

Estratégias para ajuste de perfis de concentração para cálculo das taxas de reação

Strategies for fitting concentration profiles in order to calculate reaction rates

Marcelo Segala Xavier^{1*}, Esly Ferreira da Costa Junior¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ),
Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, CEP 31270-910 – Belo Horizonte, MG – Brasil

*marcelosegalaeq@gmail.com

Resumo

Entre os diversos métodos existentes para calcular as taxas de reação de dados de concentração em função do tempo, muitos possuem erros inerentes ao procedimento ou podem apresentar contradições em relação ao experimento. Este estudo traz uma abordagem do método de ajuste de perfis de concentração objetivando o cálculo das taxas de reação por diferenciação da função obtida. Para tanto, um conjunto de dados cinéticos da literatura foi utilizado. Com o intuito de minimizar erros e problemas, foram testadas diversas formas de ajuste de dados: inicialmente, foi feita a regressão polinomial, a qual forneceu estimativas incoerentes com os ensaios. Em seguida, foi testada a possibilidade de restringir a regressão polinomial com informações físicas conhecidas, resolvendo-a como um problema de otimização restrita, porém, os perfis obtidos apresentavam inconsistências em relação aos ensaios. Por fim, uma estratégia diferente foi utilizada: a regressão via resolução de um problema de otimização associada a um modelo de regressão compatível com o perfil de concentração. Os resultados alcançados se mostraram altamente representativos e não apresentaram inconformidades em comparação com os dados experimentais.

Palavras-chave: estimação de parâmetros, otimização, perfis de concentração, cinética química.

Abstract

Among the various existing methods to calculate the reaction rates of concentration data as a function of time, many have inherent errors in the procedure or may present contradictions related to the experiment. This study presents an approach to concentration profiles fitting method in order to calculate reaction rates by differentiating the obtained function. Therefore, a set of kinetic data from the literature was used. Intending to minimize errors and problems, several ways of fitting were tested: initially, polynomial regression was performed, which provided estimates that were inconsistent with the experiments. Then, the possibility of restricting the polynomial regression with known physical information was tested, solving it as a restricted optimization problem, however, the obtained profiles presented inconsistencies in relation to the experiments. At last, a different strategy was used: doing regression by solving an optimization problem in which the model was compatible with the experimental data trends. The results achieved proved to be highly representative and did not present nonconformities in comparison with the experimental data.

Keywords: parameter estimation, optimization, concentration profiles, chemical kinetics.

Introdução

Uma grande parte dos experimentos cinéticos são registrados na forma de dados de concentração ao longo do tempo, os quais são obtidos por ensaio em reator batelada. Apesar de comum, este tipo de dado frequentemente não é suficiente para estimar diretamente os parâmetros cinéticos, que são essenciais para o projeto de reatores. Isso acontece porque os parâmetros cinéticos integram uma equação diferente, chamada lei de velocidade, em que, geralmente, a concentração é a variável independente e a sua derivada em relação ao tempo, chamada taxa de reação, é a variável dependente [1,2]. Consequentemente, a determinação do valor da taxa de reação é um dos obstáculos no processo de estimação de parâmetros que devem ser superados.

A determinação de parâmetros cinéticos é alcançada por meio da medição da concentração como uma função do tempo em conjunto com o método diferencial, integral, ou dos mínimos quadrados para calcular a ordem de reação, a velocidade específica de reação ou qualquer outro parâmetro. Contudo, o uso de algum desses métodos usualmente é precedido pela estimativa da taxa de reação nos pontos experimentais [1].

Existem inúmeras formas para se calcular a derivada de pontos experimentais, entre elas: (1) diferenciação gráfica; (2) fórmulas de diferenciação numéricas; e (3) diferenciação de um ajuste polinomial dos dados [1,3]. Entretanto, a busca por melhores estimativa requer a minimização dos erros derivados da análise quantitativa escolhida. Todos os três métodos citados anteriormente possuem erros inerentes ao procedimento [1,3,4]. Por exemplo, Fogler [1] explica que 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. Portanto, o presente artigo propõe uma estratégia para o cálculo da taxa de reação baseada no ajuste dos dados via resolução de um problema de otimização e em modelos de regressão compatíveis com os perfis de concentração.

Com o intuito de demonstrar essa técnica, este trabalho traz um caso de ajuste de dados cinéticos do processo Henkel, usado para produzir um dos componentes precursores na indústria de polímeros, o ácido tereftálico (TPA) [5,6]. Esse processo é composto por duas reações em série e uma reação em paralelo, conforme as equações abaixo:



O processo se inicia com o desproporcionamento do reagente benzoato de potássio (componente A), representado pela equação (1), 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 (2). Além disso, ocorre uma terceira reação que é uma autocatálise provocada pelo tereftalato de potássio (S), equação (3) [7–9].

Revankar e Doraiswamy [7] publicaram um estudo cinético deste processo, no qual sugerem as seguintes leis de velocidade para as reações:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (4)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R - k_3 C_R C_S \quad (5)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R + k_3 C_R C_S \quad (6)$$

Dessas, apenas a equação (4) pode ser integrada analiticamente, que é uma das formas para se estimar o perfil de concentração, como Nascimento et al. [10] demonstra ao definir um perfil de concentração para o composto químico. As demais equações são não lineares e acopladas. Neste caso, existem duas formas para resolver essas equações: a primeira é calcular numericamente as derivadas; e a segunda é

calcular previamente pelo menos alguma das variáveis que permita a resolução analítica do sistema. Um exemplo de caminho possível seria determinar funções para os perfis de concentração e calcular analiticamente as derivadas a partir dessas funções, que é o ponto de abordagem deste trabalho.

Outra alternativa para o ajuste de dados é a análise gráfica do logaritmo da razão entre concentração e concentração inicial, ou o inverso da concentração, como variável dependente, em função do tempo, variável independente [1]. As curvas geradas fornecem indícios da ordem de reação, uma vez que existe um perfil característico para cada ordem de reação que pode ser reconhecido nesses gráficos. Napoleão et al. [11] faz esse tipo de análise, evidenciando a relação entre a curva gerada e a ordem de reação mais adequada para representar os dados cinéticos. Entretanto, no presente caso, essa abordagem não é suficiente devido a existência de produtos intermediários.

Desse modo, respeitando-se as mesmas premissas do artigo de Revankar e Doraiswamy [7] em relação às taxas de reação, isto é, considerando-se as mesmas leis de velocidade e os mesmos dados experimentais, este estudo aborda uma estratégia de regressão dos dados a fim de que seja possível obter estimativas dos valores das taxas de reação de cada componente. Para o reagente A, a integração analítica da equação (4) fornece o perfil de concentração que é uma função exponencial. Já o grupo dos intermediários R e o produto S requerem uma abordagem mais complexa, principalmente devido ao comportamento aproximadamente constante, assintótico, da concentração nos pontos experimentais finais. Inicialmente, foram realizadas as regressões polinomiais das curvas, porém, o comportamento assintótico presente nos ensaios não foi bem refletido nas curvas polinomiais. Em resumo, as curvas polinomiais não são capazes de reproduzir o comportamento físico exibido nos ensaios. Em face disso, a exemplo de Freitas et al. [12], outra tentativa foi utilizar informações físicas obtidas *a priori* na regressão dos parâmetros de expressões polinomiais realizada por meio da resolução de um problema de otimização restrita, com o intuito de buscar uma solução que respeite o comportamento físico evidenciado nos ensaios experimentais. Entretanto, ainda assim, as curvas obtidas contrariavam as tendências exibidas nos ensaios, o que motivou o desenvolvimento das estratégias a serem apresentadas.

Metodologia

Os dados foram coletados da literatura. Revankar e Doraiswamy [7] apresentaram dados experimentais obtidos por ensaios em batelada do processo Henkel variando-se a temperatura, a pressão de gás carbônico e a quantidade de catalisador (ver tabela 1). Para cada parâmetro operacional, foram realizados 4 ensaios com diferentes valores, totalizando 12 ensaios. As medidas de concentração foram convertidas em fração molar, já que foram originalmente apresentadas na forma de fração mássica ao longo do tempo.

Tabela 1: Planejamento dos experimentos de Revankar e Doraiswamy [7]

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

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

Para qualquer modelo utilizado, as regressões para determinação dos parâmetros das equações de cada correlação testada podem ser resolvidas tratando-as como um problema de otimização. Um problema de otimização consiste em ao menos uma função objetivo, a qual deve ser minimizada, havendo ou não restrições de igualdade ou restrições de desigualdade [13]. No presente caso, a função objetivo é o somatório dos quadrados dos erros de predição, que é a diferença entre o valor estimado, y' , e o valor experimental, y , em cada ponto, conforme a seguinte equação:

$$S(p) = \sum_{i=1}^n (y'_i(p) - y_i)^2 \quad (7)$$

Em que $S(p)$ é o somatório dos quadrados dos erros de predição, p é o vetor de parâmetros (variáveis do problema de otimização) da correlação testada e n é o número de pontos experimentais do ensaio.

A regressão proposta é composta pela otimização conjugada com o modelo de equação escolhido. Neste sentido, 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.

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

$$C_A(t) = p_1 e^{p_2 t} \quad (8)$$

Sendo C a concentração e o subscrito A referente à espécie de mesmo símbolo, t o tempo e p_1 e p_2 os parâmetros do modelo.

Como o reagente diminui com o passar do tempo, o parâmetro p_2 da equação (8) é essencialmente um valor negativo, então essa 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, p_3 , como é mostrado a seguir:

$$C_A(t) = p_1 e^{p_2 t} + p_3 \quad (9)$$

O limite dessa equação para o tempo que tende ao infinito é um valor que pode ser diferente de zero e, por este motivo, 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 [1] 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 para valores elevados de tempo. Assim, o uso da seguinte forma foi proposto:

$$C_S(t) = \frac{t^{p_1}}{p_2 + p_3 t^{p_1}} \quad (10)$$

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

Diferentemente das equações (8) e (9), a equação (10) 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 (10) de modo a torná-la linear nos parâmetros (linearização):

$$\frac{1}{C_S(t)} = \frac{p_2}{t^{p_1}} + p_3 \quad (11)$$

Ao atribuir um valor para p_1 , os valores dos demais parâmetros desta equação (11) podem ser calculados por regressão linear. Assim, observou-se os dados do ensaio 2 (figura 1) para que algum valor de p_1 pudesse ser arbitrado com base no perfil temporal, possibilitando a solução da equação (11).

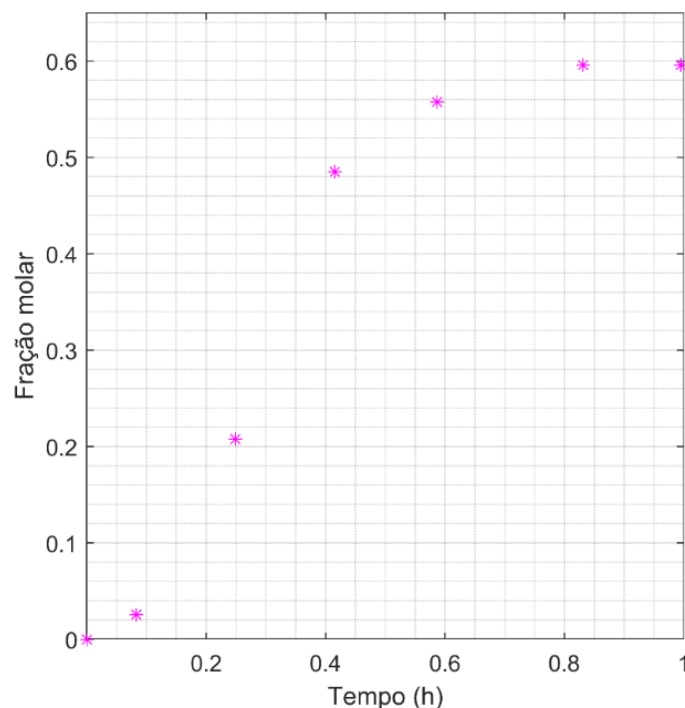


Figura 1: Dados experimentais do ensaio 2.

Verifica-se na equação (10) 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 p_2 . A exemplo do comportamento exibido na figura 1, 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 $p_1 = 2$ não seria suficiente para descrever o perfil experimental e foi estabelecido que $p_1 = 3$, logo a equação (10) linearizada se torna:

$$\frac{1}{C_S(t)} = \frac{p_2}{t^3} + p_3 \quad (12)$$

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

$$Y = p_2 X + p_3 \quad (13)$$

A regressão linear da equação (13) fornece as estimativas iniciais para os parâmetros p_2 e p_3 , o que em conjunto com o valor previamente estabelecido de $p_1 = 3$ completa o procedimento para a determinação da estimativa inicial do vetor $\mathbf{p}$ usada na resolução do problema de otimização, ou seja, minimização da equação (7).

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. 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 (ver figura 2). 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.



Figura 2: Estratégia para ajuste dos dados do componente intermediário R.

A junção de duas funções para essa regressão depende de duas etapas: (1) determinação de uma boa estimativa inicial para os parâmetros $\mathbf{p}$ 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 das mesmas. Essas etapas são esquematizadas na figura 3, exibida a seguir:

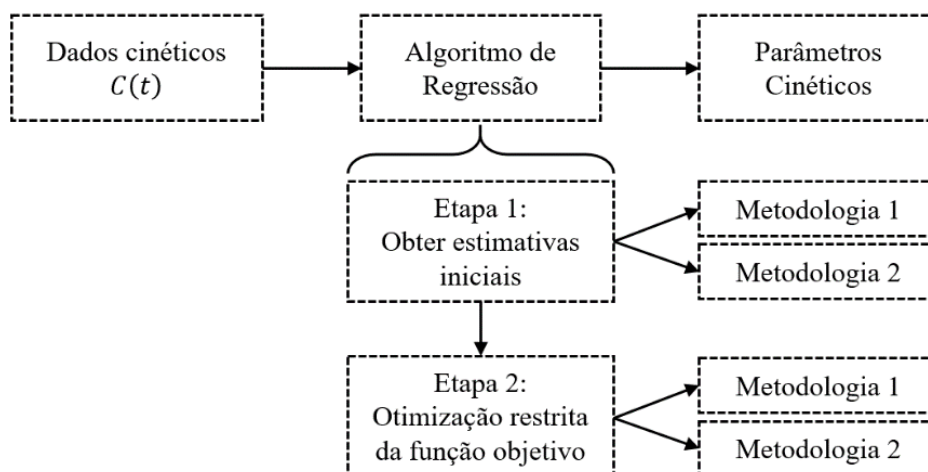


Figura 3: Resumo do algoritmo para regressão das curvas do componente intermediário R.

Em ambas as etapas, duas metodologias foram propostas e a segunda traz melhorias em relação a primeira de modo que foi possível a obtenção de soluções viáveis. Embora a segunda metodologia seja suficiente para atingir os objetivos da regressão, é importante citar ambas para demonstrar quais critérios se mostraram mais relevantes na resolução das regressões.

Para fins de cálculo do somatório dos erros de predição ao quadrado, $S(\mathbf{p})$, os pontos anteriores ao ponto de interconexão são calculados considerando o polinômio e os pontos posteriores são calculados considerando a exponencial. Conforme a seguinte equação:

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{n_{\text{POL}}} (y'_{i,\text{POL}}(\mathbf{p}) - y_{i,\text{POL}})^2 + \sum_{i=n_{\text{POL}}+1}^n (y'_{i,\text{EXP}}(\mathbf{p}) - y_{i,\text{EXP}})^2 \quad (14)$$

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. É importante ressaltar que quando $n_{\text{POL}} = n$ o segundo somatório, referente a curva exponencial, é nulo.

Em relação à etapa 1, a primeira metodologia emprega 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. 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 dos 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 4.

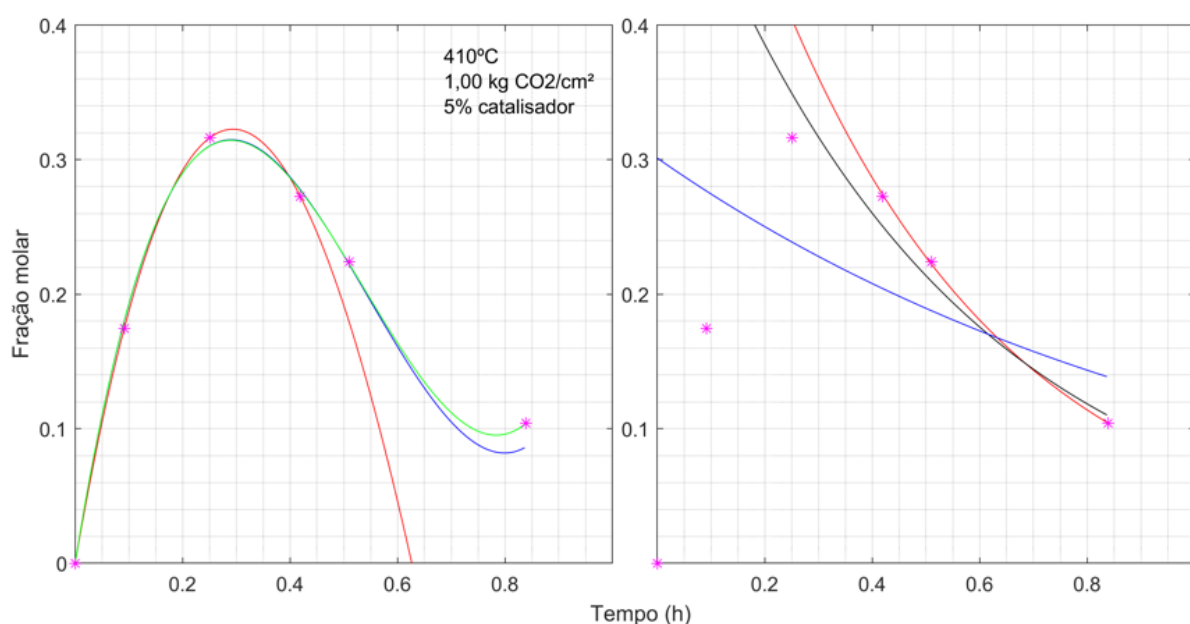


Figura 4: Exemplo de curvas polinomiais e exponenciais obtidas no algoritmo de obtenção das estimativas iniciais.

O gráfico à esquerda da figura 4 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, que são produtos da 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 menor valor é 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 4, 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 é a melhor estimativa inicial.

Além disso, existem outros critérios a serem verificados nas curvas da figura 4. 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 4, a curva vermelha (lado esquerdo) seria rejeitada imediatamente. Isso é razoável em função de evitar suprimir o erro experimental inerente dos dados, proporcionando um maior 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 a minimização ocorre, os parâmetros são alterados e as curvas se ajustam visando a construção desse ponto de interconexão.

A primeira metodologia de restrição sugerida 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, $F(\mathbf{p})$, representado pela equação (15). O ponto cujo tempo em que essa diferença for menor é escolhido como novo ponto de interconexão. Nesse sentido, o valor $F(\mathbf{p})$ do ponto de interconexão deve tender a zero para que seja uma solução viável.

$$F(\mathbf{p}) = \left(\frac{dy_{\text{POL}}(\mathbf{p})}{dt} - \frac{dy_{\text{EXP}}(\mathbf{p})}{dt} \right)^2 \quad (15)$$

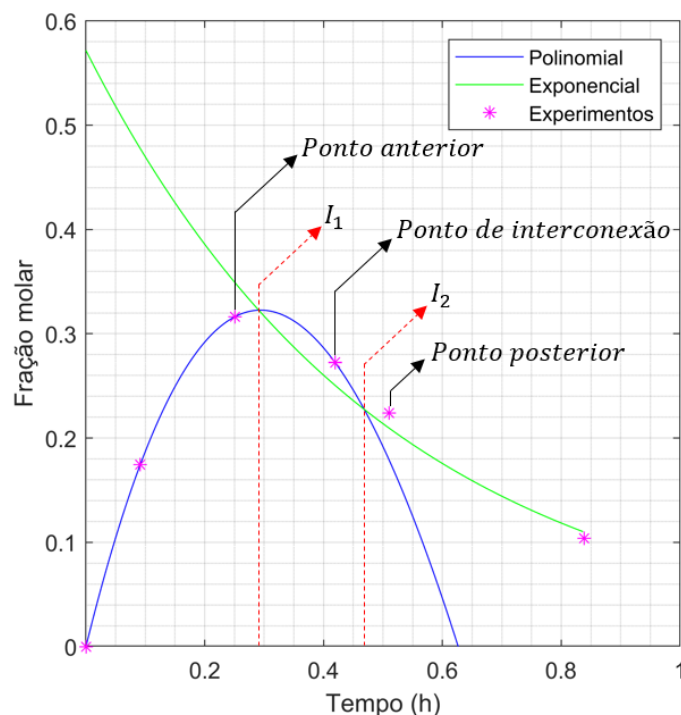


Figura 5: Exemplo de aplicação da primeira metodologia de restrição do algoritmo de otimização. O procedimento descrito anteriormente é ilustrado graficamente na figura 5:

Analisando a figura 5, 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 $F(\mathbf{p})$ para cada interseção. O tempo de menor valor $F(\mathbf{p})$ é escolhido como novo ponto, ou tempo, de interconexão. Por fim, verifica-se o valor do parâmetro $F(\mathbf{p})$, 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} .

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 (15), de forma que a nova definição carrega a soma de uma parcela correspondente ao quadrado da diferença entre os valores da função, conforme a seguinte equação:

$$F'(p) = (y_{POL}(p) - y_{EXP}(p))^2 + \left(\frac{dy_{POL}(p)}{dt} - \frac{dy_{EXP}(p)}{dt} \right)^2 \quad (16)$$

Um resumo do procedimento descrito para a regressão do conjunto de componentes intermediários, R, é apresentado na figura 6 a seguir:

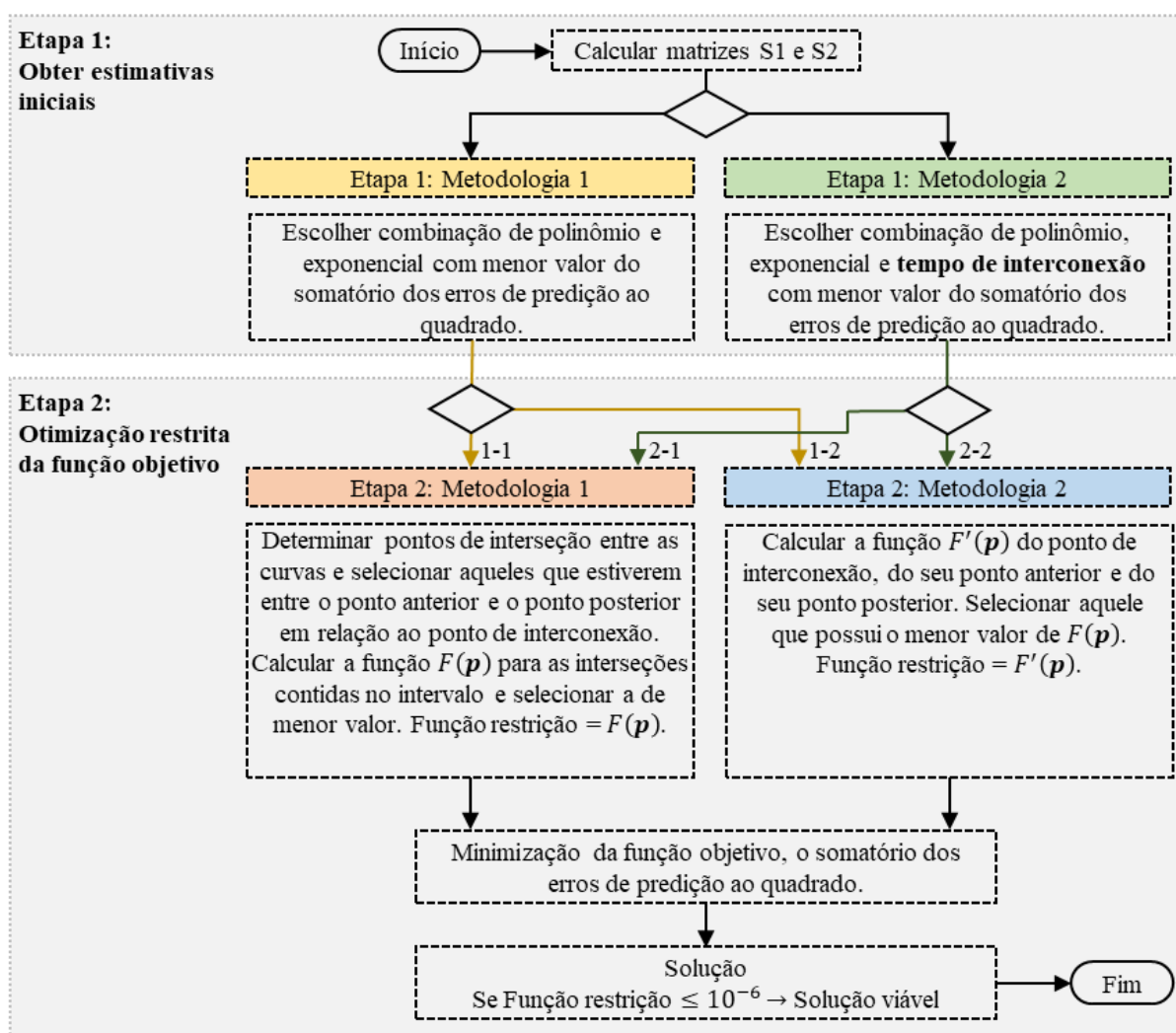


Figura 6: Resumo do algoritmo de regressão do componente intermediário R.

Finalmente, com as equações (9), (10) e um conjunto de equações polinomial e exponencial ajustado, o cálculo das velocidades de reação é definido pela derivada dessas equações, a saber:

$$dC_A/dt = p_1 p_2 e^{p_2 t} \quad (17)$$

$$dC_R/dt = 3p_1 t^2 + 2p_2 t + p_3 \rightarrow \text{Polinomial} \quad (18)$$

$$dC_R/dt = p_1 p_2 e^{p_2 t} \rightarrow \text{Exponencial} \quad (19)$$

$$dC_S/dt = p_1 p_2 t^{p_1-1} / (p_3 t^{p_1} + p_2)^2 \quad (20)$$

Resultados e Discussão

Iniciando pelas regressões do reagente A, dois modelos foram utilizados: as equações (8) e (9). A seguinte figura possui as curvas resultantes das regressões utilizando esses modelos.

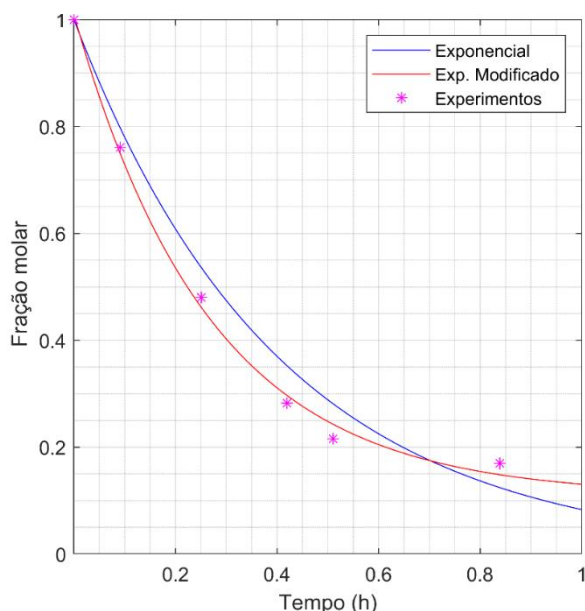


Figura 7: Regressões para os dados do reagente A do ensaio 1.

Na figura 7, ao observar a curva em azul, modelo exponencial, percebe-se que a tendência desta curva ao zero quando $t \rightarrow \infty$ 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 (9), 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, esse 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 essa 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 8.

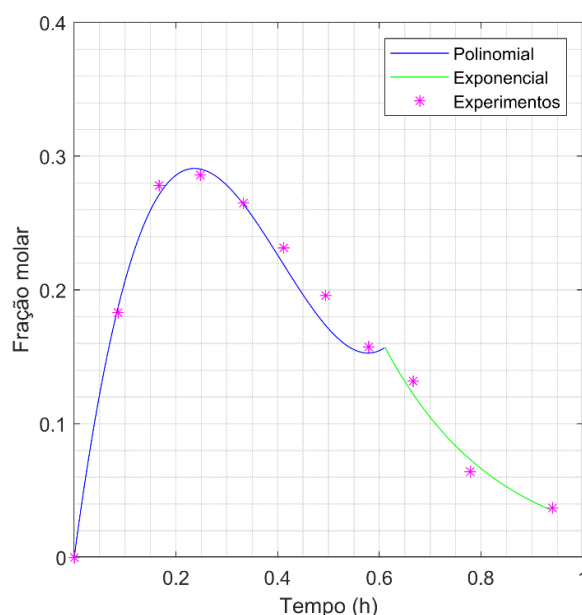


Figura 8: Resultado não viável obtido pela metodologia 1-1 para o ensaio de número 6.

Nessa 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 $F(\mathbf{p})$ para o ponto de mudança em $t = 0,61 \text{ [h]}$ 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. Essa observação motivou a construção de uma nova metodologia para definir estimativas iniciais, descrita neste artigo como metodologia 2 para estimativas iniciais. Considerando os dados do ensaio 6 e a metodologia 2 para estimativas iniciais, o ajuste resultou no seguinte gráfico:

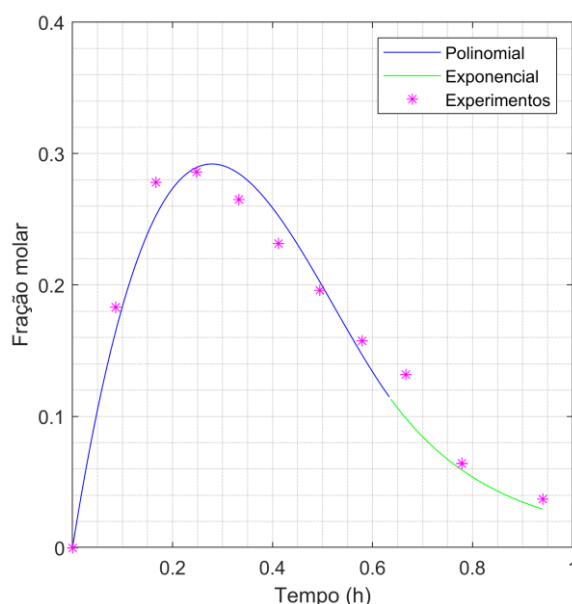


Figura 9: Resultado viável obtido pela metodologia 2-1 para o ensaio de número 6.

Avaliando-se o gráfico da figura 9, 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 $F(\mathbf{p})$ 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 (figura 10).

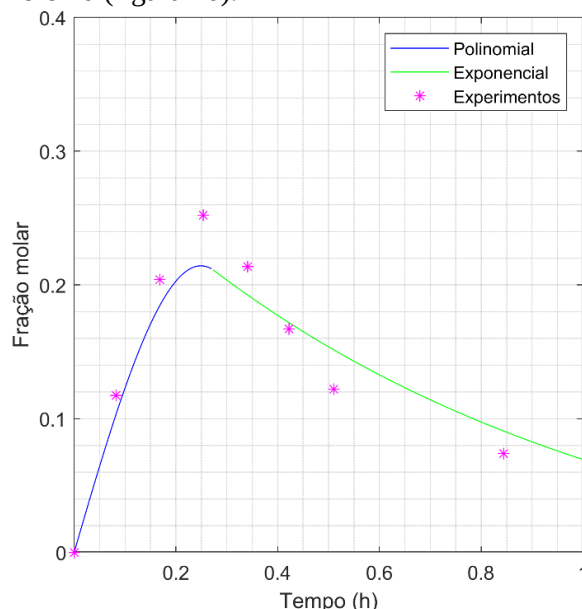


Figura 10: Resultado da regressão utilizando metodologia 2-1 para o ensaio 10.

Na figura acima, o conjunto de parâmetros calculados resultou em uma curva com baixa aderência dos dados, embora seja uma solução viável. O somatório dos erros de predição ao quadrado para esta solução possui valor igual a $2,0 \cdot 10^{-1}$. A comparação entre o resultado da figura 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 5) 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 esta curva foi o seguinte perfil:

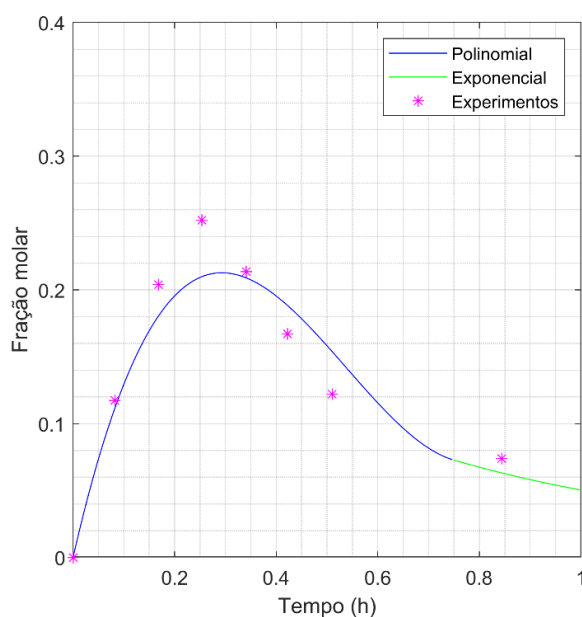


Figura 11: Resultado da regressão utilizando metodologia 2-2 para o ensaio 10.

Conforme o resultado obtido e o gráfico mostrado na figura 11, 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 (9) e (10), respectivamente, chegou-se aos seguintes gráficos para todos os ensaios:

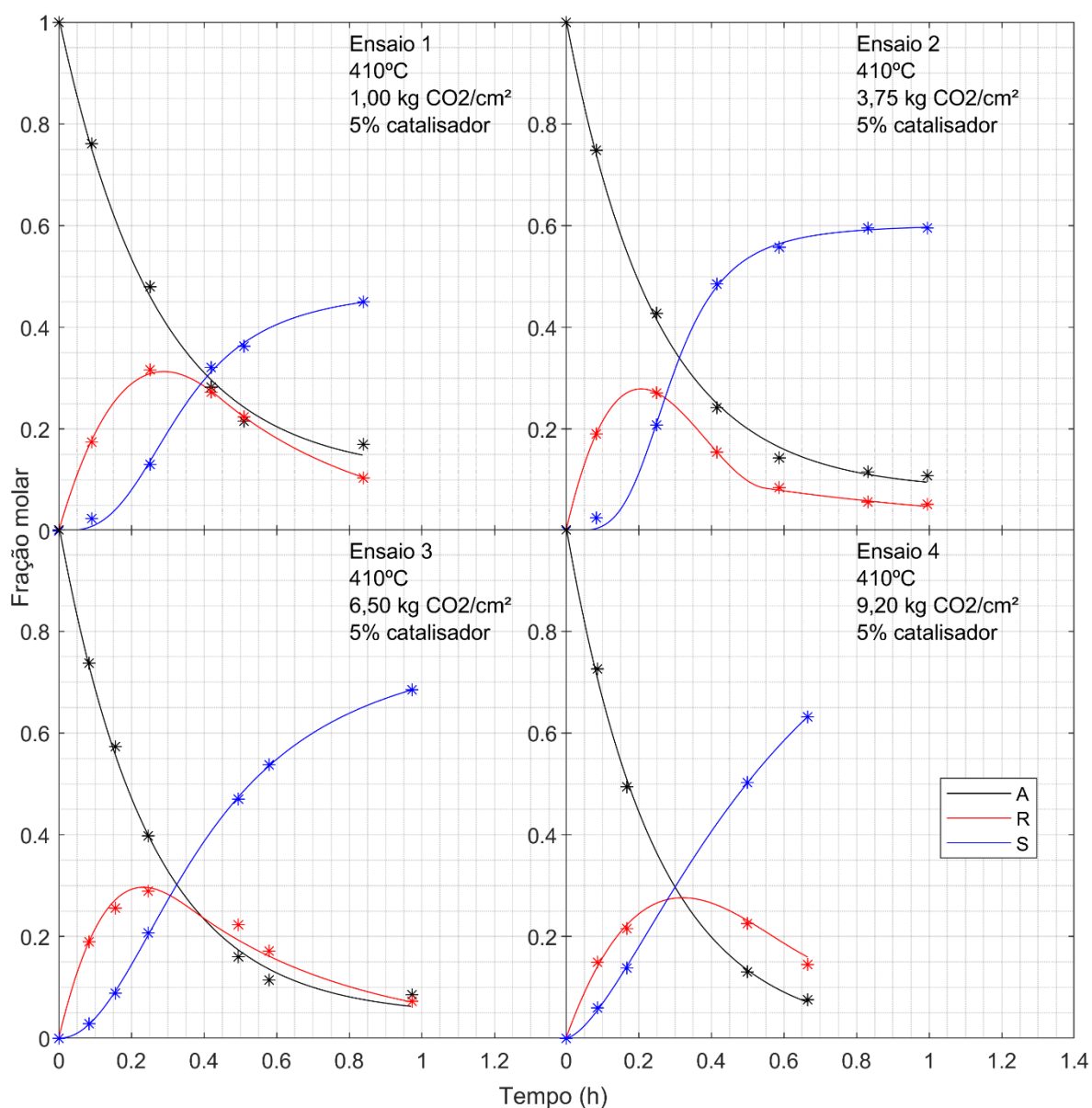


Figura 12: Resultados obtidos utilizando a metodologia 2-2 para os ensaios variando a pressão de gás carbônico.

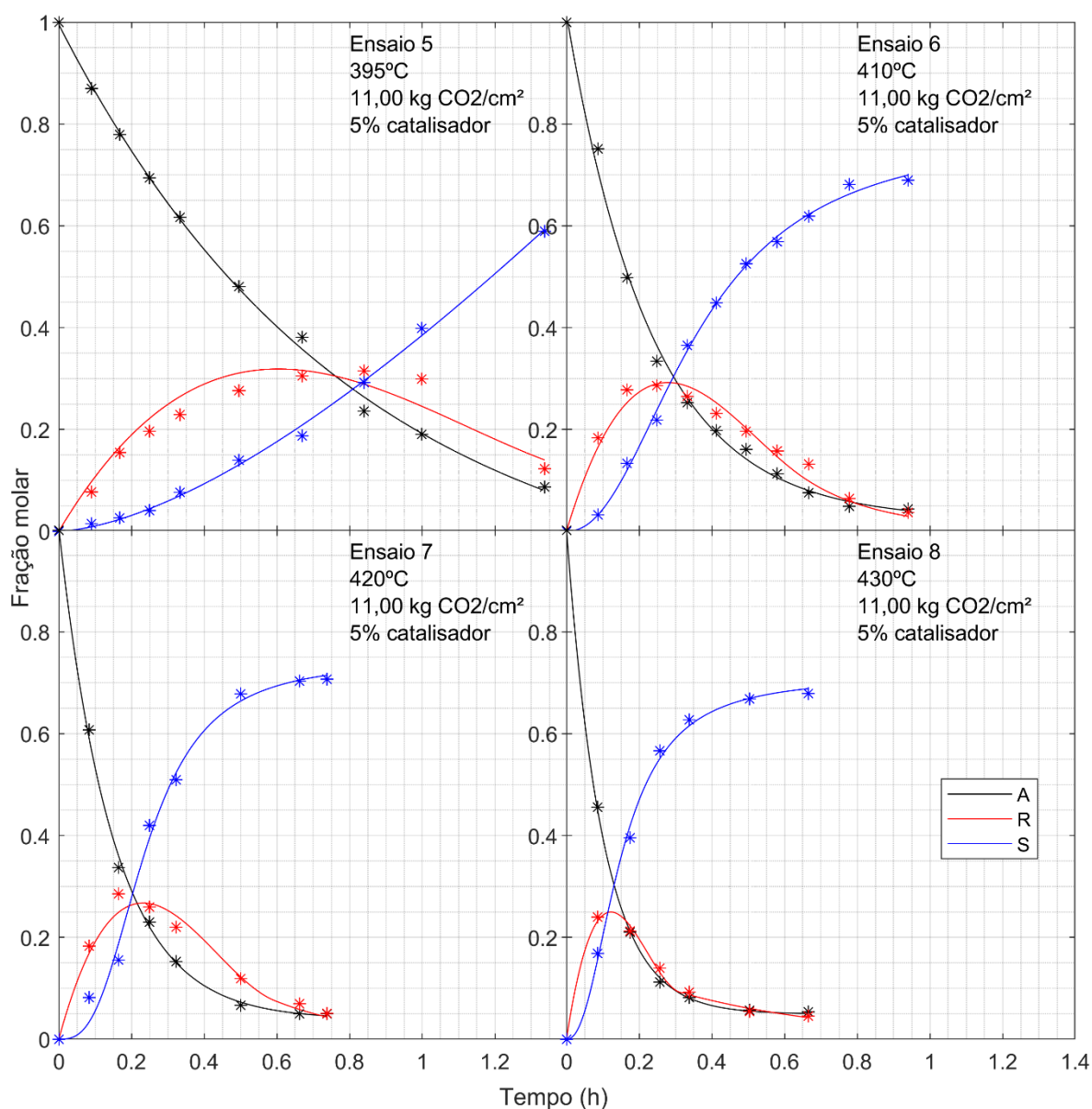


Figura 13: Resultados obtidos utilizando a metodologia 2-2 para os ensaios variando a temperatura.

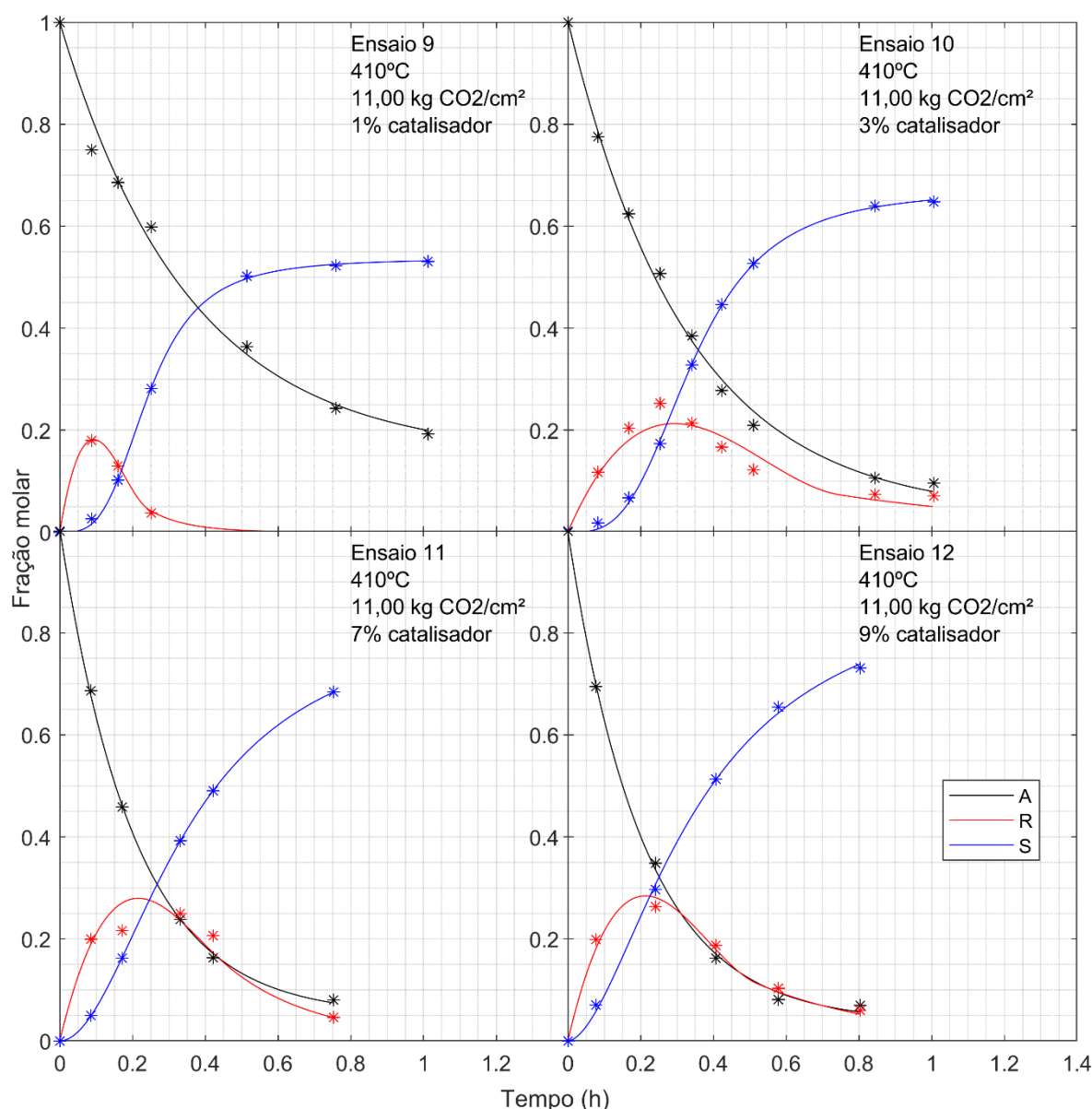


Figura 14: Resultados obtidos utilizando a metodologia 2-2 para os ensaios variando a quantidade de catalisador.

As curvas resultantes da regressão utilizando a metodologia 2-2 espelham o comportamento evidenciado pelos pontos experimentais, por isso a aproximação é boa e permite que as velocidades sejam estimadas para serem usadas no cálculo de parâmetros cinéticos.

A respeito do produto S, as curvas resultantes se mostraram soluções muito representativas, com valores muito pequenos do somatório dos erros de predição ao quadrado.

Considerações Finais

Dentre as várias metodologias disponíveis para o cálculo da taxa de reação, algumas são mais genéricas e podem ser aplicadas a uma grande variedade de casos. Um exemplo desse tipo é a regressão polinomial, que é recorrentemente utilizada para ajustar dados cinéticos. Entretanto, essa abordagem pode não ser suficiente ou até apresentar contradições em relação às tendências dos ensaios, especialmente se os perfis de concentração apresentarem comportamento assintótico. Dessa forma, este

trabalho trouxe um exemplo de um caso em que é necessária uma estratégia mais robusta para obter estimativas melhores e que refletem o comportamento físico exibido nos experimentos.

A proposta deste estudo consistiu no uso e na avaliação das estratégias utilizadas para ajuste dos dados. Foram propostos três modelos, um para cada espécie química, resumidamente citados: o primeiro, para o reagente A, que foi baseado na solução analítica da lei de velocidade, tendo um parâmetro adicional a fim de aumentar a aderência dos dados; o segundo, para o produto intermediário R, que foi a junção de duas funções distintas para descrever os dados; e o terceiro, para o produto S, que foi o uso de um modelo não linear, inspirado no modelo de Langmuir-Hinshelwood para reações catalíticas, o qual possui semelhança matemática com os dados do produto S. Em todos os casos, o ajuste foi realizado por meio da resolução de um problema de otimização. Os modelos propostos associados a otimização permitiram contornar vários problemas, como aqueles citados anteriormente sobre a regressão polinomial.

Entre os modelos propostos, destaca-se o uso de duas funções para descrever o produto intermediário R, que, embora possua um perfil de concentração mais complexo do que os outros componentes estudados, resultou em boas estimativas. Além disso, cabe mencionar os principais fatores que influenciaram o resultado do ajuste por duas funções: a forma como se obtém as estimativas iniciais para a otimização e a forma de como se designa um ponto de interconexão entre as curvas. No caso do primeiro, como parte fundamental do processo de otimização, a estimativa inicial às vezes pode ser necessária nos casos em que a função objetivo possuir muitos mínimos locais. Já em relação ao segundo, o ponto de interconexão, existe um alto grau de liberdade quando se leva em consideração os parâmetros das duas funções e mais a posição deste ponto, em que ambas as funções devem ser contínuas na função e na derivada, o que representou um dos maiores desafios no planejamento deste procedimento.

Em relação ao uso de modelos não lineares, contemplado no caminho para o ajuste do produto S, uma metodologia de obtenção de estimativa inicial foi detalhadamente explorada, mostrando uma forma simples de se obter uma estimativa para um modelo não linear ao transformá-lo linear nos parâmetros.

Por fim, pode-se concluir que os modelos de ajuste propostos em conjunto com a otimização trouxeram melhores estimativas. Isso implica que estas estratégias, sendo adaptadas para outros perfis de concentração, podem trazer melhorias no ajuste de dados, inclusive para os mais complexos, como os perfis do produto intermediário R.

Agradecimentos

Os autores agradecem e comunicam que o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências

- [1] H.S. Fogler, *Essentials of Chemical Reaction Engineering*, Pearson Education, 2010.
- [2] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1999. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(80\)80138-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(80)80138-2).
- [3] K.T. Klasson, An Algorithm for Determining Rates and Smoothing Data, 63 (1997).
- [4] N. Brauner, M. Shacham, Identifying and removing sources of imprecision in polynomial regression, *Math. Comput. Simul.* 48 (1998) 75–91. [https://doi.org/10.1016/s0378-4754\(98\)00146-3](https://doi.org/10.1016/s0378-4754(98)00146-3).
- [5] Z. Wang, *Henkel Reaction*, in: *Compr. Org. Name React. Reagents*, Wiley, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470114735.hawley08235>.
- [6] Terephthalic Acid. Internationally Peer Reviewed Chemical Safety Information, (2017). <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0330.htm> (accessed July 2, 2021).

-
- [7] V.V.S. Revankar, L.K. Doraiswamy, A Kinetic Study of the Disproportionation of Potassium Benzoate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1691–1695. <https://doi.org/10.1021/ie00068a034>.
- [8] K. Ogata, Y.; Nakajima, Kinetics and mechanism of the rearrangement of potassium phthalate, *Soc. Chem. Ind.* (1964) 749.
- [9] Y. Ogata, K. Nakajima, Kinetics and mechanism of the rearrangement of potassium phthalate, *Tetrahedron*. 21 (1965) 2393–2400. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)93895-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)93895-5).
- [10] L. Nascimento, C. Maria, B.D.M. Barbosa, F. Quasicristalinas, *Investigação da Oxidação do Quasicristal Al₆₂,2Cu₂₅,3Fe_{12,5} Na Fase Icosaedral*, *Exatas Online*. 6 (2015) 15–32.
- [11] D.C. Napoleão, R.M. da R. Santana, P.K. de A. Silva, L.V.C. Charamba, G.E. do Nascimento, Estudo da degradação do corante têxtil laranja direto 26 frente ao processo fenton: acompanhamento cinético e avaliação de toxicidade, in: *Simpósio Ítalo-Brasileiro Eng. Sanitária e Ambient.*, Foz do Iguaçu, 2018: pp. 1–8.
- [12] F.D.B. Freitas, C. Marcelo, E. Ferreira da Costa, Using auxiliary information to improve the performance of narmax polynomial models in the identification of ph neutralization process, *Mercosur Congr. Process Syst. Eng.* (2004) 1–10.
- [13] T.F. Edgar, D.M. Himmelblau, L.S. Lasdon, *Optimization of chemical processes*, McGraw-Hill, 2001.