acontece porque na equação (28) pressupõe-se que apenas a temperatura varia, enquanto os demais parâmetros de operação continuam constantes. Por outro lado, na equação (29), acontece o contrário: pressupõe-se que a temperatura permanece constante e os demais parâmetros de operação variam. Isso significa que as constantes pré-exponenciais nessas equações correlacionam variáveis de processo diferentes. Contudo, neste trabalho, as equações foram combinadas a fim de que seja possível correlacionar todos os parâmetros operacionais ao mesmo tempo. Dessa forma, foi adotada a relação indicada na equação (45).

$$k = k_0(e^{-E/RT})(P_{CO_2})^a(cat)^b \quad (45)$$

Por fim, uma lista de parâmetros a serem estimados são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Lista de parâmetros

Parâmetro	Descrição
$k_{0,1}, k_{0,2}$ e $k_{0,3}$	Fator de frequência estimado para cada uma das reações.
E_1, E_2 e E_3	Energia de ativação estimada para cada uma das reações.
a_1 e a_2	Parâmetro do efeito da pressão de gás carbônico estimado para as reações 1 e 2.
b_1 e b_2	Parâmetro do efeito da quantidade de catalisador estimado para as reações 1 e 2.

*Os números subscritos referem-se à reação química correspondente conforme eqs. (22), (23) e (24).

Fonte: elaborada pelo autor.

4.2.2 Metodologias de Estimação de Parâmetros

4.2.2.1 Metodologia 1 – Estimação por Regressão Linear Múltipla

Esta metodologia procede em duas etapas. A primeira é o cálculo das constantes de velocidade, k , para cada um dos ensaios usando uma função formada pela combinação das equações (25), (26) e (27). A proposta de combinar essas equações foi adotada por dois motivos: primeiro, porque possibilita estimar todas as constantes de velocidade e, segundo, porque permite utilizar todas as medições experimentais de uma só vez. A segunda etapa é de fato a estimação dos parâmetros, realizada com base na equação (45). Em ambas as etapas, a

linearização dessas equações não-lineares permite reformular o problema de forma que seja possível a aplicação desta metodologia.

Iniciando pela primeira etapa, somam-se as equações (25) e (27) e subtrai-se a equação (26), para que os termos não se cancelem, e o resultado é consecutivamente convertido na forma linear, segundo equação (46).

$$\underbrace{\frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_S}{dt} - \frac{dC_R}{dt}}_Y = \frac{-k_1 C_A}{\beta_1 x_1} + \frac{k_2 C_R}{\beta_2 x_2} + \frac{k_3 C_R C_S}{\beta_3 x_3} \quad (46)$$

Assim, com o vetor de valores da variável de resposta, \mathbf{Y} , e com a sua matriz de derivadas da função em relação a cada um dos parâmetros, \mathbf{x} , resolve-se o sistema de equações lineares (equação (7)).

Já em relação a segunda etapa, semelhante à primeira, exceto que as saídas da primeira serão os dados de entrada da segunda, a equação (45) é linearizada, representada pela equação (47), localizada adiante, e o sistema linear produzido pela aplicação da equação (7) é resolvido.

$$\underbrace{\ln k}_Y = \underbrace{\ln k_0}_{\beta_0} + \underbrace{\left(\frac{-E}{R}\right) \frac{1}{T}}_{\beta_1 x_1} + \underbrace{a \ln P_{CO_2}}_{\beta_2 x_2} + \underbrace{b \ln cat}_{\beta_3 x_3} \quad (47)$$

4.2.2.2 Metodologia 2 – Otimização da função objetivo a partir das taxas de reação

A formulação do problema de otimização se inicia com a definição da função objetivo, que, neste caso, é uma combinação das equações (15), (25), (26), (27) e (45). Nesse sentido, na função objetivo, SSE , há um somatório dos resíduos ao quadrado para cada um dos m componentes e para cada uma das n observações experimentais, conforme indicado na equação (48).

$$SSE = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [y_i - f(x_i, \boldsymbol{\theta})]^2 \quad (48)$$

O termo $f(x_i, \boldsymbol{\theta})$ de cada componente é calculado com base nos parâmetros, vetor $\boldsymbol{\theta}$, a serem estimados, portanto, este termo recebe a equação (45) em substituição às constantes de velocidade k para as respectivas reações químicas.

Neste ponto, há uma importante observação a ser considerada e que diferencia as duas metodologias de regressão não linear propostas. A variável a ser substituída nos valores y_i e $f(x_i, \boldsymbol{\theta})$ é uma escolha arbitrária no processo de regressão, desde que esta variável permita a

correlação dos dados. No contexto das reações químicas, normalmente a concentração dos componentes ou as suas taxas de reação são utilizadas.

No caso do uso das taxas de reação (obtidas conforme seção 4.1) como variável preditora, y assume os valores das aproximações da velocidade de reação e o processo segue com a substituição direta de $f(x_i, \theta)$ pelas equações (25), (26) e (27) na equação (48), o que resulta na equação (49).

$$SSE = \sum_{i=1}^n \left\{ \begin{array}{c} [y_i - (-k_1 C_A)]^2 \\ + \\ [y_i - (k_1 C_A - k_2 C_R - k_3 C_R C_S)]^2 \\ + \\ [y_i - (k_2 C_R + k_3 C_R C_S)]^2 \end{array} \right\} \quad (49)$$

Ainda, as constantes de velocidade são substituídas pela equação (45), representadas pelas equações a seguir:

$$k_1 = k_{0,1} (e^{-E_1/RT}) (P_{CO_2})^{a_1} (cat)^{b_1} \quad (50)$$

$$k_2 = k_{0,2} (e^{-E_2/RT}) (P_{CO_2})^{a_2} (cat)^{b_2} \quad (51)$$

$$k_3 = k_{0,3} (e^{-E_3/RT}) \quad (52)$$

Nota-se que, como já se sabe que a quantidade de gás carbônico ou catalisador não afetam a reação 3, a constante de velocidade da reação 3 não possui termos a e b correspondentes.

Por fim, com a substituição das equações (50), (51) e (52) na equação (49), a função objetivo depende somente dos θ parâmetros, das aproximações das velocidades de reação e dos dados experimentais de concentração, portanto, pode ser minimizada. Foi utilizada a função *fminsearch* do programa MATLAB para realizar a minimização, com tolerância de 10^{-7} no valor da função e no valor do passo.

4.2.2.3 Metodologia 3 – Otimização da função objetivo a partir das concentrações

Em relação ao uso das concentrações como variável preditora, a função objetivo, equação (48), pode ser reescrita conforme equação (53).

$$SSE = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [C_i - \hat{C}_i(t_i, \theta)]^2 \quad (53)$$

Em que \hat{C} designa a concentração estimada a partir dos parâmetros, vetor θ , e da variável independente x , que, neste caso, é o tempo t .

Como não existem equações explícitas para expressar \hat{C} , uma alternativa é associar a integração numérica do sistema de equações diferenciais, composto pelas leis de velocidade, com a finalidade de calcular o valor dessa equação. Um resumo dessas etapas é mostrado na figura 12.

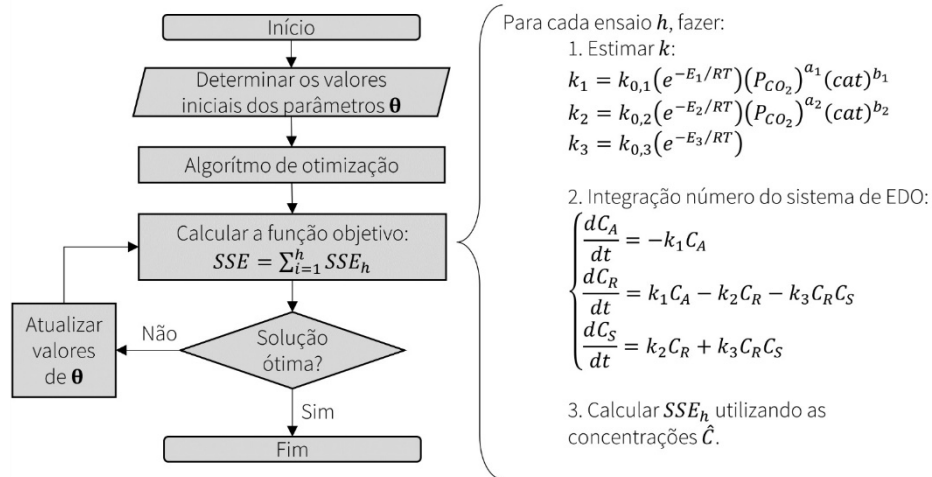


Figura 12 – Resumo do algoritmo da metodologia 3.

Fonte: elaborada pelo autor.

A metodologia 3 é descrita com o auxílio da figura 12. O processo de otimização começa com a definição dos valores preliminares do parâmetro θ , seguido pela avaliação da função objetivos, que consiste em um algoritmo circular que se repete para cada um dos h ensaios experimentais e é composto pelas etapas: 1 – cálculo das constantes de velocidade, k , para todas as reações; 2 – integração numérica do sistema de equações diferenciais usando a função *ODE23*, baseada no método de Runge-Kutta, do programa MATLAB, com tolerância relativa e absoluta de 10^{-6} ; e 3 – uma parte da equação (53), denominada F_h , é calculada. Esse ciclo de etapas 1 a 3 é necessário porque cada ensaio possui parâmetros operacionais (temperatura, pressão de gás carbônico e quantidade de catalisador) próprios, e, como a integração numérica compõe o algoritmo de avaliação da função objetivo, SSE , cada integração deve considerar o conjunto de parâmetros operacionais do respectivo ensaio. Dessa forma, pode-se considerar que a função objetivo é o somatório de todas as parcelas SSE_h calculadas.

Com isso, prossegue-se o algoritmo de minimização. Foi utilizada a função *fminsearch* do programa MATLAB para realizar a minimização, com tolerância de 10^{-7} no valor da função e no valor do passo.

4.2.3 Avaliação dos resultados

A proposta de avaliação dos parâmetros estimados no presente trabalho consiste em três perspectivas produzidas pelas análises da sensibilidade (conforme seção 3.7.1), dos intervalos de confiança dos parâmetros (conforme seção 3.7.2) e dos resíduos (conforme seção 3.7.3).

Além destas análises, foi avaliado o coeficiente de determinação, R^2 , para regressões não lineares, indicado na equação (54).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \hat{C}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2} \quad (54)$$

Em que \bar{C}_i é a média das medidas experimentais de concentração.

O coeficiente de determinação foi avaliado separadamente para cada espécie.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CÁLCULO DAS TAXAS DE REAÇÃO

Os resultados obtidos conforme demonstrado em Xavier & Ferreira (2022) são apresentados nesta seção.

Iniciando pelas regressões do reagente A, dois modelos foram utilizados: as equações (32) e (33). A figura 13 possui as curvas resultantes das regressões utilizando esses modelos.

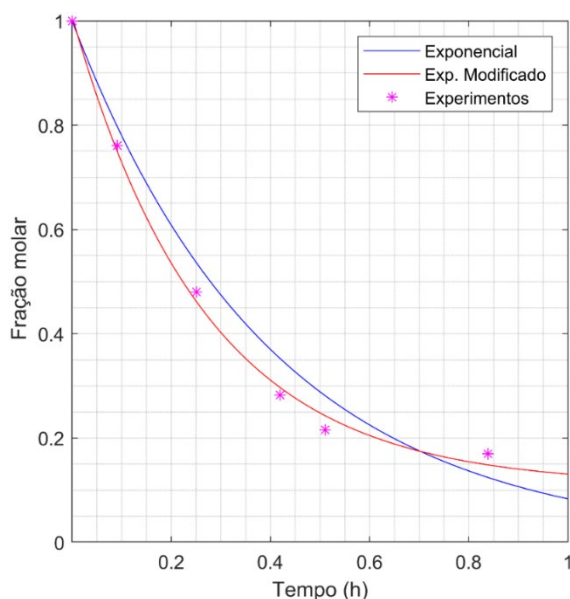


Figura 13 – Regressões para os dados do reagente A do ensaio 1.

Fonte: elaborada pelo autor.

Na figura 13, ao observar a curva em azul, modelo exponencial, percebe-se que a tendência desta curva ao zero quando, hipoteticamente, $t \rightarrow \infty$ limita o ajuste dos dados experimentais. Por outro lado, a possibilidade de modificar essa tendência ao incluir a soma de um novo parâmetro, como mostrado na equação (33), aumenta significativamente o potencial de aderência dos dados ao modelo, que está representado pela curva em vermelho, modelo exponencial modificado. Essa conclusão é suportada pela análise quantitativa do somatório dos erros de predição ao quadrado: para o modelo exponencial, este valor é igual a $1,6 \cdot 10^{-2}$, enquanto para o modelo exponencial modificado é de $2,0 \cdot 10^{-3}$. Dessa forma, o modelo exponencial modificado foi mais representativo.

Em relação ao grupo de componentes intermediários R, os resultados obtidos usando a metodologia 1-1 (estimativas iniciais 1 e otimização restrita 1) foram parcialmente viáveis. Isso significa que esta metodologia não convergiu em uma solução viável para alguns ensaios. Um desses ensaios foi o de número 6 (ver tabela 1), conforme mostra a figura 14.

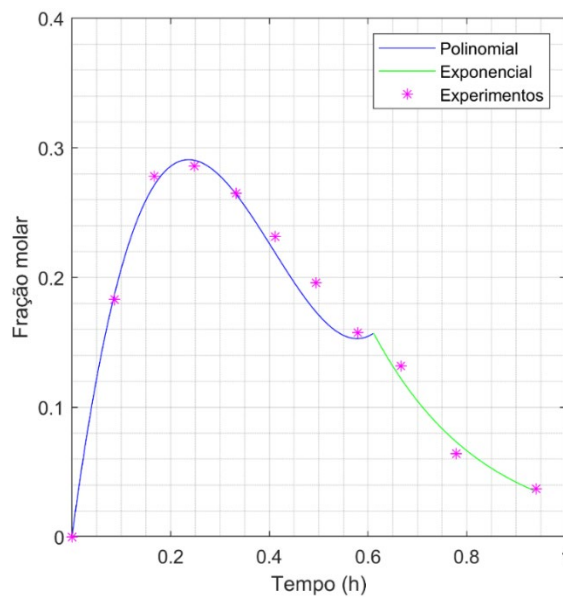


Figura 14 – Resultado não viável obtido pela metodologia 1-1 para o ensaio de número 6.
Fonte: elaborada pelo autor.

Nesta figura, no ponto de mudança de equação, em que a curva muda de cor, há uma descontinuidade e, portanto, a função polinomial e a função exponencial possuem derivadas diferentes. O valor $R_1(\theta)$ para o ponto de mudança em $t = 0,61[h]$ é $9,6 \cdot 10^{-1}$, muito superior em relação a tolerância de 10^{-6} . Portanto, os parâmetros calculados não compõem uma solução viável.

Ao testar diversas estimativas iniciais dos parâmetros por tentativa e erro, percebeu-se que o encontro de uma solução viável depende intimamente da estimativa inicial que é oferecida. Esta observação motivou a construção de uma nova metodologia para definir estimativas iniciais, descrita neste trabalho como metodologia 2 para estimativas iniciais. Considerando os dados do ensaio 6 e a metodologia 2 para estimativas iniciais, o ajuste resultou no gráfico da figura 15.

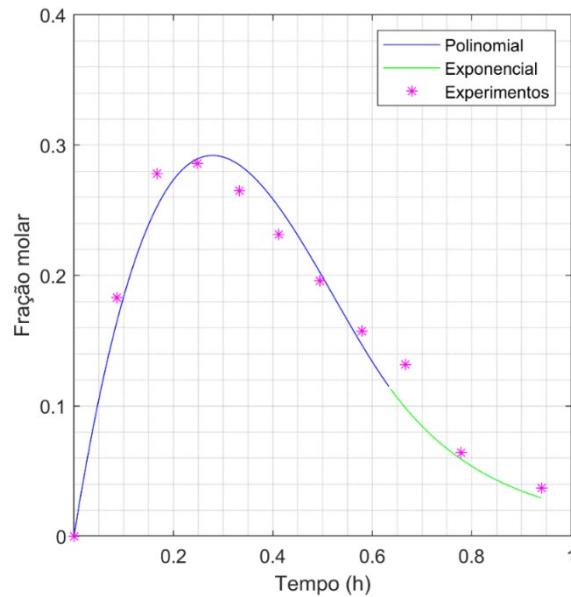


Figura 15 – Resultado viável obtido pela metodologia 2-1 para o ensaio de número 6.
Fonte: elaborada pelo autor.

Avaliando-se o gráfico da figura 15, constata-se visualmente que a mudança de função é um ponto de continuidade da função e de sua derivada. Além disso, em termos quantitativos, a função $R_1(\theta)$ no ponto de mudança, em $t = 0,64[h]$, é igual a $3,78 \cdot 10^{-7}$, abaixo do limite de tolerância de 10^{-6} , logo o conjunto de parâmetros das curvas formam uma solução viável.

Apesar do aprimoramento dos ajustes produzido por melhores estimativas iniciais, um problema relacionado à otimização foi identificado durante a análise das curvas geradas. Por exemplo, o perfil calculado para o ensaio número 10, indicado na figura 16.

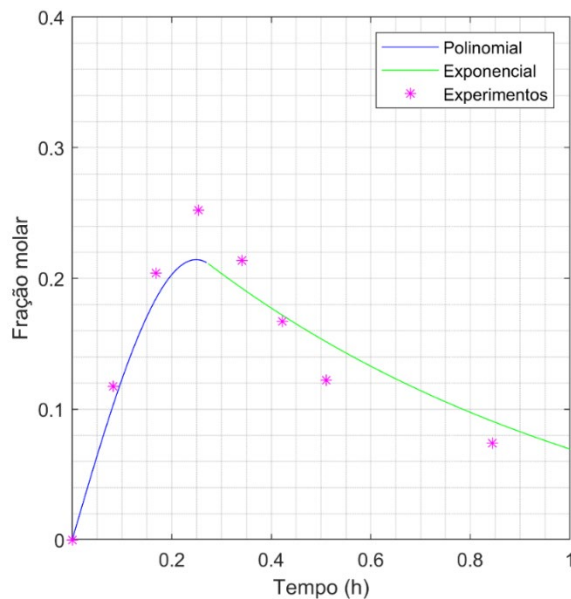


Figura 16 – Resultado da regressão utilizando metodologia 2-1 para o ensaio 10.
Fonte: elaborada pelo autor.

Na figura 16, o conjunto de parâmetros calculados resultou em uma curva com baixa aderência dos dados, embora seja uma solução viável nas restrições. O somatório dos erros de

predição ao quadrado para este ajuste possui valor igual a $2,0 \cdot 10^{-1}$. A comparação entre o resultado mostrado no gráfico e a metodologia 1 para otimização restrita proposta leva a conclusão de que os limites estabelecidos entre o tempo experimental anterior e posterior em relação ao ponto de interconexão (ver figura 10) podem restringir o ajuste. Assim, a possibilidade de o ponto de interconexão estar em qualquer ponto pode conduzir a um aumento da aderência dos dados.

Essa análise levou à proposição da metodologia 2 para otimização restrita, em que não há limites a serem observados para o ponto de interconexão. O resultado obtido para os pontos da figura 16 foi o perfil mostrado na figura 17.

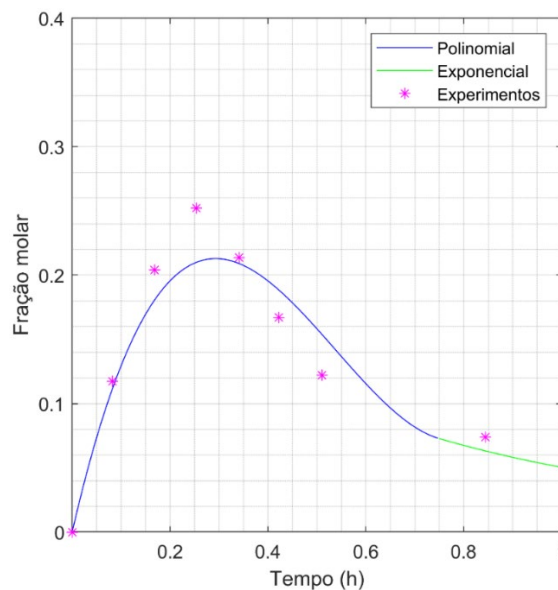


Figura 17 – Resultado da regressão utilizando metodologia 2-2 para o ensaio 10.
Fonte: elaborada pelo autor.

Conforme este resultado, houve progresso da aderência dos dados, sendo o somatório dos erros de predição ao quadrado igual à $8,9 \cdot 10^{-2}$, menor que o anterior.

Por fim, com o ajuste realizado consoante a metodologia 2-2 para o grupo de componentes intermediários R e as regressões do reagente A e do produto S, pelas equações (33) e (34), respectivamente, chegou-se aos seguintes gráficos para todos os ensaios:

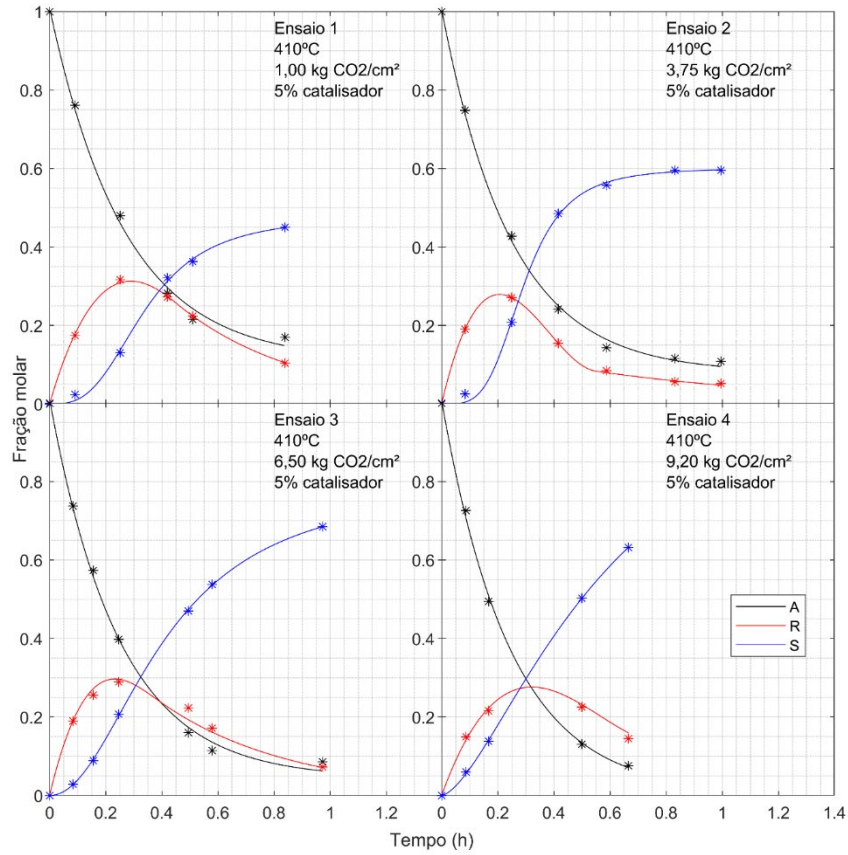


Figura 18 – Resultados obtidos utilizando a metodologia 2-2 para os ensaios variando a pressão de gás carbônico. Fonte: elaborada pelo autor.

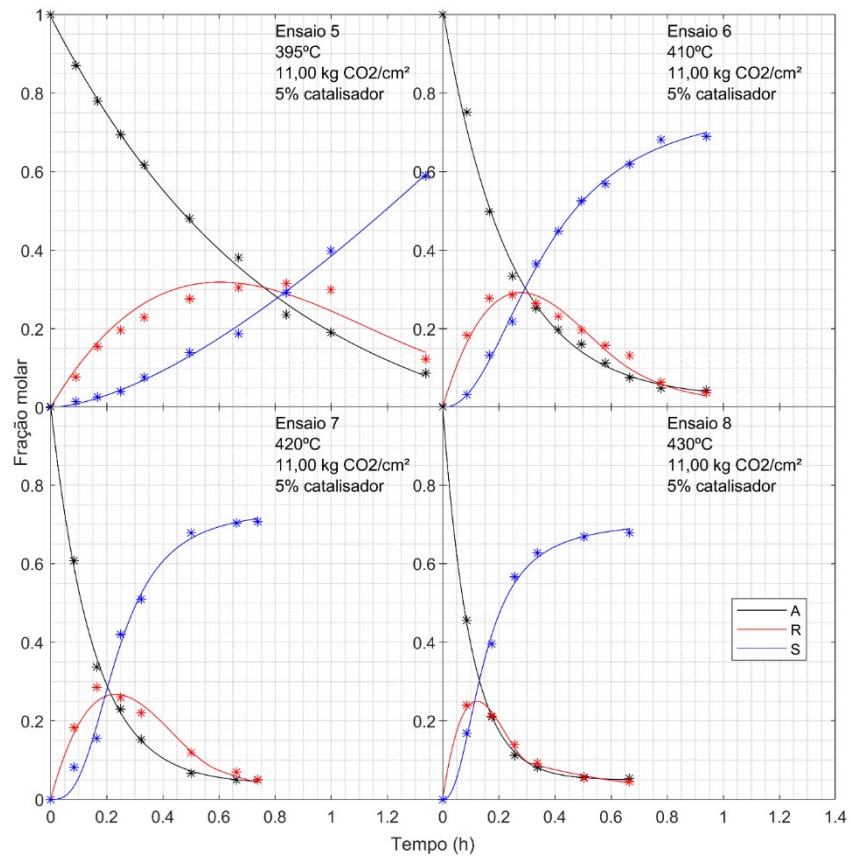


Figura 20 – Resultados obtidos utilizando a metodologia 2-2 para os ensaios variando a temperatura. Fonte: elaborada pelo autor.

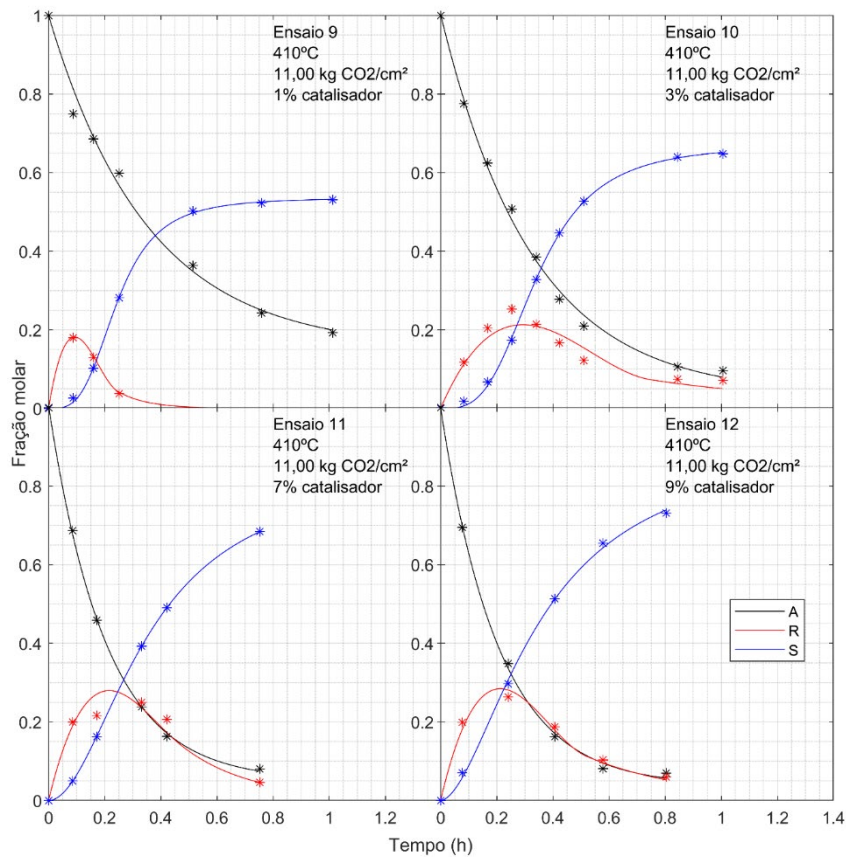


Figura 19 – Resultados obtidos utilizando a metodologia 2-2 para os ensaios variando a quantidade de catalisador. Fonte: elaborada pelo autor.

As curvas resultantes da regressão utilizando a metodologia 2-2 espelham o comportamento evidenciado pelos pontos experimentais, por isso espera-se que a aproximação das derivadas acumule menores erros quando comparada à aproximação realizada por meio da regressão polinomial somente.

A respeito do produto S, as curvas resultantes se mostraram soluções muito representativas, com valores muito pequenos, da ordem de 10^{-7} , do somatório dos erros de predição ao quadrado.

5.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

5.2.1 Resultados preliminares e ajustes

As primeiras estimativas realizadas demonstraram que o balanço molar (equações (25), (26) e (27)) não compreende todos os componentes produzidos no experimento. Outro indício desta observação são os próprios dados experimentais que indicam que a soma do reagente A, do intermediário R e o produto S, definida por M_R (equação (55)), diminui ao longo do tempo.

$$M_R = 1 - (C_A + C_R + C_S) \quad (55)$$

A partir desta observação, uma investigação foi realizada, a qual resultou em uma proposta de alteração no balanço molar.

Como as reações consideradas (equações (22), (23) e (24)) ocorrem em uma estequiometria de um para um, a redução na soma das frações molares ao longo do tempo comprova a perda de material. Desta forma, foi investigada a correlação entre a redução da soma das frações molares, M_R , e a concentração das espécies reagentes, C_A e C_R , conforme mostrado nos gráficos de dispersão da figura 21.

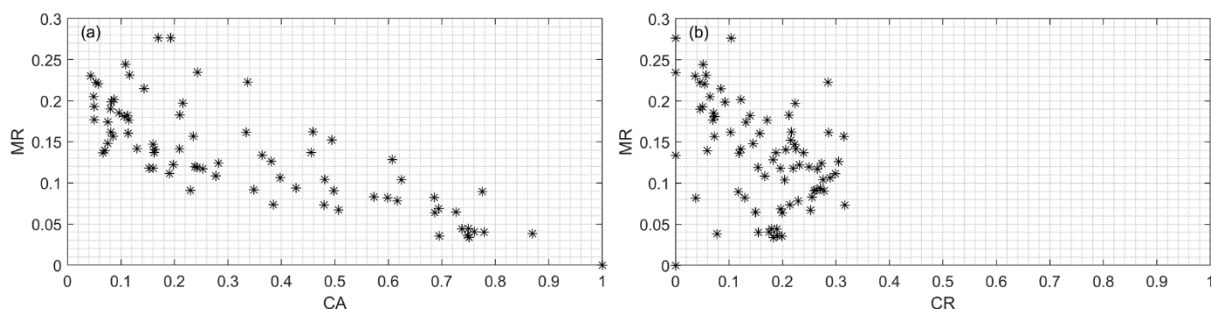


Figura 21 – Redução molar em função da fração molar de reagente A (a) e de intermediário R (b).

Fonte: elaborada pelo autor.

A relação que se estabelece entre M_R e C_A (figura 21a) mostra que existe uma tendência, aproximadamente linear, de aumento de M_R à medida que o componente A é consumido. Por outro lado, não existe correlação entre M_R e C_R (figura 21b).

Em função da correlação entre M_R e o consumo de A, foi proposta a adoção de um fator de correção, R_m , relacionado a quantidade de reagente A consumida no balanço molar (equação (56)) de tal forma que o consumo de A não corresponda diretamente à formação de R, mas a um valor menor, linearmente proporcional à M_R e derivada do gráfico na Figura 21a (equação (57)).

$$\frac{dC_R}{dt} = (1 - R_m)k_1C_A - k_2C_R - k_3C_R C_S \quad (56)$$

$$M_R = R_m(1 - C_A) \quad (57)$$

Esse fator de correção, R_m , pode ser estimado por meio da regressão linear da equação (57), porém, ele também pode ser integrado ao processo de otimização e, convenientemente, o valor estimado pela regressão linear pode ser usado como estimativa inicial.

5.2.2 Avaliação dos resultados e análises comparativas

Os resultados alcançados por meio do uso das metodologias propostas são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Resultados

Parâmetro	Metodologia 1		Metodologia 2		Metodologia 3	
	Regressão linear múltipla		Regressão não linear baseada na taxa de reação		Regressão não linear baseada na concentração	
$k_{0,1}$	$2.20 \cdot 10^{15}$	$\pm 8.17 \cdot 10^{15}$	$8.39 \cdot 10^{13}$	$\pm 3.76 \cdot 10^{14}$	$7.30 \cdot 10^{15}$	$\pm 2.08 \cdot 10^{16}$
$k_{0,2}$	$2.17 \cdot 10^{20}$	$\pm 2.34 \cdot 10^{21}$	$3.13 \cdot 10^{13}$	$\pm 4.18 \cdot 10^{14}$	$7.25 \cdot 10^{15}$	$\pm 8.36 \cdot 10^{16}$
$k_{0,3}$	$1.26 \cdot 10^{-10}$	$\pm 4.01 \cdot 10^{-9}$	0.00210	± 0.203	$2.58 \cdot 10^9$	$\pm 2.02 \cdot 10^{12}$
E_1	45.7	± 5.02	40.6	± 6.07	46.5	± 3.85
E_2	64.0	± 14.8	42.7	± 18.2	48.9	± 15.6
E_3	-32.6	± 42.6	-9.259	± 129	31.3	± 1060
a_1	0.140	± 0.0829	0.308	± 0.0991	0.402	± 0.0611
b_1	-0.00590	± 0.0638	0.0518	± 0.0764	0.101	± 0.0463
a_2	-0.536	± 0.234	-0.483	± 0.300	-0.236	± 0.157
b_2	-0.0168	± 0.124	0.0977	± 0.147	0.156	± 0.0811
R_m	0.201	± 0.0274	0.350	± 0.0301	0.227	± 0.0203
SSE	0.801		1.02		0.428	
R_A^2	0.9599		0.9658		0.981	
R_R^2	0.7093		0.7321		0.758	
R_S^2	0.8939		0.8464		0.952	

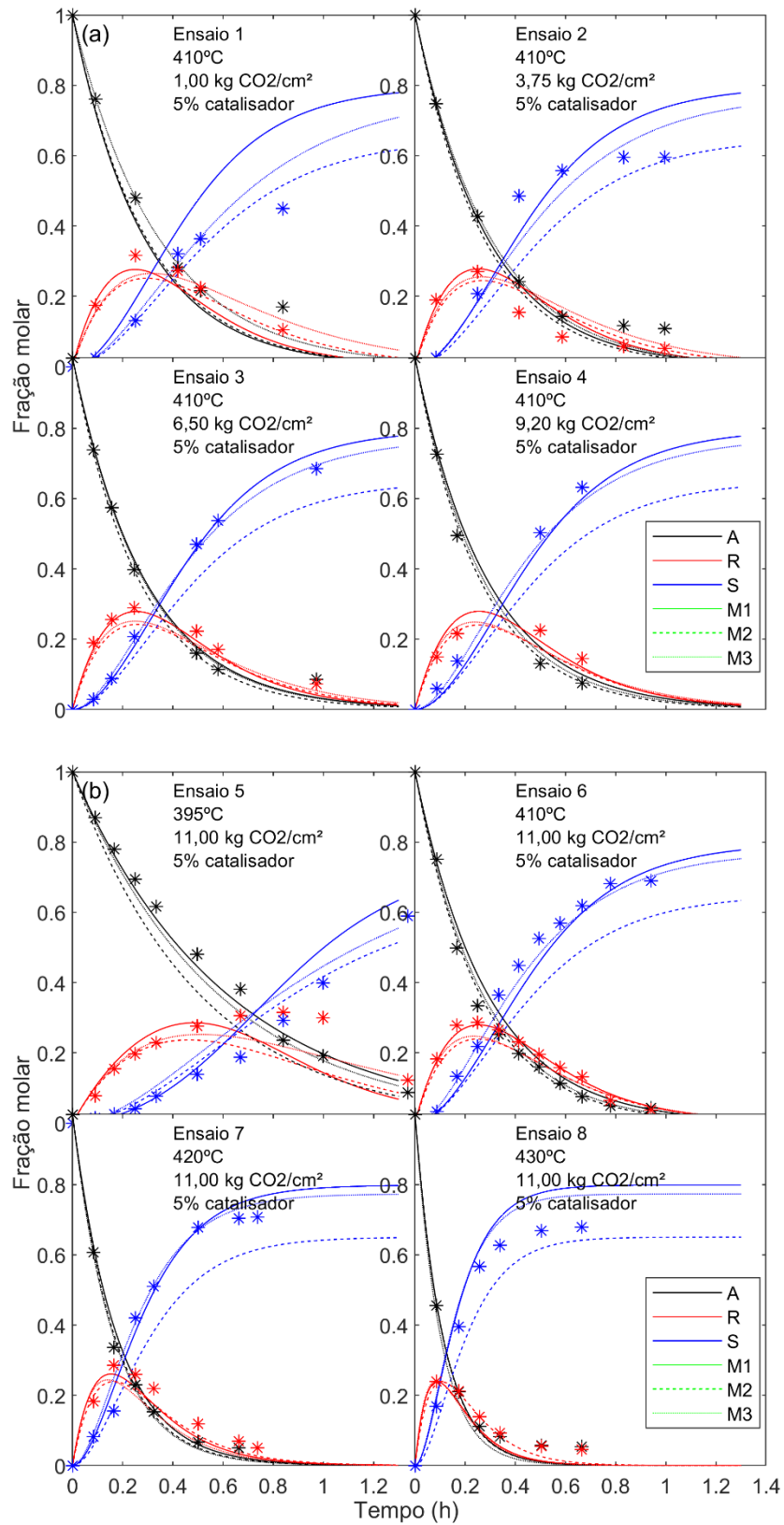
Fonte: elaborada pelo autor.

Os resultados obtidos conduzem a várias observações. Inicialmente, destacam-se os valores do somatório dos quadrados dos erros (*SSE*) obtidos em cada metodologia: espera-se que o menor valor indique o menor erro e, portanto, um resultado mais exato, que, neste caso, foi alcançado pela metodologia 3, de 0,428. Os coeficientes de determinação calculados evidenciam a qualidade do ajuste para cada uma das espécies químicas. Todas as metodologias representaram bem o reagente A, enquanto o intermediário R obteve pouca aderência ao modelo. Em comparação ao coeficiente de determinação do reagente A, a queda do valor do seu correspondente para o produto S pode ser explicada pela dependência entre a formação de produto S e a concentração do reagente A. Entre as metodologias propostas, existe um crescente aumento do R^2 da metodologia 1 para a 2 e da 2 para 3, exceto que, entre as metodologias 1 e 2, o produto S é melhor representado pela metodologia 1. O melhor resultado neste sentido foi observado na metodologia 3, com os maiores valores para todos os componentes. É importante ressaltar que, embora as estimativas do intermediário R tenham sido não tão representativas, considerando um coeficiente de determinação abaixo de 0,8, esta metodologia alcançou um patamar elevado de previsibilidade para o reagente A e o produto S.

Quanto aos intervalos de confiança calculados, em alguns casos, são muitas vezes maiores que o valor médio do parâmetro calculado, especialmente para o parâmetro $k_{0,3}$. Normalmente, espera-se que o intervalo de confiança de 95% dos valores dos parâmetros deve estar entre -2 e $+2$ desvios padrão em relação ao valor médio do parâmetro. Dessa forma, os intervalos de confiança calculados foram considerados grandes porque ultrapassam muitas vezes o valor do desvio padrão ou do próprio valor médio. Algumas hipóteses para este intervalo grande podem ser verificadas com a análise dos resíduos, que são debatidas em outro tópico.

Os resultados em que E_3 é negativa compõem cenários fisicamente impossíveis. Por outro lado, este comportamento pode ser interpretado matematicamente, uma vez que o valor do parâmetro $k_{0,3}$ que minimiza a função objetivo é aproximadamente nulo, ocasionando a perda da sensibilidade na resposta para variações do parâmetro E_3 . Este resultado converge com a redução do efeito da reação 3 (equação (24)) no balanço molar e, portanto, constitui um indício de que esta reação pode não ocorrer.

A figura 22 traz perfis de concentração em função do tempo obtidos a partir dos parâmetros estimados.



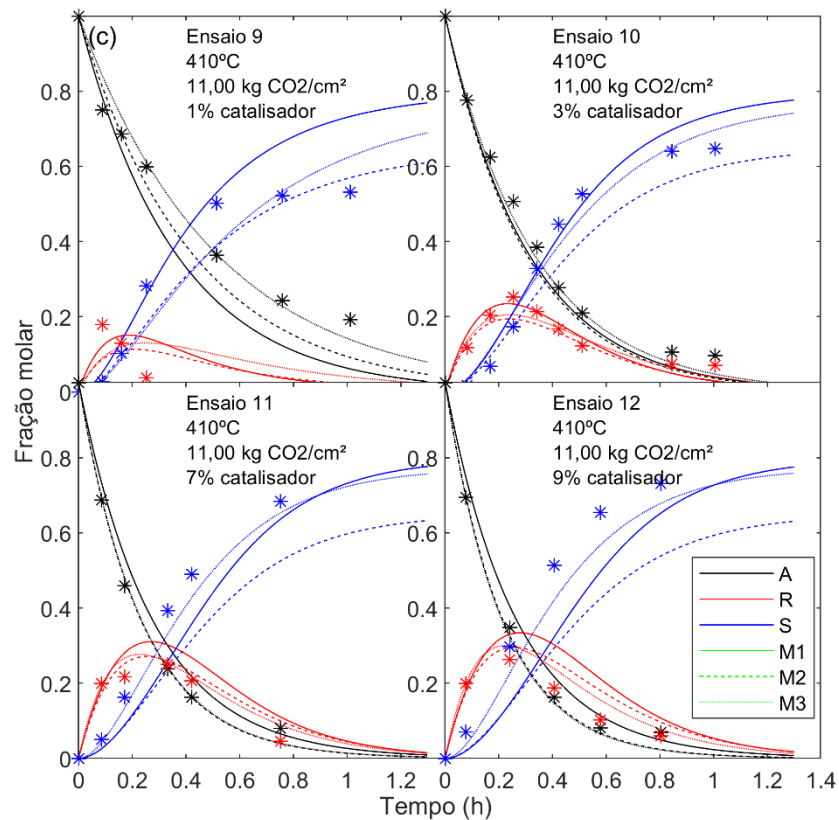
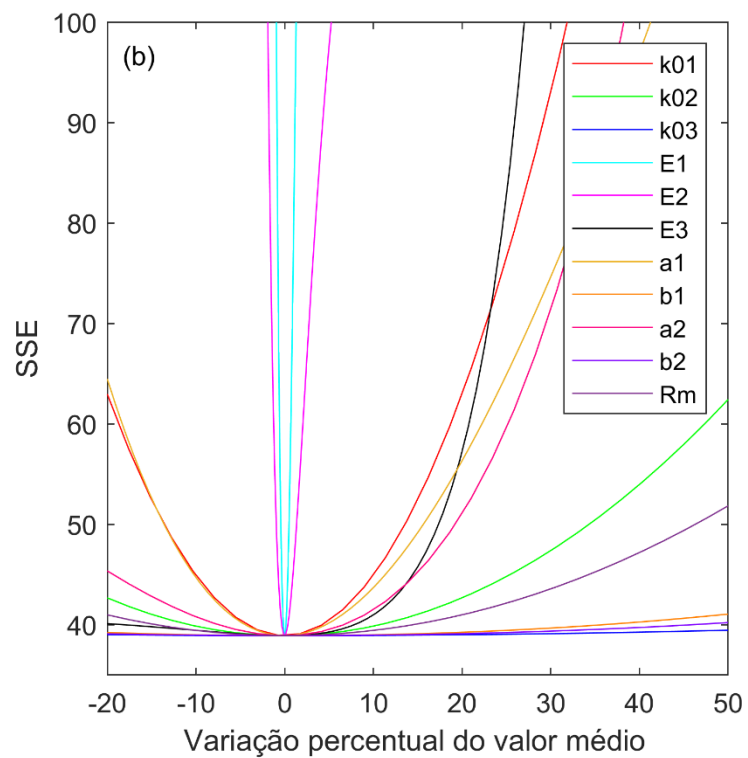
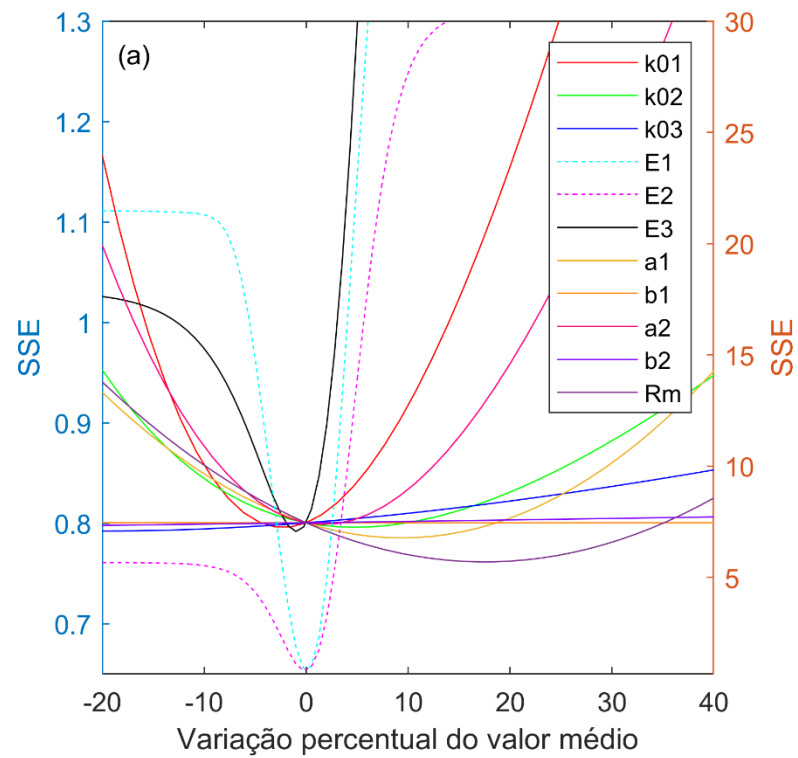


Figura 22 – Simulação do processo com base nos parâmetros estimados. Ensaio em que se variou (a) a pressão de dióxido de carbono, (b) a temperatura e (c) a quantidade de catalisador. M1, M2 e M3 referem-se às metodologias 1, 2 e 3, respectivamente. Os asteriscos representam os pontos experimentais. Fonte: elaborada pelo autor.

As simulações realizadas com base nos parâmetros estimados (figura 22) mostram que a regressão linear múltipla (M1) possui uma tendência em superestimar as concentrações dos componentes, enquanto a regressão não linear a partir das taxas de reação (M2) possui uma tendência de subestimar. Já a regressão não linear a partir das concentrações (M3) oscila, na maioria das vezes, entre as outras curvas, ora superestimando, ora subestimando, mas em menor grau, o que mostra uma maior proximidade com o fenômeno real.

5.2.3 Avaliação da sensibilidade dos parâmetros

As análises da sensibilidade dos parâmetros obtidos utilizando cada uma das metodologias propostas são mostradas na figura 23.



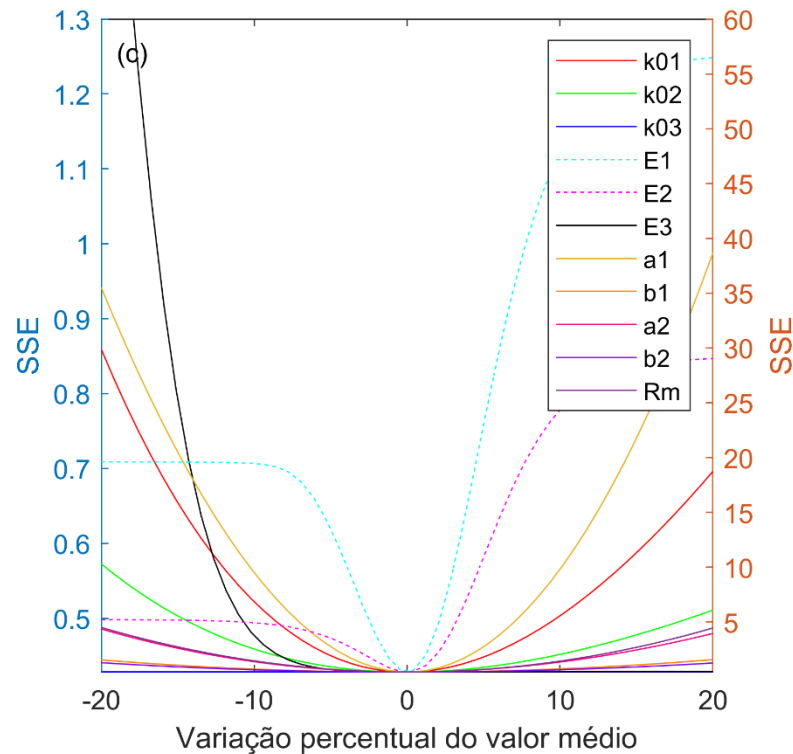


Figura 23 – Análise de sensibilidade. (a) Metodologia 1. (b) Metodologia 2. (c) Metodologia 3. Nos gráficos com dois eixos verticais, a ordenada à esquerda representa as linhas cheias e a ordenada à direita representa as linhas pontilhadas. Fonte: elaborada pelo autor.

No que se refere aos procedimentos de regressão, nem todos os parâmetros estimados por regressão linear múltipla (metodologia 1) corresponderam ao mínimo (figura 23a). Os parâmetros $k_{0,1}$, $k_{0,2}$, $k_{0,3}$, R_m e a_1 possuem mínimos posicionados em um ponto diferente de zero por cento de variação do parâmetro, portanto a regressão não resultou no mínimo global da função.

Por outro lado, as metodologias 2 e 3 demonstram inequivocamente o mínimo no ponto em que a variação do valor dos parâmetros é nula (figura 23b e figura 23c), indicando uma estimação de parâmetros adequada. Apesar disso, cabe ressaltar que as funções objetivo são diferentes e, por este motivo, possuem mínimos em locais distintos. Ocorre que a minimização a partir das taxas de reação (metodologia 2) não implica o menor valor possível para as diferenças entre a concentração medida e a concentração estimada, motivo pelo qual a *SSE* para a metodologia 2 é maior (ver tabela 4).

5.2.4 Avaliação dos resíduos

A figura 24 contém os resultados dos gráficos de dispersão dos resíduos para cada um dos resultados obtidos pelas metodologias propostas.

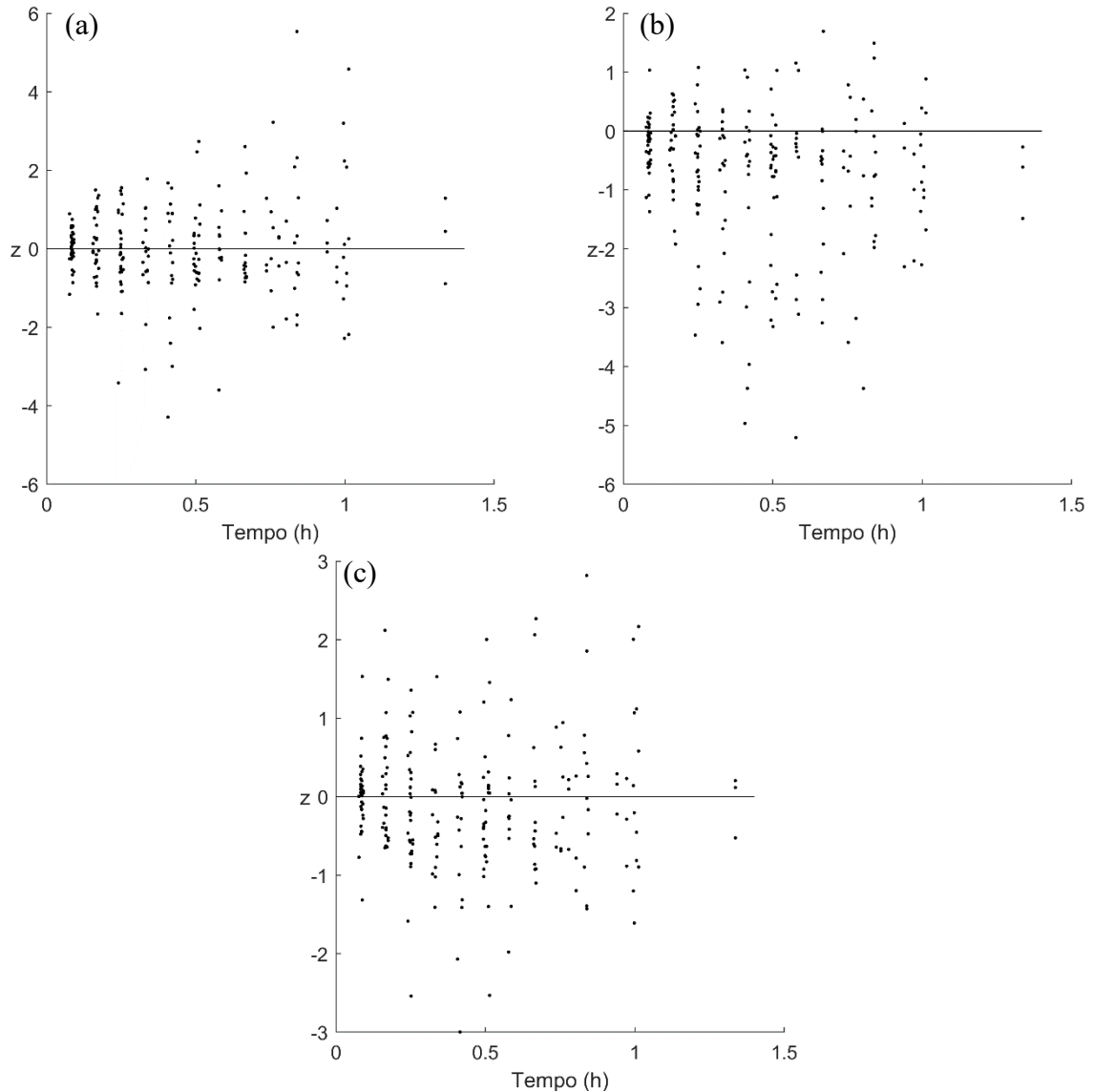


Figura 24 – Gráficos de z em função da variável independente, tempo. (a) Metodologia 1. (b) Metodologia 2. (c) Metodologia 3. Fonte: elaborada pelo autor.

Além deste, os parâmetros da distribuição normal são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros de ajuste da distribuição normal

Metodologia	Média	Desvio Padrão
1	-0.006	1.338
2	-0.821	1.268
3	-0.141	0.968

Fonte: elaborada pelo autor.

Na figura 24, são apresentados os gráficos dos resíduos normalizados em relação ao desvio padrão, conforme equação (20), em função do tempo. Nestes gráficos, a distância entre o ponto e a reta $z = 0$ demonstra a magnitude de divergência em relação ao valor experimental, sendo que o valor em z corresponde ao número de desvios padrão que o ponto estimado está longe do valor experimental. Com base no gráfico da figura 24b, observa-se que existe uma tendência de resíduos para baixo do valor médio para a metodologia 2. Esta observação é confirmada pela média dos resíduos, indicada na tabela 5, com o maior valor em módulo, igual a -0.821 . Em relação aos outros gráficos da figura 24, a distribuição dos resíduos é visualmente aleatória, porém, o gráfico em figura 24c mostra-se mais uniformemente distribuído em comparação aos dados do gráfico da figura 24a.

A figura 25 contém o ajuste das curvas de distribuição normal para cada um dos resultados obtidos pelas metodologias propostas.

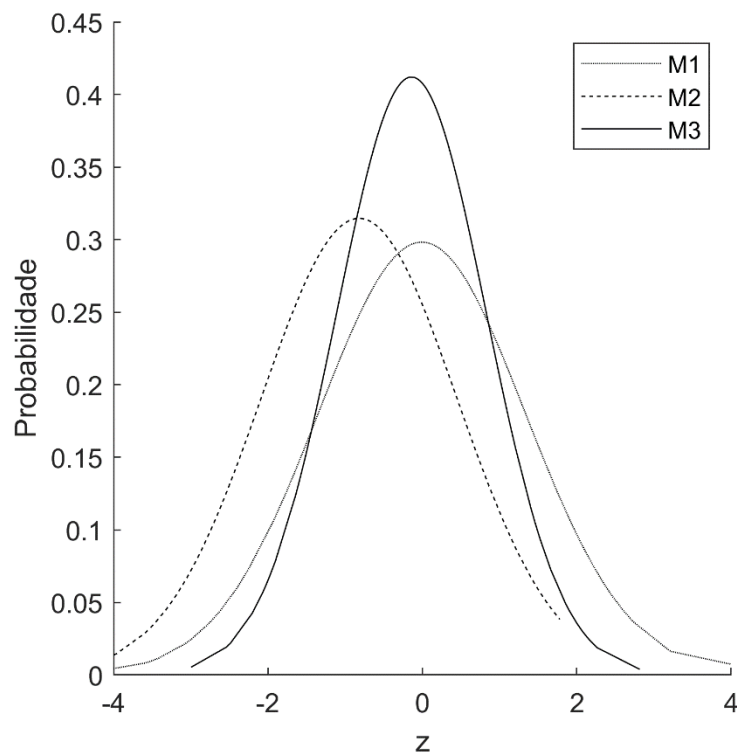


Figura 25 – Funções de distribuição normal ajustadas. A linha pontilhada representa os resíduos calculados com os parâmetros obtidos pela metodologia 1. A linha tracejada, analogamente, representa a metodologia 2. E, por fim, a linha cheia representa a metodologia 3. Fonte: elaborada pelo autor.

Com os valores dos parâmetros da tabela 5, as funções de distribuição normal, mostradas na figura 25, foram calculadas para cada um dos pontos experimentais e o gráfico foi feito pela conexão dos pontos por linhas. Dentre as metodologias, a metodologia 3 alcançou a menor variância, embora o resíduo não tenha sido aproximadamente nulo, o que indica um viés para subestimar as estimativas. Por outro lado, a metodologia 1 acerta em aproximar a média dos

resíduos em zero, em contrapartida possui uma variância maior. Também foram calculadas as distribuições de Student para os resíduos, mas, neste caso, elas se aproximaram muito ao perfil de distribuição normal, em função do alto grau de liberdade.

Na figura 26, são apresentados os gráficos de paridade entre o valor estimado e o valor experimental para os resultados das três metodologias.

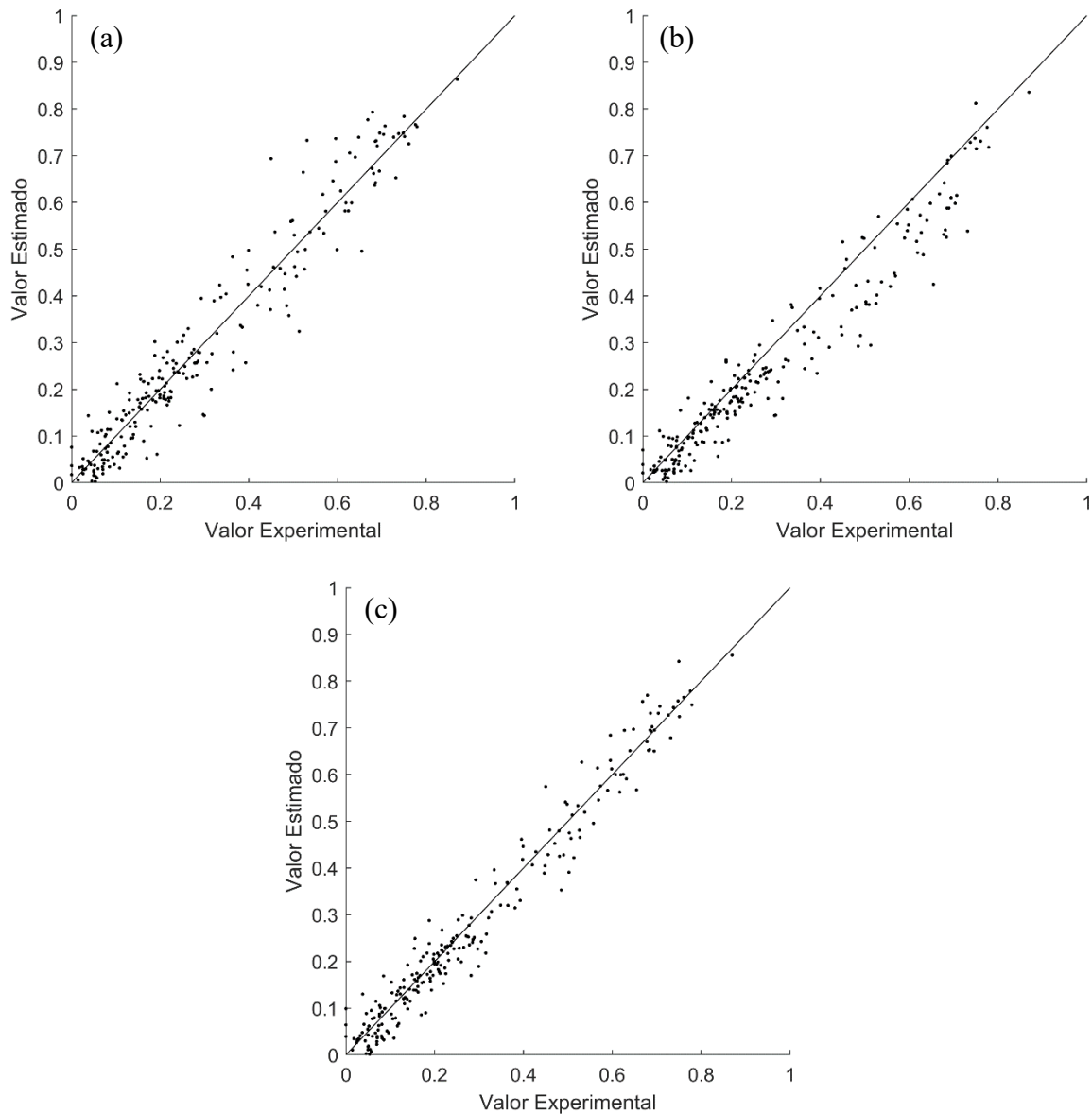


Figura 26 – Gráficos de paridade. (a) Metodologia 1. (b) Metodologia 2. (c) Metodologia 3.
Fonte: elaborada pelo autor.

Estes gráficos, ainda que digam respeito aos resíduos, oferecem uma nova perspectiva de comparação direta entre valor estimado e valor experimental. Começando pelo gráfico na figura 26b, nota-se visualmente que há uma subestimação nos valores estimados pela metodologia 2, corroborando as análises anteriores. Já em relação aos gráficos na figura 26a e

na figura 26c, observa-se uma maior proximidade à linha diagonal para os resultados da metodologia 3.

Em resumo, a metodologia 2 não conduziu à estimação de parâmetros representativos do processo devido ao viés de subestimação evidenciado nas análises de resíduos, enquanto a metodologia 1 foi a menos representativa devido a maior e possivelmente inconstante variância. A metodologia 3 se destaca pela distribuição uniforme e aleatória dos resíduos e pela menor variância, embora a média esteja razoavelmente longe de zero.

Retomando a análise dos intervalos de confiança dos parâmetros, observa-se nas figuras figura 24 e figura 26 que, por não apresentar vieses muito aparentes, sobretudo para M3, pode-se concluir que a representação do processo pelo modelo utilizado é adequada e todos os resíduos seguem um perfil de distribuição normal. Portanto, a metodologia de cálculo dos intervalos de confiança dos parâmetros também é adequada. Esta análise indica que a incerteza associada ao grande intervalo de confiança para alguns dos parâmetros pode ser explicada pela quantidade insuficiente de dados experimentais ou pela presença de ruído nos dados.

5.2.5 Comparação geral

Os principais critérios analisados neste trabalho são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 – Comparativo geral			
Critério	M1	M2	M3
SSE	0,801	1,020	0,428*
R_A^2	0,960	0,956	0,981*
R_R^2	0,709	0,732	0,758*
R_S^2	0,894	0,846	0,952*
Média dos resíduos	-0,006*	-0,821	-0,141
Desvio padrão dos resíduos	1,338	1,268	0,968*
Resíduos independentes	Sim	Sim	Sim
Intervalo de confiança dos parâmetros	Grande	Grande	Grande
Fisicamente consistente	Não	Não	Sim*

Os asteriscos (*) representam os melhores valores. Fonte: elaborada pelo autor.

Resumidamente, a partir dos critérios na tabela 6, M3 apresentou os valores mais representativos do processo e os únicos fisicamente consistentes. Embora alguns parâmetros tenham apresentado intervalos de confiança grandes, os resultados de M3 são relativamente mais significativos. A previsão da composição do componente intermediário é baixa em

comparação aos outros componentes, o que pode limitar a aplicação hipotética dos parâmetros cinéticos estimados em um projeto.

Não foi possível comparar os resultados obtidos com outros trabalhos sobre o processo Henkel, pois a literatura sobre este processo é escassa.

6 CONCLUSÃO

A proposta central deste trabalho foi responder quais são as vantagens e desvantagens envolvidas (1) na regressão linear múltipla de um problema não linear transformado em comparação a regressão não linear e (2) no uso de uma variável preditora previamente estimada, neste caso a taxa de reação, em comparação ao uso da variável diretamente observada no experimento, neste caso a concentração.

As diferentes metodologias aplicadas e seus resultados, com o apoio das ferramentas estatísticas, corresponderam às expectativas que já eram estabelecidas na literatura: (1) a linearização de funções pode implicar acúmulo de erros; (2) a minimização de uma função objetivo baseada em uma variável diferente daquela diretamente medida, isto é, que passou por algum tratamento antes da regressão, pode conduzir a um resultado que não corresponde ao ótimo do problema original.

A comparação dos resultados deste estudo de caso indica que o uso de uma variável pré-processada forneceu um conjunto de valores dos parâmetros menos representativos, mais enviesados e com maior variância dos resíduos quando comparado ao processo em que foram usadas as variáveis diretamente observadas experimentalmente. O fato de haver uma etapa precursora para obter os valores desta variável já indica que ocorrerá propagação dos erros numéricos associados ao pré-processamento. É verdade que a integração numérica também possui erros numéricos inerentes, mas o que os resultados demonstram é que estes erros de integração numérica impactam relativamente menos o resultado da estimação de parâmetros.

Outra conclusão alcançada a partir dos resultados do estudo de caso é que a regressão do problema não linear transformado não alcança o mínimo global, uma vez que, por meio da análise de sensibilidade, os valores médios dos parâmetros não coincidiram no mesmo ponto. Dessa forma, seria possível reduzir ainda mais o valor da função objetivo.

Além da análise dos resíduos e do valor da função objetivo, os parâmetros calculados pelas metodologias 1 e 2 (ver tabela 4), ainda que apresentem uma coerência matemática entre os pontos experimentais e as curvas de concentração simuladas, representam uma situação fisicamente impossível.

A comparação desses resultados levanta uma preocupação crítica em relação aos trabalhos científicos que abordam a estimação de parâmetros, porque, como demonstrado neste, o uso de diferentes metodologias de estimação de parâmetros levou a diferentes resultados, mais ou menos representativos. Isso significa que, a depender da metodologia empregada, existe a

possibilidade de os valores terem sido inadequadamente estimados. Nesse sentido, pode-se citar os exemplos mostrados na seção 3.8, em que todos os trabalhos citados nesta seção empregam a regressão não linear realizada por meio da resolução de um problema de otimização e não a regressão analítica do problema linearizado como meio de estimar os parâmetros.

Por fim, é importante salientar o papel da otimização. A aplicação da otimização determinística associada a regressão não linear trouxe melhorias ao processo que se dá entre a realização do experimento físico e a obtenção dos parâmetros cinéticos, com a contrapartida, entretanto, de elevar a complexidade dos métodos matemáticos e numéricos envolvidos, além do custo computacional.

Além de todas as questões aqui debatidas, a estimativa inicial pode ser melhor trabalhada, sem a necessidade de se utilizar a solução analítica do problema linearizado como estimativa inicial para o processo de otimização. Como sugestão, a aplicação de um método de otimização estocástica para iniciar a busca têm sido objeto de estudo de pesquisas mais recentes envolvendo estimação de parâmetros cinéticos. Tendo em vista a natureza de múltiplos mínimos locais nos problemas mais complexos, a obtenção de estimativas iniciais deve ser mais explorada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCÁZAR, L. A.; ANCHEYTA, J. Sensitivity analysis based methodology to estimate the best set of parameters for heterogeneous kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, v. 128, n. 2–3, p. 85–93, 2007.
- ATKINSON, K. E. *Introduction to Numerical Analysis*. Iowa: Wiley, 1978. v. 8.
- CAMAHAN, B.; LUTHER, H. A.; WILKES, J. O. *Applied Numerical Methods*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1969.
- CAMPOS, B. L. DE O.; COSTA, A. O. S. DA; COSTA JUNIOR, E. F. DA. Mathematical modeling and sensibility analysis of a solar humidification-dehumidification desalination system considering saturated air. *Solar Energy*, v. 157, n. August, p. 321–327, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.08.029>>.
- CCOPA, E. *et al.* Evaluation of optimization techniques for parameter estimation : Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature. v. 41, p. 1682–1687, 2006.
- EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. *Optimization of chemical processes*. [S.l.]: McGraw-Hill, 2001.
- FÉLIX, G.; ANCHEYTA, J.; TREJO, F. Sensitivity analysis of kinetic parameters for heavy oil hydrocracking. *Fuel*, v. 241, n. April 2018, p. 836–844, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.058>>.
- FOGLER, H. S. *Essentials of Chemical Reaction Engineering*. [S.l.]: Pearson Education, 2010.
- LEITE, B. *et al.* Comparing different methods for estimating kinetic parameters of whey protein heat-induced denaturation in infant milk formulas. *Journal of Food Engineering*, v. 292, n. May 2020, p. 110272, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110272>>.
- LI, M. *et al.* Kinetic investigations of p-xylene oxidation to terephthalic acid with a Co/Mn/Br catalyst in a homogeneous liquid phase. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 22, p. 9017–9026, 4 jun. 2014. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie403446b>>. Acesso em: 22 fev. 2021.
- LONG, F. X.; GEVERT, B. S. Kinetic parameter estimation and statistical analysis of vanadyl etioporphyrin hydrodemetallization. *Computers and Chemical Engineering*, v. 27, n. 5, p. 697–700, 2003.
- NAPOLEÃO, D. C. *et al.* Estudo da degradação do corante têxtil laranja direto 26 frente ao processo fenton: acompanhamento cinético e avaliação de toxicidade. 2018, Foz do Iguaçu: [s.n.], 2018. p. 1–8.
- NOGUEIRA, I. B. R.; PONTES, K. V. Parameter estimation with estimability analysis applied to an industrial scale polymerization process. *Computers and Chemical Engineering*, v. 96, p. 75–86, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.10.013>>.
- OGATA, Y.; NAKAJIMA, K. Kinetics and mechanism of the rearrangement of potassium phthalate. *Society of Chemical Industry*, p. 749, 1964.

OGATA, Y.; NAKAJIMA, K. Kinetics and mechanism of the rearrangement of potassium phthalate. *Tetrahedron*, v. 21, n. 9, p. 2393–2400, 1 jan. 1965.

REVANKAR, V. V. S.; DORAISWAMY, L. K. A Kinetic Study of the Disproportionation of Potassium Benzoate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 8, p. 1691–1695, 1987.

SÁMANO, V. *et al.* Revisiting the importance of appropriate parameter estimation based on sensitivity analysis for developing kinetic models. *Fuel*, v. 267, n. December 2019, p. 117113, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117113>>.

SEBER, G. A. F.; WILD, C. J. *Nonlinear regression (Wiley Series in Probability and Statistics)*. [S.l: s.n.], 2003.

SILVEIRA, J. C.; DA COSTA, A. O. S.; DA COSTA, E. F. Modeling of basil essential oil extraction with variable diffusion coefficient. *Engenharia Agrícola*, v. 37, n. 4, p. 717–726, 2017.

SNELL, J.; MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. [S.l: s.n.], 1995. v. 158.

TIRADO, A.; ANCHEYTA, J. Defining appropriate reaction scheme for hydrotreating of vegetable oil through proper calculation of kinetic parameters. *Fuel*, v. 242, n. January, p. 167–173, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.100>>.

TOMÁS, R. A. F.; BORDADO, J. C. M.; GOMES, J. F. P. P-xylene oxidation to terephthalic acid: A literature review oriented toward process optimization and development. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 10, p. 7421–7469, 9 out. 2013.

VICENTE, H. *et al.* Streamlining the estimation of kinetic parameters using periodic reaction conditions: The methanol-to-hydrocarbon reaction as a case study. *Chemical Engineering Journal*, v. 435, n. January, 2022.

WEISBERG, S. *Applied Linear Regression*. Hoboken: Wiley, 2005. Disponível em: <<https://nurse.plus/become-a-nurse/4-most-commonly-used-iv-fluids/>>.

XAVIER, M. S.; FERREIRA, E. Estratégias para ajuste de perfis de concentração para cálculo das taxas de reação. *Exatas Online*, v. 13, p. 32–49, 2022.

ZHANG, H. J. *et al.* Reaction kinetics analysis of heavy oil visbreaking with reduced diffusion limitation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 159, n. August, p. 105296, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105296>>.