

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

VICTOR FERREIRA LOPES DA SILVA

**Modelagem matemática das catálises homogênea e heterogênea da esterificação
entre álcool isoamílico e ácido acético**

Lorena
2020

**Modelagem matemática das catálises homogênea e heterogênea da esterificação
entre álcool isoamílico e ácido acético**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar

Versão Corrigida

Lorena
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Victor Ferreira Lopes da
Modelagem matemática das catálises homogênea e heterogênea da esterificação entre álcool isoamílico e ácido acético / Victor Ferreira Lopes da Silva; orientador Leandro Gonçalves de Aguiar - Versão Corrigida. - Lorena, 2020.
73 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2020

1. Catálise. 2. Esterificação. 3. Modelagem. 4. Resina de troca iônica. I. Título. II. Aguiar, Leandro Gonçalves de , orient.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jorge e Ana Clelia, e à minha tia Conceição, sem os quais meu trajeto até aqui não teria sido possível.

Ao meu orientador, pela excepcional disponibilidade e boa vontade para me ajudar com o projeto.

A Joyce, que está sempre ao meu lado me apoiando em tudo.

A todos os meus colegas e amigos que doaram um pouco de seu tempo para debater sobre esse projeto, dar sugestões ou de alguma maneira me ajudar a torna-lo melhor.

“Essentially, all models are wrong,
but some are useful.”

-George Box

RESUMO

SILVA, V. F. L. D. **Modelagem matemática das catálises homogênea e heterogênea da esterificação entre álcool isoamílico e ácido acético**. 2020. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

O objetivo do presente trabalho foi construir modelos matemáticos que sejam capazes de representar e prever o comportamento da curva de conversão de uma reação de esterificação de álcool isoamílico e ácido acético, em um reator batelada, com catálise ácida homogênea, heterogênea ou ambas simultaneamente. Foram realizados experimentos variando a temperatura, concentração de catalisador e o tipo de catalisador (homogêneo ou heterogêneo) com o objetivo de ajustar e avaliar os modelos criados. Com base nos modelos gerados, foram feitas simulações computacionais por meio de um algoritmo em linguagem MatLab[®] para obter os valores dos parâmetros ajustáveis do modelo. Esse algoritmo realiza a integração numérica das equações do modelo. O algoritmo repete essa simulação com diferentes valores dos parâmetros ajustados para encontrar o que se encaixa melhor nos dados experimentais, utilizando para isso o critério dos mínimos quadrados. Os dois modelos construídos forneceram previsões muito similares. Os modelos obtidos foram avaliados pelos parâmetros de resíduo percentual médio, gráficos de resíduo e critério de informação de Akaike. Os valores obtidos dos parâmetros de ajuste sugerem que a catálise heterogênea tem um efeito catalítico reduzido se comparado à catálise homogênea. Além disso, o padrão de erros observado nos gráficos de resíduo sugere que os dois tipos de catálise têm uma interação positiva se aplicadas simultaneamente.

Palavras-chave: Catálise. Esterificação. Modelagem. Resina de troca iônica.

ABSTRACT

SILVA, V. F. L. D. **Mathematical modelling of homogeneous and heterogeneous catalysis of the esterification between isoamyl alcohol and acetic acid.** 2020. 73 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

The aim of the present work was to build mathematical models that were capable of representing and predicting the behavior of the conversion curves of an esterification reaction between isoamyl alcohol and acetic acid, in a batch reactor, using either homogeneous catalysis, heterogeneous catalysis or both of them simultaneously (hybrid catalysis). Experiments were carried out with varying conditions of temperature, catalyst concentration and catalyst type (homogeneous or heterogeneous) with the aim of adjusting the models that were theorized. Based on these models, various computer simulations were carried out by an algorithm written in MatLab[®] language in order to obtain the values of adjustable parameters. This algorithm applies numerical integration of the differential equations. The algorithm repeats the simulation with different parameter values in order to find the best fit to experimental data, using the residual sum of squares as criterion. The two conceived models provided very similar predictions, and those predictions were close to the experimental data for some cases and farther for others. The models were assessed by average percentile residue, residue graphs and the Akaike information criterion. The obtained parameter values suggest that the heterogeneous catalysis has a reduced catalytic effect when compared to homogeneous catalysis. Also, the observed pattern in the residue graphs suggest that the two catalysis types have a positive effect if applied simultaneously.

Keywords: Catalysis. Esterification. Modelling. Ion exchange resin.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	17
Equação 2	18
Equação 3	18
Equação 4	27
Equação 5	28
Equação 6	29
Equação 7	29
Equação 8	29
Equação 9	30
Equação 10	30
Equação 11	30
Equação 12	30
Equação 13	30
Equação 14	30
Equação 15	30
Equação 16	30
Equação 17	31
Equação 18	31
Equação 19	31
Equação 20	32
Equação 21	32
Equação 22	32
Equação 23	32
Equação 24	32
Equação 25	32
Equação 26	32
Equação 27	33
Equação 28	33
Equação 29	33
Equação 30	33

Equação 31	33
Equação 32	33
Equação 33	35
Equação 34	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo da esterificação de Fischer	29
Figura 2 - Resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise híbrida, ajustados pelo modelo A	41
Figura 3 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise com ácido sulfúrico puro, ajustados pelo modelo A	41
Figura 4 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise com resina lavada, ajustados pelo modelo A	42
Figura 5 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise híbrida, ajustados pelo modelo B	43
Figura 6 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise com ácido sulfúrico puro, ajustados pelo modelo B	43
Figura 7 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise com resina lavada, ajustados pelo modelo B	44
Figura 8 – gráficos de resíduo para os experimentos de catálise híbrida ajustados pelo modelo A	47
Figura 9 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise com ácido sulfúrico puro, ajustados pelo modelo A.....	48
Figura 10 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise com resina lavada, ajustados pelo modelo A	48
Figura 11 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise mista, ajustados pelo modelo B	49
Figura 12 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise com ácido sulfúrico puro, ajustados pelo modelo B.....	49
Figura 13 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise com resina lavada, ajustados pelo modelo B	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições da esterificação homogênea.....	25
Tabela 2 - Condições da esterificação mista.....	26
Tabela 3 - Condições da esterificação heterogênea	27
Tabela 4 - Conversões das catálises híbridas.....	37
Tabela 5 - Conversões das catálises homogêneas (ácido sulfúrico).....	38
Tabela 6 - Dados experimentais das catálises heterogêneas (resina pura)	39
Tabela 7 - Resíduo médio percentual do modelo A para cada experimento	45
Tabela 8 - Resíduo médio percentual do modelo B para cada experimento	46
Tabela 9 - Parâmetros do critério de Akaike	51
Tabela 10 - Valores dos parâmetros ajustados	52

SUMÁRIO

1 Introdução	15
1.1 Contextualização	15
1.2 Objetivos.....	16
1.2.1 Objetivo geral.....	16
1.2.2 Objetivos específicos	16
2 Revisão bibliográfica	17
2.1 Modelos cinéticos	17
2.1.1 Cinética LHHW	17
2.1.2 Cinética Eley-Rideal	17
2.1.3 Cinética pseudo-homogênea.....	18
2.2 Sistemas difusão-reação catalíticos.....	18
2.3 Resinas de troca iônica.....	19
2.3.1 Estrutura das resinas de troca iônica	19
2.3.2 Resinas de troca iônica como catalisadores ácidos	20
2.4 Esterificação por catálise ácida heterogênea entre ácido acético e álcool isoamílico.....	20
2.5 Conclusões gerais da revisão	21
3 Materiais e métodos	22
3.1 Procedimentos experimentais	22
3.1.1 Procedimento geral.....	22
3.1.2 Polimerização e sulfonação	22
3.1.3 Caracterização das resinas obtidas.....	23
3.1.4 Esterificação homogênea	24
3.1.5 Esterificação mista	25
3.1.6 Esterificação Heterogênea	26
3.2 Modelagem computacional	27
3.2.1 Equacionamento	27
3.2.1.1 Equacionamento com duas reações (modelo A).....	27
3.2.1.2 Equacionamento de reação única (modelo B).....	31
3.2.2 Algoritmo geral adotado para simulação e modelagem.....	33
3.2.3 Obtenção de parâmetros do modelo	34
3.2.3.1 Parâmetros obtidos pela literatura.....	34
3.2.3.2 Ajuste de parâmetros desconhecidos	34
3.2.3.3 Comparação entre modelos pelo critério de Akaike	35
4 Resultados e discussão	36
4.1 Dados experimentais obtidos	36
4.1.1 Caracterização das resinas.....	36
4.1.2 Resultados das catálises.....	36
4.1.2.1 Catálise híbrida	36
4.1.2.2 Catálise homogênea	37
4.1.2.3 Catálise heterogênea.....	38
4.2 Modelagem matemática.....	39
4.2.1 Simulação computacional e ajuste de parâmetros	39
4.2.1.1 Ajuste do modelo A.....	39
4.2.1.2 Ajuste do modelo B.....	42
4.2.2 Avaliação dos ajustes	44
4.2.2.1 Avaliação dos modelos por residuo percentual médio	44

4.2.2.2	Avaliação dos modelos por gráficos de resíduo	46
4.2.2.3	Comparação entre modelos A e B através do critério de informação de Akaike.....	51
4.2.3	Discussão e interpretação dos parâmetros ajustados	52
4.2.3.1	Parâmetros do modelo A	52
4.2.3.2	Parâmetros do modelo B	53
5	Conclusão	57
	REFERÊNCIAS.....	58
	APÊNDICE A – Algoritmo de ajuste dos modelos	61
	APÊNDICE B – Funções diferenciais dos modelos “A” e “B”	72

1 Introdução

1.1 Contextualização

A indústria química produz uma grande variedade de materiais dos quais a sociedade depende. Desses processos, a maioria envolve fenômenos de catálise em pelo menos uma etapa. A catálise é um fenômeno químico pelo qual reações são aceleradas pela presença de determinado material, e sem o qual a maioria dessas reações seria demasiado lenta para ser viável industrialmente.

A esterificação é um processo muito dependente da catálise, e também muito importante para a indústria por ser responsável pela produção de materiais têxteis, aromatizantes para alimentos e fármacos. A esterificação ocorre entre um ácido carboxílico e um álcool, sendo em geral catalisada por outro ácido.

É muito comum que se utilize um ácido líquido como o sulfúrico, misturado no meio reacional, para alcançar o efeito catalítico desejado, caracterizando uma catálise homogênea. Porém, a catálise homogênea traz problemas para a indústria, pois o ácido utilizado não pode ser reciclado, há um custo associado à purificação do produto da esterificação e o efluente ácido gera problemas ambientais.

Como forma de contornar essas limitações, emprega-se a catálise heterogênea através de resinas de troca iônica ácida como alternativa aos ácidos líquidos. Elas consistem em polímeros insolúveis cuja superfície tem propriedades ácidas, o que elimina os problemas decorrentes da catálise homogênea.

A desvantagem da catálise heterogênea é que o seu rendimento é menor do que o da homogênea, gerando a necessidade do aprimoramento dessas resinas para que o seu uso seja comercialmente interessante.

O entendimento do mecanismo de funcionamento dessas resinas passa pela modelagem matemática da reação, que é fundamental para o aprimoramento do processo. O presente trabalho trata dessa modelagem matemática e do entendimento que ela traz do processo para uma esterificação de ácido acético com álcool isoamílico.

Existem diversos modelos matemáticos teorizados para as catálises homogênea e heterogênea, mas há uma escassez de literatura sobre modelos que busquem englobar ambas. Visando suprir essa falta, o presente trabalho tem por objetivo construir

modelos matemáticos que sejam capazes de descrever tanto reações de catálise homogênea quanto de catálise heterogênea, ou mesmo ambas simultaneamente.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi obter, ajustar e avaliar modelos matemáticos para reações de esterificação ácida por catálise homogênea, heterogênea ou ambas simultaneamente.

1.2.2 Objetivos específicos

Os seguintes objetivos específicos podem ser listados:

- a) Realizar reações de esterificação catalítica do álcool isoamílico com ácido acético em laboratório e obter curvas de conversão.
- b) Propor modelos matemáticos que englobem tanto reações homogêneas quanto heterogêneas e ajustar os parâmetros para os experimentos realizados.
- c) Avaliar e comparar os modelos obtidos através dos critérios de erro percentual médio, gráfico de resíduo e informação de Akaike.
- d) Discutir os valores obtidos para os parâmetros ajustados.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Modelos cinéticos

2.1.1 Cinética LHHW

Dentro do campo da cinética heterogênea, a teoria das isotermas de Langmuir é mais frequentemente utilizada para descrever as etapas de adsorção e dessorção. Tal teoria propõe que a fração da superfície sólida que está coberta pelo adsorbato é diretamente proporcional à pressão de gás dessa substância (no caso de um meio gasoso) ou à concentração da substância (no caso de um meio líquido).

A sigla LHHW vem dos nomes Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, sendo os dois primeiros autores os responsáveis pelos fundamentos da adsorção e os dois últimos responsáveis por aplicar essa teoria aos fenômenos de catálise heterogênea. No caso mais comum desse tipo de cinética para reações bimoleculares, considera-se que ambas as moléculas se adsorvem na superfície catalítica em sítios ativos vizinhos para então reagirem entre si, dando origem aos produtos (BALAKOS; CHUANG, 1994; FOGLER, 2011; GARCÍA; BIDABEHRE; SEDRAN, 2017; LUX, 2016).

Para uma reação de 2 componentes, o modelo cinético LHHW toma a forma da Equação 1, sendo que C_j representa as composições de cada componente, K_j a constante de adsorção de cada componente, K_{eq} a constante de equilíbrio da reação e k a constante cinética (HILL, 2014).

$$-r_a = \frac{kC_t(C_a C_b - \frac{C_e C_w}{K_{eq}})}{(1 + \sum C_j K_j)^2} \quad (1)$$

2.1.2 Cinética Eley-Rideal

A cinética Eley-Rideal é um caso particular da cinética LHHW. O mecanismo para uma reação bimolecular é similar ao caso mais comum da teoria LHHW, exceto que se considera que apenas uma das moléculas é adsorvida e a outra reage diretamente com a primeira. Isso implica que a velocidade de reação é diretamente proporcional à fração da primeira molécula que está adsorvida na superfície e à concentração da segunda molécula no meio fluido (AKYALÇIN; ALTIOKKA, 2012; IZCI, A.; UYAR; IZCI, E., 2009; WILLIAMS et al., 1992).

Devido à semelhança entre os dois modelos cinéticos, o equacionamento acaba sendo similar. A Equação 2 mostra como é esse modelo cinético para reações bimoleculares de esterificação.

$$-r_a = \frac{kC_t(C_aC_b - \frac{C_eC_w}{Keq})}{1 + K_aC_a + K_wC_w} \quad (2)$$

2.1.3 Cinética pseudo-homogênea

Na contrapartida do modelo da adsorção, os fenômenos de catálise heterogênea também podem ser descritos matematicamente de forma semelhante aos fenômenos de cinética homogênea dependendo das circunstâncias. Quando a reação se dá no interior de um catalisador poroso que tem os poros e sítios catalíticos distribuídos de forma homogênea, então em alguns casos é possível considerar que a velocidade da reação é simplesmente proporcional às concentrações dos reagentes, como em uma lei da velocidade elementar (AKYALÇÇIN, 2017; CREMASCO, 1998; JIANG et al., 2013).

2.2 Sistemas difusão-reação catalíticos

Para o equacionamento de sistemas onde ocorre transporte de massa em conjunto com uma reação química (que é o caso da catálise heterogênea) é preciso que se escreva um balanço de massa com termos referentes a ambos os fenômenos, sendo ele denominado equação da continuidade (Equação 3):

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \nabla[C_a v] + \nabla[D_{ab} \nabla C_a] + r'''_a \quad (3)$$

Na Equação 3, o termo $\partial C_a / \partial t$ à esquerda corresponde à mudança de concentração de determinado componente com o tempo; o componente $\nabla[C_a v]$ representa a velocidade da convecção; $\nabla[D_{ab} \nabla C_a]$ representa a velocidade de difusão e por fim r'''_a representa a velocidade de reação. Esse equacionamento implica que, quando há regime estacionário, os fenômenos de difusão, convecção e reação se anulam (BERGMAN et al., 2014).

Resinas catalíticas tem a propriedade de se intumescer e, conseqüentemente, aumentar o volume de seus poros, o que acarreta na facilitação dos fenômenos difusivos dentro desses poros (AKBAY; ALTIOKKA, 2011a) e deixa o sistema mais próximo da

homogeneidade, o que faz com que as cinéticas Eley-Rideal e LHHW possam ser desconsideradas em favor da cinética pseudo-homogênea dependendo do quão facilitada for essa difusão e da cinética da reação.

Quando se tem uma partícula porosa, a penetração do líquido nela faz com que os reagentes tenham acesso aos sítios ativos no interior dos poros, tornando o processo mais eficiente em comparação com a catálise por partícula não porosa, sendo que no interior da partícula porosa a transferência de massa de componentes em solução se dá através do fenômeno da difusão (CREMASCO, 1998; SHARMA; TEWARI; ARYA, 2017).

No caso de resinas, as propriedades da estrutura dela influenciam o coeficiente difusivo (REINHART; PEPPAS, 1984), o que significa que para cada formulação de resina será observado um comportamento difusivo diferente.

2.3 Resinas de troca iônica.

2.3.1 Estrutura das resinas de troca iônica

Resinas de troca iônica, quando aplicadas como catalisadores, têm dois componentes básicos: suporte e sítios ativos.

O suporte é a estrutura polimérica que torna o material uma resina. As resinas comerciais de modo geral são resinas estirênicas reticuladas por divinilbenzeno. A reticulação é importante para impedir que a resina se dissolva no meio reacional, uma vez que isso causaria contaminação no meio e faria com que ele perdesse a funcionalidade. A síntese do suporte se dá através de uma polimerização com um componente reticulante (GUPTA; PAUL, 2014).

Os sítios ativos da resina, por outro lado, são o componente que realiza a atividade de troca iônica ou, no contexto da esterificação, promove a catálise. No caso de resinas de troca iônica sulfonadas, eles são grupos sulfônicos ligados aos anéis benzênicos presentes no suporte da resina (SOLDATOV, 1993).

Para que determinada resina adquira sítios ativos e se torne uma resina de troca iônica, ela deve ser submetida ao processo de sulfonação, que consiste na exposição dessas resinas a ácido sulfúrico concentrado, fazendo com que moléculas de ácido sulfúrico sejam substituídas nos anéis benzênicos da resina, transformando-a efetivamente em um ácido sólido (TORO; RODRIGO; CUELLAR, 2009).

2.3.2 Resinas de troca iônica como catalisadores ácidos

Em uma esterificação com catálise ácida, a reação é facilitada pelo ataque nucleofílico do oxigênio da carbonila ao íon H^+ . O carbocátion gerado pode ser mais facilmente atacado pelo álcool, acelerando o ataque nucleofílico por parte do álcool (BRUICE, 2006). O próton é fornecido pelos sítios ativos da resina conforme as substâncias atravessam os poros e entram em contato com a superfície contendo sítios ativos (TROMBETTONI et al., 2018).

2.4 Esterificação por catálise ácida heterogênea entre ácido acético e álcool isoamílico

A literatura especializada fornece alguns exemplos de sistemas similares ao estudado no presente trabalho referentes a essa reação com catalisadores.

Akbay e Altiocka (2011) realizaram experimentos com a resina Amberlyst-36, chegando à conclusão de que o sistema é controlado pela etapa reacional e não pela etapa difusional, além de construir um modelo matemático quasi-homogêneo para a velocidade de reação sendo que nesse modelo as constantes são funções da temperatura.

Izci, A., Uyar, e Izci, E. (2009) realizam experimentos com a resina Amberlite IR-22 em diferentes temperaturas (323K a 348K), concluindo que para esse intervalo de temperaturas as constantes cinéticas não variam. A modelagem matemática feita com base na teoria reacional *Eley-Rideal* e todos os parâmetros do modelo foram calculados, sendo que uma das conclusões foi que a etapa limitante é a reação na superfície catalítica.

Lee, Wang, e Newell (1998) realizaram experimentos com a resina ácida Amberlyst 15 na faixa de temperaturas de 303 °K a 353 °K, tratando os dados através de um modelo cinético quasi-homogêneo de reação reversível, chegando à conclusão de que a esterificação estudada é endotérmica.

Patil e Kulkarni (2015) fizeram experimentos com as resinas ácidas TULSION T-62, T-63 e T-66 MP, modelando o sistema através de um equacionamento pseudo-homogêneo e concluindo que a etapa reacional é responsável por controlar o processo.

Teo e Saha (2004) realizaram experimentos através das resinas ácidas Purolite®

CT-175 e CT-275 e, diferentemente dos outros autores, realizaram os experimentos em um sistema reacional de destilação catalítica ao invés de um sistema fechado. Realizaram-se comparações entre os modelos cinéticos *Eley-Rideal* e LHHW, concluindo-se que, para as condições experimentais adotadas, o modelo LHHW é o que fornece a melhor predição do fenômeno.

Osorio-Viana et al (2013) realizaram experimentos com a resina Amberlite IR-120, calculando parâmetros de reação e comparando diversos modelos diferentes. Entre os modelos testados, o modelo baseado na cinética LHHW é um dos que fornece melhor ajuste.

2.5 Conclusões gerais da revisão

Os autores pesquisados apresentam abordagens bastante variadas com relação aos modelos cinéticos e ao modelo de resina ácida utilizada, porém há um consenso geral no fato de que a etapa reacional controla o processo, possibilitando que a etapa difusional seja desconsiderada do modelo. No entanto, há grande discordância com relação à energia de ativação das reações direta e inversa, pois cada autor obteve valores diferentes para esses parâmetros.

Na construção dos modelos cinéticos, cada autor faz uma escolha entre as cinéticas LHHW, *Eley-Rideal* e pseudo-homogênea, sendo que as três forneceram bons ajustes nos experimentos em que foram implementadas, sugerindo que todas são adequadas para modelar essa reação. Portanto, optou-se por usar a cinética pseudo-homogênea, uma vez que ela oferece ajustes tão bons quanto as outras duas lançando mão de menos parâmetros.

Observou-se que a literatura pesquisada sobre sistemas difusão-reação catalíticos vai de encontro à literatura específica da reação estudada com relação à importância da difusão. Com o intuito de conciliar ambas em um único modelo, o presente trabalho admite a hipótese de que o sistema está em regime pseudo-estacionário e a difusão, tanto no interior quanto no exterior da partícula, é rápida a ponto de poder ser desprezada na cinética, mas que a difusão de dentro para fora e vice-versa é relativamente dificultada. Decorre dessa hipótese que as composições no interior e no exterior da partícula são diferentes entre si e entram em equilíbrio instantaneamente.

3 Materiais e métodos

3.1 Procedimentos experimentais

3.1.1 Procedimento geral

Foram sintetizadas resinas de troca iônica ácida através dos processos de polimerização e sulfonação. A resina sintetizada foi caracterizada e também aplicada em uma catálise ácida.

Com o objetivo de ajustar parâmetros para o modelo matemático, foram feitos três tipos de esterificação diferentes: catálise homogênea, catálise heterogênea e ambas simultaneamente (catálise híbrida ou mista).

A catálise homogênea foi realizada com ácido sulfúrico como catalisador, sendo que o ácido foi acrescentado ao meio reacional em sua forma pura.

A catálise heterogênea foi realizada empregando-se uma resina sulfônica. Tal resina foi obtida através da polimerização e posterior sulfonação de estireno com Dimetacrilato de etilenoglicol. A resina foi lavada até que a totalidade do ácido sulfúrico residual do processo de sulfonação fosse removido, garantindo assim que ele não influenciasse o processo.

Por fim, a catálise híbrida foi realizada com uma resina sulfonada produzida de maneira semelhante à usada na catálise heterogênea, com a diferença de que a lavagem foi branda de modo a não remover totalmente o ácido sulfúrico dos poros da resina. Essa mistura entre catalisador homogêneo e heterogêneo presente na resina caracteriza uma catálise híbrida (RABELO; COUTINHO, 1994).

3.1.2 Polimerização e sulfonação

Para a obtenção de suportes catalíticos, foi realizada uma copolimerização com o monômero estireno e o reticulante dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA). A copolimerização foi realizada em suspensão em um reator batelada de 1 L encamisado e com atmosfera de nitrogênio, com 350 rpm de agitação, temperatura de 353,15 °K, utilizando uma mistura tolueno / heptano como solvente da fase orgânica com uma fração volumétrica de 0,5 para cada um, uma fração volumétrica de 0,4 de monômeros na fase orgânica (estireno, EGDMA, tolueno e heptano) e uma fração molar de 0,4 de EGDMA na mistura estireno / EGDMA. A reação foi realizada ao longo de 6h, sendo o produto

posteriormente lavado a vácuo (COUTINHO; CUNHA; GOMES, 2004; TORO; RODRIGO; CUELLAR, 2009).

O processo de sulfonação visa ligar grupos sulfônicos às resinas obtidas pela polimerização, tornando-as resinas de troca iônica ácida que podem ser aplicadas em reações catalíticas. O processo de sulfonação foi realizado em reator batelada, com agitação de 175 rpm, 180 mL de ácido sulfúrico, temperatura 330,65 °K, 10 g de resina polimérica, ao longo de 1 h. Após a obtenção das resinas sulfonadas, elas foram diluídas e lavadas com o objetivo de filtrar o material polimérico para que ele possa ser utilizado como resina de troca iônica (DIAS, 2018; TORO; RODRIGO; CUELLAR, 2009).

As resinas foram lavadas de duas formas diferentes em momentos diferentes, sendo aqui denominadas lavagem tipo A e lavagem tipo B. A lavagem tipo A foi aplicada em toda a massa de resina sintetizada como uma extensão do procedimento de síntese. Já a lavagem do tipo B foi realizada apenas em algumas amostras da resina sintetizada, tendo por objetivo garantir que não havia qualquer contaminação nos poros do material. As amostras que passaram pela lavagem tipo B foram caracterizadas separadamente.

Na lavagem tipo A, a resina foi deixada de molho em uma mistura de 200 ml de água destilada e 100 ml de metanol durante um dia.

Na lavagem tipo B, titulou-se uma amostra de água destilada (branco). Acrescentou-se 30 ml da mesma fonte de água destilada em um frasco e adicionou-se 2 g da resina a esse frasco, logo em seguida fechando-o e anotando a hora. Foram tiradas alíquotas uma vez por hora e cada uma delas foi titulada em duplicata, com NaOH, empregando fenolftaleína como indicador. Nos momentos em que uma titulação consumiu a mesma quantidade de NaOH do que a anterior, a resina foi filtrada e o procedimento repetido. Para cada amostra de resina, o procedimento foi repetido até que a titulação atingisse o ponto de viragem com apenas uma gota da solução de NaOH, sendo esse o indicativo de que a lavagem se completou.

3.1.3 Caracterização das resinas obtidas

Após obtidas as resinas sulfonadas, foram feitos experimentos com o objetivo de verificar os valores de capacidade de troca iônica (CTI) da resina.

O teste de capacidade de troca iônica é de particular interesse devido ao fato de

que o valor de CTI da resina é aplicado diretamente no modelo matemático construído no presente trabalho. Este método de caracterização está descrito a seguir, e os demais podem ser encontrados no trabalho de Theodoro (2018).

O teste de capacidade de troca iônica tem por objetivo verificar a quantidade de equivalentes ácidos que a resina é capaz de fornecer por unidade de massa. O teste foi realizado em amostras que sofreram a lavagem tipo B e também nas que sofreram apenas a lavagem tipo A, para efeito de comparação.

Pesaram-se amostras de 0,5 g, que foram deixadas em suspensão dentro de recipientes contendo 8 ml de ácido nítrico 1 M por 4 h. Em seguida, filtraram-se as amostras, as quais foram colocadas em uma estufa até estarem totalmente secas. Após a secagem, as amostras foram colocadas em potes contendo 25 ml de NaOH 0,1M, sendo então deixadas em repouso por 24 h. Após esse tempo, as amostras foram filtradas novamente e a solução de NaOH que sobrou de cada uma foi reservada e titulada com HCl 0,1 N (COUTINHO; CUNHA; GOMES, 2004).

3.1.4 Esterificação homogênea

A reação em estudo consiste na esterificação de ácido acético com álcool isoamílico catalisada por ácido sulfúrico em fase líquida.

A reação foi realizada em um reator batelada encamisado de 1 L e agitação de 250 rpm. Foi usada a proporção molar de 1,5 entre ácido acético e álcool isoamílico, sendo que a temperatura e a massa de ácido sulfúrico variaram conforme o experimento, de acordo com a Tabela 1:

Tabela 1 - Condições da esterificação homogênea

Experimento	Temperatura (°K)	Carga de catalisador (g/100ml)
1	343,15	1
2	353,15	1
3	343,15	3
4	353,15	3

Fonte: Autor

Foram coletadas alíquotas de 10 ml nos minutos 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, e 120. Ao serem retiradas, as alíquotas foram resfriadas imediatamente com um banho de gelo para interromper a reação e mantidas a baixa temperatura ($\sim 277,15$ °K). A composição de cada alíquota foi aferida posteriormente através de uma titulação ácido-base em duplicata.

3.1.5 Esterificação mista

Essa reação consiste na esterificação de ácido acético com álcool isoamílico catalisada por uma resina de troca iônica ácida contaminada por ácido sulfúrico. A reação foi realizada através do mesmo procedimento do item 3.1.4., exceto pela natureza do catalisador. As condições usadas foram as da Tabela 2:

Tabela 2 - Condições da esterificação mista

Experimento	Temperatura (°K)	Carga de catalisador (g/L)
Hi1	343,15	1
Hi2	353,15	1
Hi3	343,15	3
Hi4	353,15	3

Fonte: Autor

3.1.6 Esterificação Heterogênea

Essa reação consiste na esterificação de ácido acético com álcool isoamílico catalisada por uma resina de troca iônica ácida lavada, cujo único componente ácido presente nos poros são seus sítios ativos. A reação foi realizada através do mesmo procedimento do item 3.1.4., exceto pela natureza do catalisador. Os experimentos foram feitos de acordo com a Tabela 3:

Tabela 3 - Condições da esterificação heterogênea

Experimento	Temperatura (°K)	Carga de catalisador (g/L)
He1	343,15	1
He2	353,15	1
He3	343,15	3
He4	353,15	3

Fonte: Autor

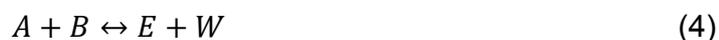
3.2 Modelagem computacional

3.2.1 Equacionamento

3.2.1.1 Equacionamento com duas reações (modelo A)

Este modelo assume que a catálise homogênea e a catálise heterogênea são reações distintas, cada qual com sua própria constante cinética.

A hipótese inicial para o equacionamento do modelo matemático é a de que a reação é reversível e que, portanto, existe uma reação direta ocorrendo simultaneamente a uma reação inversa conforme a estequiometria mostrada na Equação 4:



“A” representa a molécula de ácido acético, “B” representa a molécula de álcool isoamílico, “E” a molécula de éster e “W” a molécula de água. “A” está reagindo com “B” para formar os produtos “E” e “W” ao mesmo tempo que esses produtos estão reagindo entre si para retornar aos reagentes, e cada uma dessas duas reações tem sua própria constante cinética.

Considerou-se que, por se tratar de um reator batelada, o sistema é fechado, não

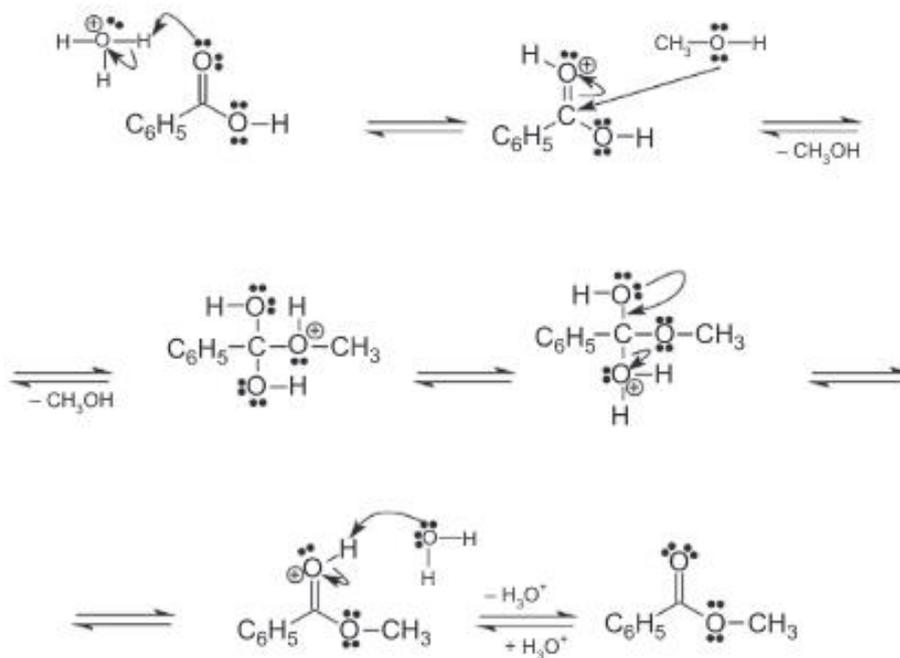
tendo, portanto, entradas ou saídas ao longo da reação. Considerou-se também o sistema quasi-homogêneo bem agitado, não contendo gradientes de temperatura ou massa. Essas duas hipóteses eliminam os termos difusivo e convectivo da equação da continuidade, sendo, portanto, a soma das velocidades de reação igual à variação de concentração com o tempo, conforme a Equação 5:

$$\frac{dC}{dt} = r \quad (5)$$

A variável C pode ser tanto a concentração do componente "A" quanto do componente "B", "t" representa o tempo e "r" a velocidade com que o componente "A" ou "B" está sendo consumido.

A Figura 1 apresenta o mecanismo da esterificação de Fischer:

Figura 1 - Mecanismo da esterificação de Fischer



Fonte: adaptado de Genduso, Luis, van der Bruggen (2015)

A velocidade de reação direta é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes e à concentração de catalisador (C_{cat}), assumindo, portanto, o formato de uma lei de potência, conforme a Equação 6:

$$-r_{ad} = k_d C_{cat} C_a C_b \quad (6)$$

A derivada tem sinal negativo por se tratar do consumo dos reagentes.

Dado que a reação é reversível, uma equação análoga pode ser escrita para os produtos “e” e “w” da reação, porém invertendo-se o sinal devido ao fato de que esta representa geração ao invés de consumo e substituindo k_d por k_i por se tratar de uma reação diferente, conforme a Equação 7:

$$r_{ai} = k_i C_{cat} C_e C_w \quad (7)$$

Desmembrando as constantes das equações 6 e 7 através da lei de Arrhenius, obtém-se as equações 8 e 9, respectivamente:

$$-r_{ad} = k'_d \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) C_{cat} C_a C_b \quad (8)$$

$$r_{ai} = k'_i \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) C_{cat} C_e C_w \quad (9)$$

A somatória das equações 8 e 9 resulta no balanço de massa da reação, conforme a Equação 10. A soma dos termos $-r_{ad}$ e r_{ai} e foi substituída por $-\frac{dC_b}{dt}$ pois o componente b (álcool isoamílico) será utilizado como referência para o cálculo da conversão.

$$-\frac{dC_b}{dt} = k'_d \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) C_{cat} C_a C_b - k'_i \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) C_{cat} C_e C_w \quad (10)$$

$$\frac{k'_d \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right)}{k'_i \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right)} = Keq \quad (11)$$

$$-\frac{dC_b}{dt} = k'_d C_{cat} \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \left(C_a C_b - \frac{C_e C_w}{K_{eq}}\right) \quad (12)$$

Considerando que a constante k'_d é um produto da constante pré-exponencial e da concentração de sítios ácidos, pode-se desmembrá-la na Equação 13 ou na Equação 14, que são análogas. A Equação 13 representa o termo homogêneo e a Equação 14 o termo heterogêneo, sendo que a constante cinética é diferente.

$$-r_{ho} = C_1 [C_{ácido}] \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \left(C_a C_b - \frac{C_e C_w}{K_{eq}}\right) \quad (13)$$

$$-r_{he} = C_2 [C_{sítios}] \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \left(C_a C_b - \frac{C_e C_w}{K_{eq}}\right) \quad (14)$$

Por se tratar de catálise heterogênea, a Equação 14 pode ser desmembrada em quantidade de resina e capacidade de troca iônica da resina, resultando na Equação 15:

$$-r_{he} = C_2 [C_{catalisador}] [CTI] \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \left(C_a C_b - \frac{C_e C_w}{K_{eq}}\right) \quad (15)$$

Considerando-se por fim que a velocidade total de reação é um somatório das velocidades homogênea e heterogênea, e que não existe interação entre elas, as equações 13 e 15 podem ser somadas para formar a Equação 16:

$$-\frac{dC_b}{dt} = (C_1 [C_{ácido}] + C_2 [C_{catalisador}] [CTI]) \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \left(C_a C_b - \frac{C_e C_w}{K_{eq}}\right) \quad (16)$$

A Equação 16 constitui o modelo matemático final a ser utilizado para ajustar os dados, sendo que esse ajuste foi feito determinando os valores de A e B que minimizaram

a somatória dos quadrados dos resíduos do modelo.

Foi adotada uma série de hipóteses como forma de equacionar e modelar os sistemas reacionais estudados.

Levando em consideração também que o reator utilizado é encamisado e que tanto a temperatura interna do reator quanto a temperatura do banho térmico foram controladas ao longo de toda a reação para que tivessem o mínimo possível de variação, considerou-se que a temperatura é constante para cada experimento.

3.2.1.2 Equacionamento de reação única (modelo B)

Este modelo parte do pressuposto de que ocorre apenas uma reação, e que essa reação é catalisada pelos cátions de hidrogênio presentes na solução. Seguindo esse raciocínio, os ácidos presentes no meio interferem no equilíbrio um do outro, sendo que essa interação define a acidez do meio, motivo pelo qual o modelo é chamado de “com interação”.

A hipótese inicial para o equacionamento do modelo matemático B é a mesma adotada para o modelo A, de acordo com a Equação 17:

$$-r_{ad} = k_d C_{cat} C_a C_b \quad (17)$$

Sendo que C representa a concentração de cada substância e a derivada negativa representa a velocidade de consumo.

A reação inversa, analogamente, tem sua velocidade proporcional à concentração dos produtos, que são água e éster, conforme a Equação 18:

$$r_{ai} = k_i C_{cat} C_e C_w \quad (18)$$

Repetindo-se o procedimento das equações 9 e 10, chega-se a uma Equação idêntica à 12:

$$-\frac{dC_b}{dt} = k'_d C_{cat} \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \left(C_a C_b - \frac{C_e C_w}{K_{eq}}\right) \quad (19)$$

Nesse ponto da dedução, o modelo B adota outra hipótese e diverge do modelo A. Pelo mecanismo da esterificação ácida (BRUICE, 2006), considera-se que o agente catalisador é, em última análise, o íon H⁺, sendo que C_{cat} é a concentração desse íon no meio reacional. Com esta hipótese considera-se que os ácidos presentes no meio (ácido sulfúrico e resina sulfonada) agem apenas como doadores desse íon, de modo a

influenciar a catálise de maneira menos direta do que no modelo A. Na Equação 20, HA_i representa a quantidade de ácido inicialmente presente no meio, H_{ef}^+ representa a quantidade de H^+ proveniente desse ácido que efetivamente participa da reação.

$$HA_i \cdot \alpha = H_{ef}^+ \quad (20)$$

O fator α pode ser destrinchado tanto do ponto de vista difusivo quanto do ponto de vista do equilíbrio químico. Ele pode ser expresso como um produto de dois outros fatores: o fator de equilíbrio α_{eq} e o fator difusivo α_d :

$$\alpha = \alpha_{eq} \cdot \alpha_d \quad (21)$$

α_{eq} denota a fração de íons H^+ que se dissociam do ácido, sendo ele portanto uma forma alternativa de expressar o equilíbrio químico. Considere-se o equilíbrio da dissociação de um ácido genérico, conforme a Equação 22:

$$K = \frac{H^+ \cdot A^-}{HA} \quad (22)$$

Onde K é a constante de dissociação e A^- o ânion do ácido.

Se o termo H^+ for isolado na equação, tem-se:

$$\frac{K \cdot HA}{A^-} = H^+ \quad (23)$$

Uma vez que a dissociação do ácido alcance o equilíbrio químico, todos os termos tornam-se constante enquanto o sistema não sofrer qualquer perturbação que os altere, seguindo o princípio de *le Chatelier*.

Se α_{eq} é a quantidade de H^+ dissociado, então ele pode ser expresso como:

$$\alpha_{eq} \cdot HA_i = H^+ \quad (24)$$

Onde HA_i é a quantidade de ácido inicialmente presente no meio e H^+ a quantidade de cátions dissociados. Substituindo a Equação 23 na Equação 24, tem-se:

$$\alpha_{eq} = \frac{K \cdot HA}{A^- \cdot HA_i} \quad (25)$$

α_d , por sua vez, denota a fração dos íons H^+ presentes no meio que se difundem o suficiente para participar da reação como catalisadores, conforme a Equação 26:

$$\alpha_d \cdot H^+ = H_{ef}^+ \quad (26)$$

Onde H^+ é a concentração total de prótons no meio e H_{ef}^+ , ou H^+ efetivo, é a

concentração de prótons que efetivamente participa da reação.

Isolando α_d na equação, tem-se:

$$\alpha_d = \frac{H_{ef}^+}{H^+} \quad (27)$$

Assim, substituindo as equações 25 e 27 na equação 21, chegamos em:

$$\alpha = \frac{K \cdot HA}{A^- \cdot HA_i} \cdot \frac{H_{ef}^+}{H^+} \quad (28)$$

Considerando que os íons H^+ efetivos são os que promovem a catálise, então:

$$C_{cat} = H_{ef}^+ \quad (29)$$

Substituindo na equação:

$$-\frac{dC_b}{dt} = k'_d \cdot H_{ef}^+ \cdot \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \left(C_a C_b - \frac{C_e C_w}{K_{eq}}\right) \quad (30)$$

Substituindo na Equação 31:

$$-\frac{dC_b}{dt} = k'_d \cdot (HA_i \cdot \alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E_{ad}}{RT}\right) \left(C_a C_b - \frac{C_e C_w}{K_{eq}}\right) \quad (31)$$

Essa equação serve para modelar a catálise de apenas um ácido. Como há dois ácidos presentes, o termo H_{ef}^+ da equação é a somatória de dois termos, sendo um referente a cada ácido:

$$HA_{i1} \cdot \alpha_1 + HA_{i2} \cdot \alpha_2 = H_{ef}^+ \quad (32)$$

3.2.2 Algoritmo geral adotado para simulação e modelagem

A partir das equações previamente deduzidas na seção 3.2.1, foram construídas simulações computacionais através da linguagem MatLab® para prever o comportamento da reação. O código realiza uma simulação diferente para cada experimento realizado e compara os resultados com os respectivos dados experimentais, fornecendo uma avaliação para cada um deles, bem como uma avaliação do ajuste total.

3.2.3 Obtenção de parâmetros do modelo

3.2.3.1 Parâmetros obtidos pela literatura

À exceção dos parâmetros ajustados, todas as outras constantes são parâmetros químicos que podem ser obtidos experimentalmente ou da literatura científica.

As constantes conhecidas pela literatura são K_{eq} , E_{ad} , e R .

A constante K_{eq} é a constante de equilíbrio de uma determinada reação reversível, sendo ela adimensional e única para cada reação química, sendo associada à proporção entre reagente e produto no equilíbrio. No caso da transesterificação de ácido acético e álcool isoamílico, ela assume o valor de 5,2, com variação desprezível na faixa de temperaturas estudada (PATIDAR; MAHAJANI, 2012).

Já E_{ad} é a energia de ativação da reação direta, que está contida dentro do componente exponencial da lei de Arrhenius. Ela é única para cada reação, assim como K_{eq} , porém não está associada à proporção no equilíbrio e sim à facilidade com que a reação ocorre, o que se traduz em velocidade reacional (maior valor da constante significa menor velocidade). Para a esterificação entre ácido acético e álcool isoamílico, E_{ad} assume o valor de $-47341 \frac{J}{mol}$ conforme calculado por Patidar e Mahajani (2012).

3.2.3.2 Ajuste de parâmetros desconhecidos

O modelo foi construído a partir da resolução numérica computacional de um sistema de equações diferenciais que representa os balanços de massa dos componentes da reação. Os balanços de massa dos dois reagentes foram modelados pelas equações 16 e 31, para os modelos A e B respectivamente, enquanto que os balanços de massa dos produtos foram modelados por essa mesma equação, porém com um dos lados multiplicado por -1 para representar a geração ao invés do consumo.

O código construído para realizar o ajuste dos parâmetros concretiza essa tarefa realizando diversas tentativas de ajuste com diferentes valores dos parâmetros dentro de um intervalo definido. Terminadas todas as iterações, o algoritmo compara cada uma delas com os dados experimentais e informa quais valores forneceram o melhor ajuste, lançando mão do método dos mínimos quadrados. O algoritmo também fornece qual foi o erro médio percentual do ajuste, possibilitando que ele fosse avaliado.

A forma como o intervalo de testes de cada parâmetro foi estipulado será discutido em mais detalhes na seção 4.2.3 juntamente com a interpretação desses parâmetros.

3.2.3.3 Comparação entre modelos pelo critério de Akaike

Os modelos A e B foram avaliados e comparados entre si através do critério de informação de Akaike (AL-RUBAIE; GODEFROID; LOPES, 2007). Esse método permite uma comparação objetiva entre dois ou mais modelos que estejam utilizando o mesmo conjunto de dados para seus ajustes. O critério leva em consideração tanto a somatória de quadrados dos resíduos quanto a quantidade de parâmetros ajustáveis de cada modelo, de modo a penalizar modelos que têm mais parâmetros ajustáveis.

A Equação 33 é a fórmula do critério de Akaike, cujo resultado é um parâmetro adimensional que descreve a qualidade do ajuste do modelo. Quanto menor o valor do parâmetro, melhor o ajuste e, portanto, o modelo que tiver o menor de todos os valores de *AIC* é considerado como o melhor ajuste:

$$AIC = N \cdot \ln\left(\frac{SSE}{N}\right) + 2K \quad (33)$$

Nessa equação, *AIC* é o valor da nota do modelo, que serve para que os modelos sejam comparados. Quanto menor o valor da nota, melhor é o modelo. *N* representa o número de pontos experimentais usados no ajuste, *SSE* é o valor da soma dos quadrados dos resíduos e *K* é o número de parâmetros usados no modelo.

4 Resultados e discussão

4.1 Dados experimentais obtidos

4.1.1 Caracterização das resinas

O teste de capacidade de troca iônica da resina apenas com a lavagem tipo A apontou uma CTI de 4,187 meq/g, enquanto que a capacidade de troca iônica da resina após a lavagem tipo B foi de 3,100 meq/g. Entende-se que a diferença de 1,087 meq/g corresponde aos sítios provenientes do ácido sulfúrico residual presente nos poros da resina.

4.1.2 Resultados das catálises

Os resultados obtidos por Akbay e Altiokka (2011) para a catálise heterogênea utilizando a resina Amberlyst-36 em uma reação entre álcool isoamílico e ácido acético mostraram conversões entre 0,4 e 0,5 em reações que duraram entre 5 h e 7 h. No presente trabalho, as conversões obtidas com a catálise híbrida foram entre 0,5 e 0,8 em reações de 2 h, sendo que as temperaturas e as cargas catalíticas foram próximas.

4.1.2.1 Catálise híbrida

Os experimentos denominados Hi-70-1 até Hi-80-3, catalisados por resinas de troca iônica contaminadas por ácido sulfúrico, tem seus dados de conversão de álcool isoamílico obtidos experimentalmente mostrados na Tabela 4:

Tabela 4 - Conversões das catálises híbridas

Tempo (min)	Hi-70-1	Hi-80-1	Hi-70-3	Hi-80-3
5	0,000	0,086	0,170	0,248
15	0,031	0,207	0,300	0,422
30	0,107	0,330	0,436	0,559
45	0,198	0,421	0,527	0,658
60	0,266	0,482	0,580	0,703
75	0,342	0,521	0,641	0,742
90	0,433	0,581	0,679	0,772
105	0,471	0,597	0,725	0,787
120	0,524	0,650	0,755	0,795

Fonte: Autor

Os experimentos de catálise mista foram os que obtiveram maior conversão ao longo da reação se comparados aos experimentos com resina pura e com ácido sulfúrico puro. Esse resultado era esperado, uma vez que a quantidade total de equivalentes ácidos presentes no meio é maior do que nos outros dois grupos experimentais. Esse fator faz com que a reação seja mais acelerada e assim se aproxime do equilíbrio mais rapidamente.

A temperatura teve efeito positivo na conversão, assim como a porcentagem de catalisador no meio, sendo que a porcentagem de catalisador teve o maior impacto. Esse padrão se repetiu para as outras duas séries de experimentos.

4.1.2.2 Catálise homogênea

Os experimentos denominados Ho-70-1 até Ho-80-3, que consistem em catálises por ácido sulfúrico, têm seus dados de conversão de álcool isoamílico obtidos experimentalmente mostrados na Tabela 5:

Tabela 5 - Conversões das catálises homogêneas (ácido sulfúrico)

Tempo (min)	Ho-70-1	Ho-80-1	Ho-70-3	Ho-80-3
5	0,000	0,000	0,004	0,027
15	0,033	0,037	0,130	0,208
30	0,112	0,179	0,673	0,374
45	0,199	0,273	0,374	0,492
60	0,259	0,352	0,445	0,539
75	0,317	0,384	0,508	0,587
90	0,333	0,431	0,539	0,618
105	0,396	0,463	0,579	0,673
120	0,420	0,510	0,634	0,697

Fonte: Autor

Os resultados obtidos para reações com ácido sulfúrico puro mostraram conversões maiores do que as conversões com resina pura, porém menores do que as reações de catálise híbrida. O ácido sulfúrico puro tem propriedades químicas semelhantes aos sítios ativos da resina sulfonada, porém tem muito mais facilidade de se difundir em um meio reacional devido ao fato de ser uma molécula pequena. Essa facilidade de difusão pode explicar a maior conversão em relação à resina.

Assim como nos outros grupos de reações, a temperatura e a porcentagem de catalisador tiveram efeito positivo na conversão, sendo que a porcentagem de catalisador teve maior efeito.

4.1.2.3 Catálise heterogênea

Os experimentos da série He, presentes na Tabela 6 foram realizados por utilizando-se reações com resinas sulfônicas totalmente lavadas e que, portanto, não continham contaminação por ácido sulfúrico. Os resultados das catálises com essas resinas são provenientes apenas da ação dos sítios ativos.

Tabela 6 - Dados experimentais das catálises heterogêneas (resina pura)

Tempo (min)	He-70-1	He-80-1	He-70-3	He-80-3
5	0,130	0,000	0,000	0,000
15	0,045	0,008	0,000	0,000
30	0,060	0,055	0,000	0,014
45	0,060	0,071	0,003	0,075
60	0,076	0,087	0,049	0,121
75	0,122	0,118	0,065	0,168
90	0,107	0,134	0,111	0,199
105	0,138	0,174	0,142	0,245
120	0,138	0,229	0,173	0,299

Fonte: autor

Esse grupo de reações foi o que obteve as piores conversões, o que é coerente com o fato de se tratar de um catalisador heterogêneo. Os sítios ativos são semelhantes quimicamente ao ácido sulfúrico puro, porém não estão em contato direto com o seio do fluido, devendo os reagentes se difundirem para dentro dos poros ou os átomos H^+ se difundirem para fora da partícula para que a catálise aconteça. Esse empecilho difusivo é o que torna catalisadores heterogêneos, como as resinas sulfonadas, menos eficientes do que catalisadores homogêneos, como é o caso do ácido sulfúrico.

Seguindo o mesmo padrão dos outros grupos reacionais, a temperatura e a porcentagem de catalisador tiveram efeito positivo na conversão, sendo que a porcentagem de catalisador teve o maior efeito.

4.2 Modelagem matemática

4.2.1 Simulação computacional e ajuste de parâmetros

Os modelos foram ajustados seguindo o algoritmo descrito na seção 3.2.2, utilizando intervalos de parâmetros definidos na seção 4.2.3.

4.2.1.1 Ajuste do modelo A

A Equação 16 foi usada como base para um algoritmo computacional em linguagem MatLab® (Apêndices A e B) para simular as reações realizadas e compará-

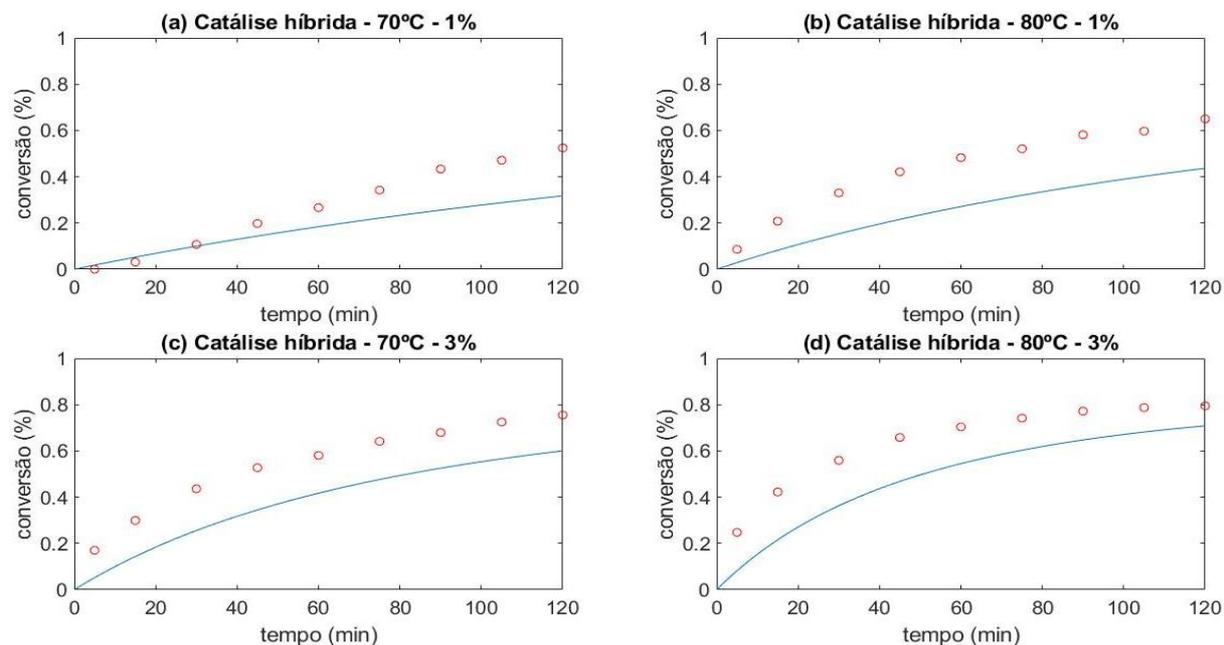
las com os dados experimentais. Foram realizadas múltiplas simulações para cada experimento com diferentes valores de A e B com o objetivo de encontrar os valores que acomodam os dados experimentais da melhor forma, utilizando o critério dos mínimos quadrados.

É notável que o valor de C_1 é aproximadamente 1000 vezes maior do que o valor de C_2 , indicando que o termo associado a C_1 tem um impacto muito maior no modelo. Essa diferença se dá pelo fato de que na catálise heterogênea o acesso aos sítios ativos é mais dificultado por eles estarem no interior dos poros da resina, ao contrário da catálise homogênea, na qual eles se encontram livres na solução. Esse acesso dificultado se traduz em uma reação mais lenta.

As figuras 2 a 4 mostram os resultados dessas simulações (linhas) em contraste com os valores obtidos experimentalmente (círculos).

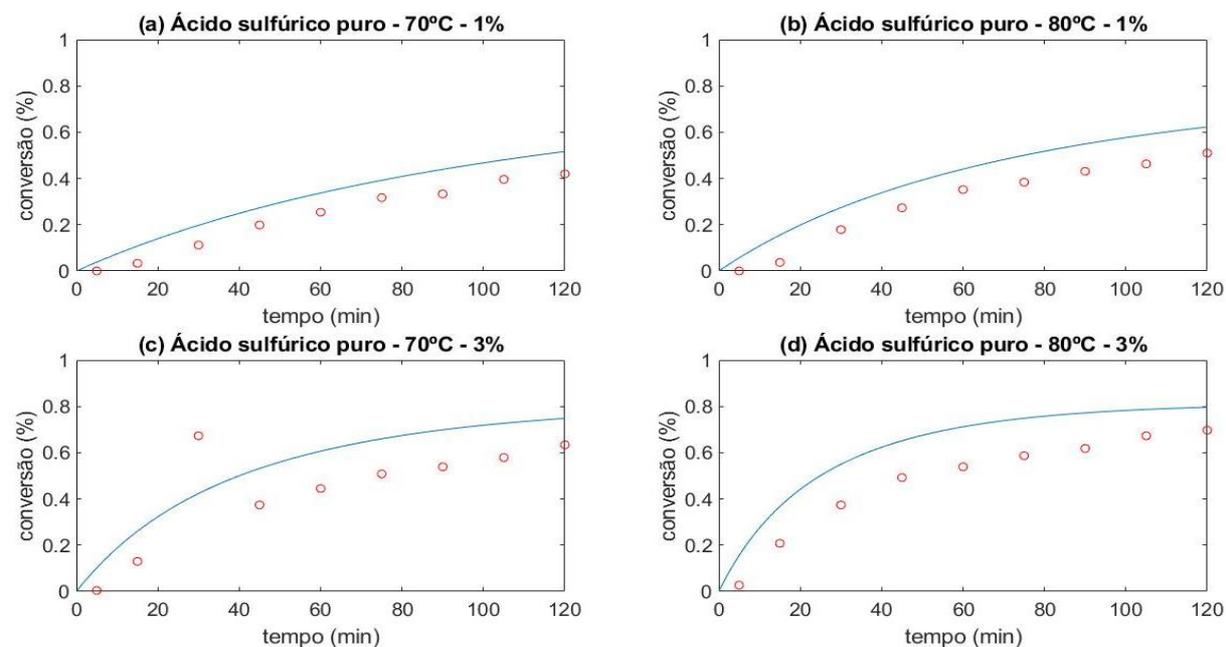
A Figura 2 apresenta os resultados dos experimentos e das simulações de catálise híbrida em diferentes condições experimentais. A simulação, mostrada através da linha azul, ficou a baixo dos pontos experimentais para a maior parte deles, exceto no início do experimento Hi-70-1 (Figura 2-a).

Figura 2 - Resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise híbrida, ajustados pelo modelo A



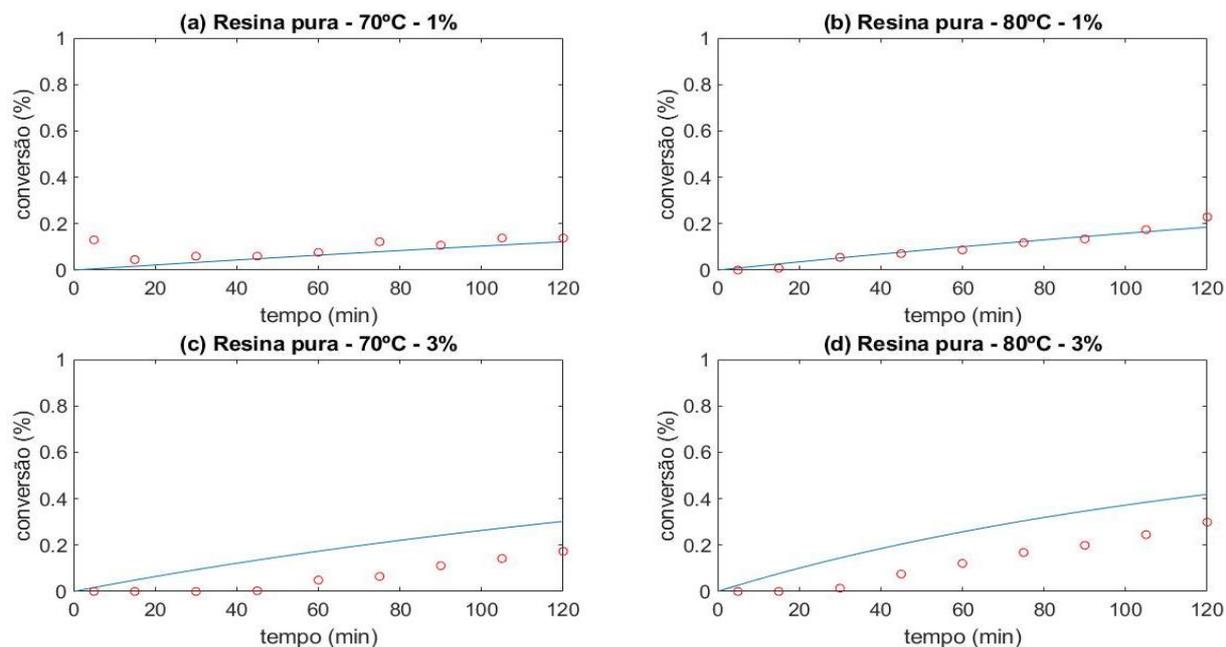
Fonte: autor

Figura 3 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise com ácido sulfúrico puro, ajustados pelo modelo A



Fonte: autor

Figura 4 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise com resina lavada, ajustados pelo modelo A

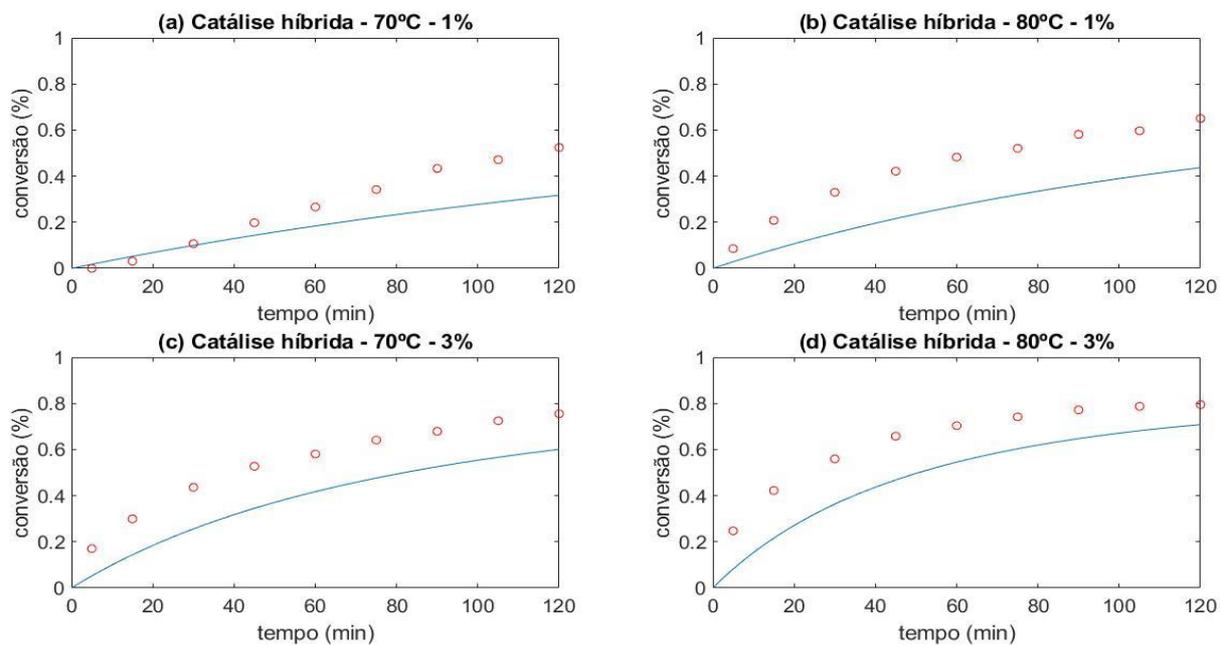


Fonte: autor

4.2.1.2 Ajuste do modelo B

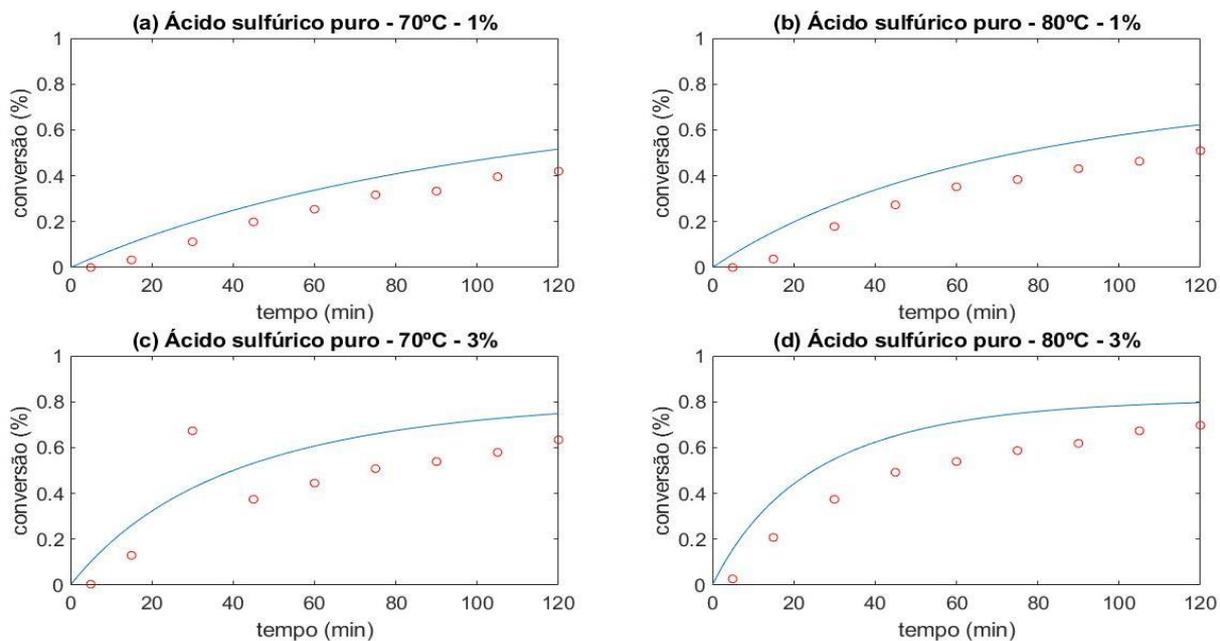
A Equação 31, proveniente do equacionamento do modelo B, foi usada como base para um algoritmo computacional em linguagem MatLab® (Apêndices A e B) para simular as reações realizadas e compará-las com os dados experimentais. Foram realizadas múltiplas simulações para cada experimento com diferentes valores de α_1 , α_2 e C_3 com o objetivo de encontrar os valores que acomodam os dados experimentais da melhor forma, utilizando o critério dos mínimos quadrados.

Figura 5 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise híbrida, ajustados pelo modelo B



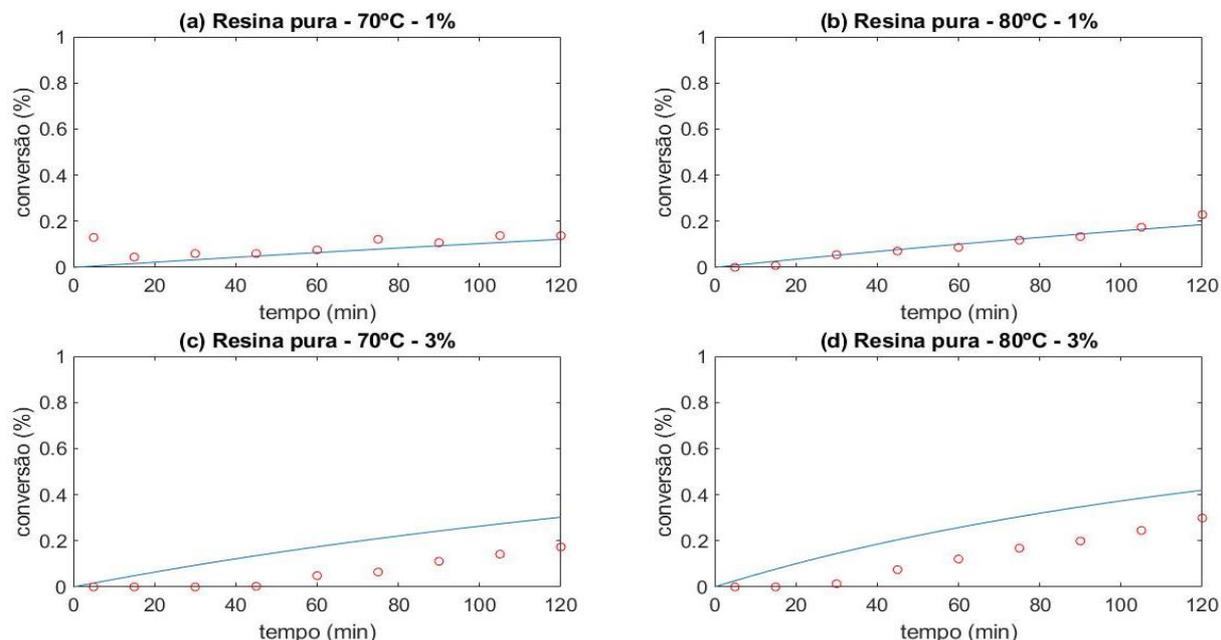
Fonte: autor

Figura 6 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise com ácido sulfúrico puro, ajustados pelo modelo B



Fonte: autor

Figura 7 - resultados dos experimentos (círculos) e simulações (linhas) de catálise com resina lavada, ajustados pelo modelo B



Fonte: autor

Após realizado o ajuste, os valores ótimos de α_1 , α_2 e C_3 , obtidos foram de 0,746, $1,19 \times 10^{-4} \text{ L}^3 / (\text{mol}^3 \cdot \text{min})$ e $9,16 \times 10^{-6} \text{ L}^3 / (\text{mol}^3 \cdot \text{min})$, respectivamente.

4.2.2 Avaliação dos ajustes

4.2.2.1 Avaliação dos modelos por resíduo percentual médio

Um dos métodos escolhidos para avaliar a qualidade do ajuste foi o do resíduo médio percentual. O cálculo foi feito tomando-se como base o valor dos dados experimentais, conforme a Equação 34:

$$res = 100 \cdot \frac{Y_{modelo} - Y_{exp}}{Y_{exp}} \quad (34)$$

Onde Y_{modelo} é a previsão feita pelo modelo, Y_{exp} é o valor obtido experimentalmente e res o resíduo percentual da diferença. Sendo assim, um resíduo positivo denota um erro para cima por parte do modelo, enquanto que um resíduo negativo denota um erro para baixo.

As tabelas 7 e 8 mostram os valores do resíduo percentual estimado em relação ao valor dos dados experimentais. A estimativa foi feita levando-se em consideração

apenas os últimos dois pontos de cada experimento ($t=105$ min e $t=120$ min), uma vez que os pontos do começo da reação apresentaram uma forte tendência a *outliers* no resíduo percentual.

Tabela 7 - Resíduo médio percentual do modelo A para cada experimento

Experimento	Resíduo (%)
Hi1	-39,21
Hi2	-32,74
Hi3	-21,20
Hi4	-12,16
Ho1	22,18
Ho2	24,70
Ho3	21,78
Ho4	15,59
He1	-16,76
He2	-12,17
He3	83,49
He4	48,50

Fonte:autor

Tabela 8 - Resíduo médio percentual do modelo B para cada experimento

Experimento	Resíduo (%)
Hi1	-39,18
Hi2	-32,71
Hi3	-21,17
Hi4	-12,14
Ho1	22,19
Ho2	24,71
Ho3	21,79
Ho4	15,59
He1	-16,59
He2	-12,00
He3	83,80
He4	48,71

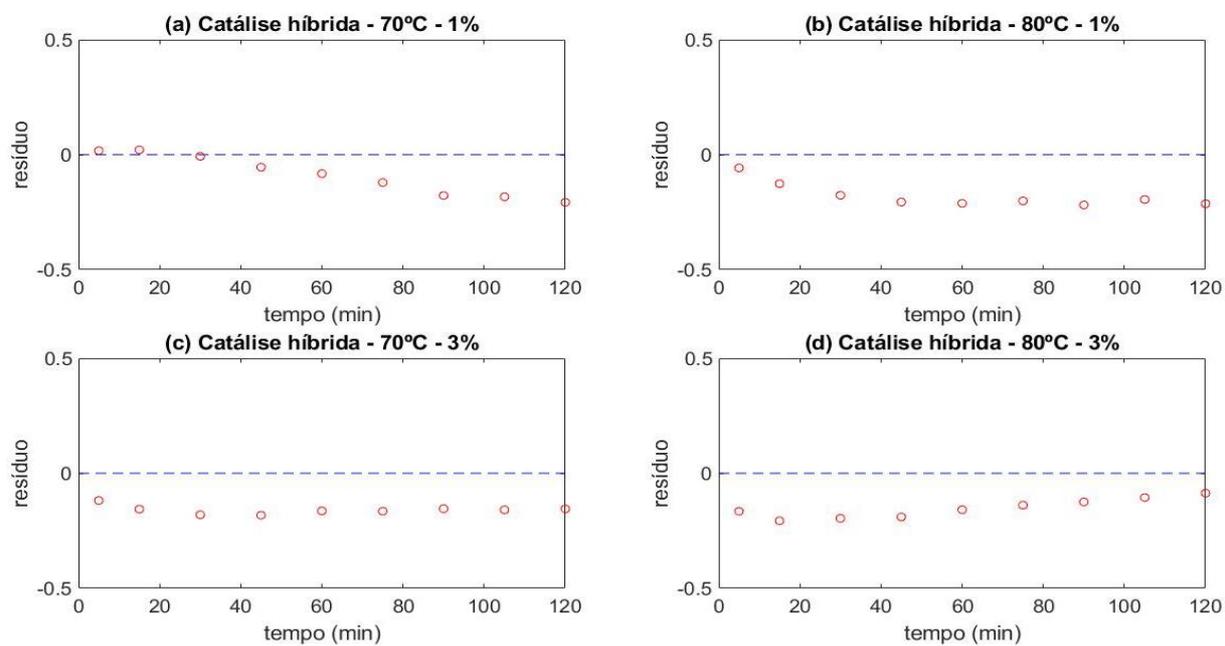
Fonte: autor

O fato de as catálises mistas terem sido superestimadas sugere que existe uma interação construtiva entre as catálises promovidas pela resina e pelo ácido sulfúrico, fazendo com que a ação combinada delas seja mais eficiente do que a soma da ação de cada uma. A adição de um fator relacionado a essa interação construtiva poderia tornar o ajuste mais exato.

4.2.2.2 Avaliação dos modelos por gráficos de resíduo

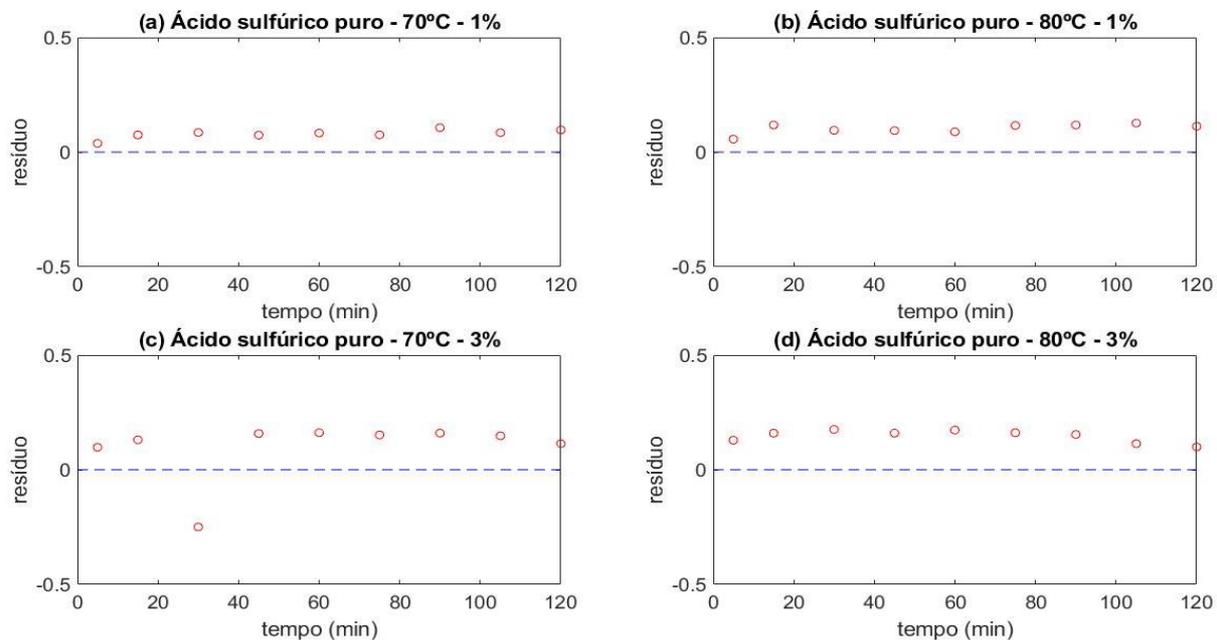
As curvas fornecidas pelo modelo A e pelo modelo B são muito similares, de modo que os gráficos de resíduo de ambos para um mesmo experimento podem receber a mesma discussão. Os gráficos de resíduo são apresentados nas figuras 8 a 13:

Figura 8 – gráficos de resíduo para os experimentos de catálise híbrida ajustados pelo modelo A



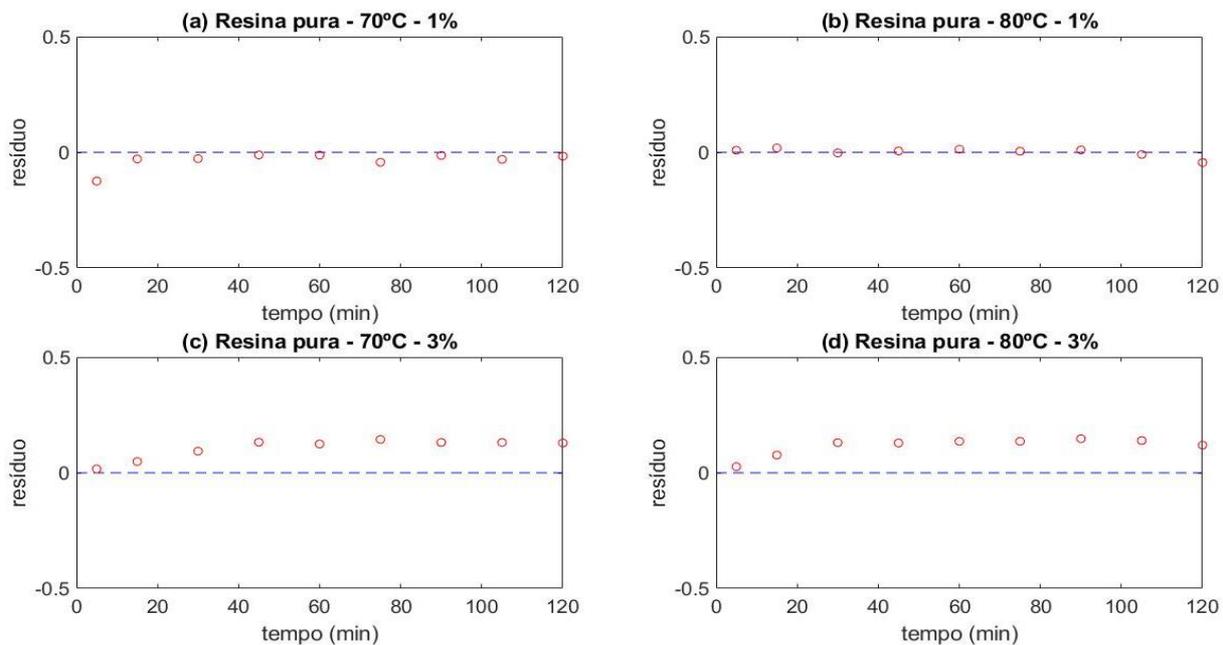
Fonte:autor

Figura 9 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise com ácido sulfúrico puro, ajustados pelo modelo A



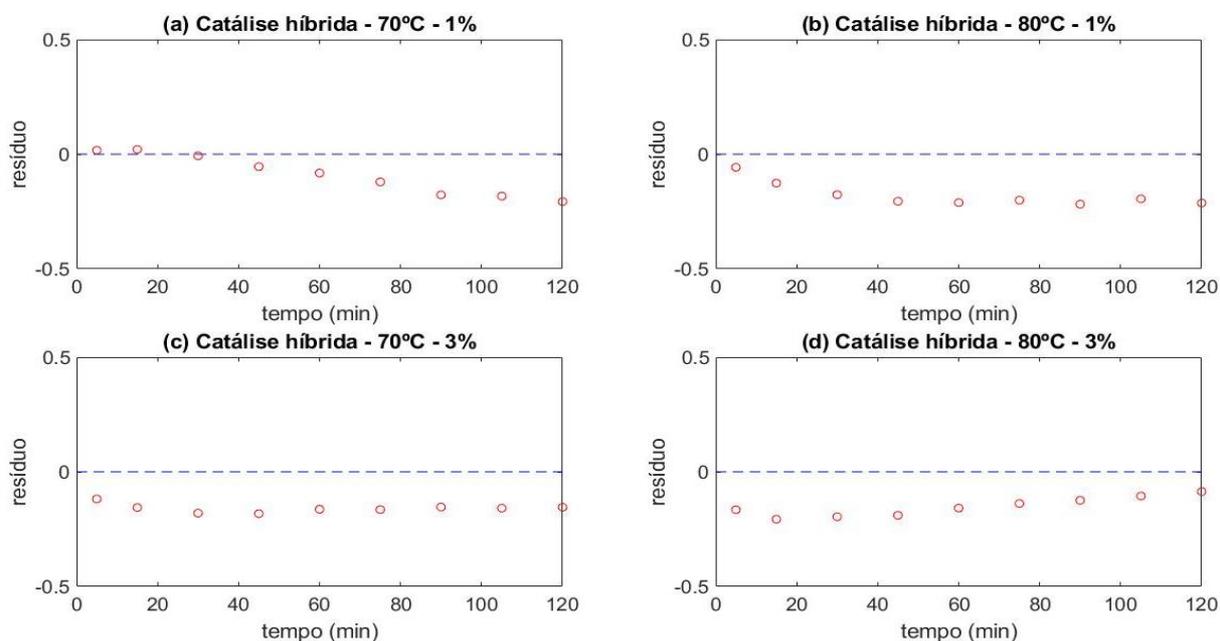
Fonte: autor

Figura 10 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise com resina lavada, ajustados pelo modelo A



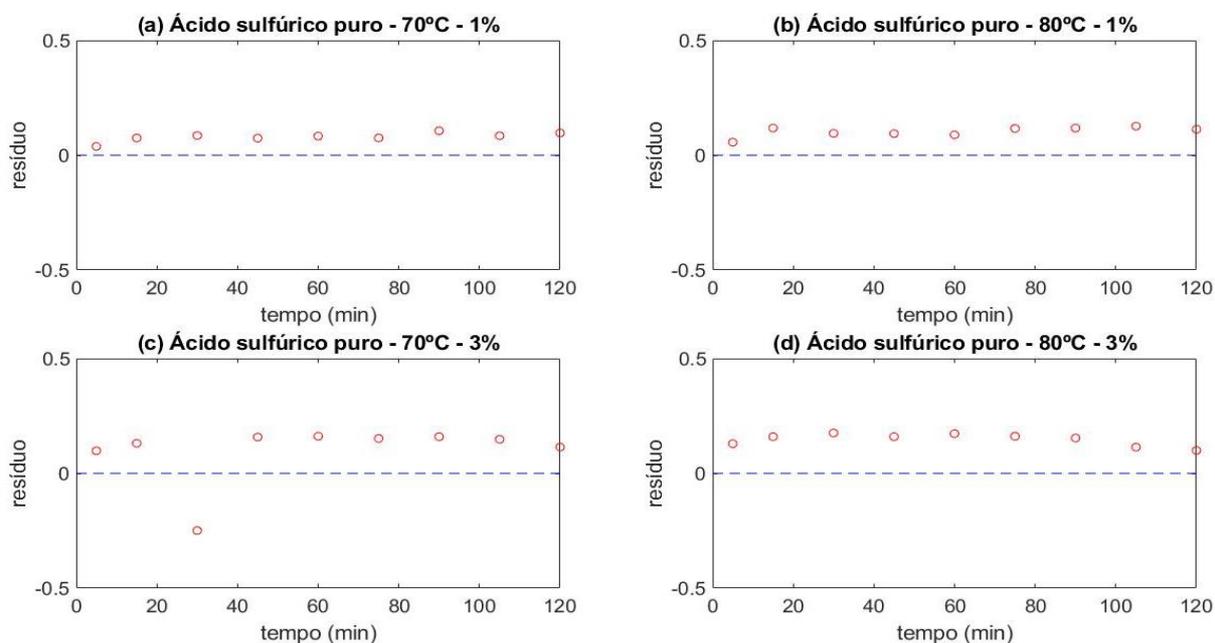
Fonte: autor

Figura 11 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise mista, ajustados pelo modelo B



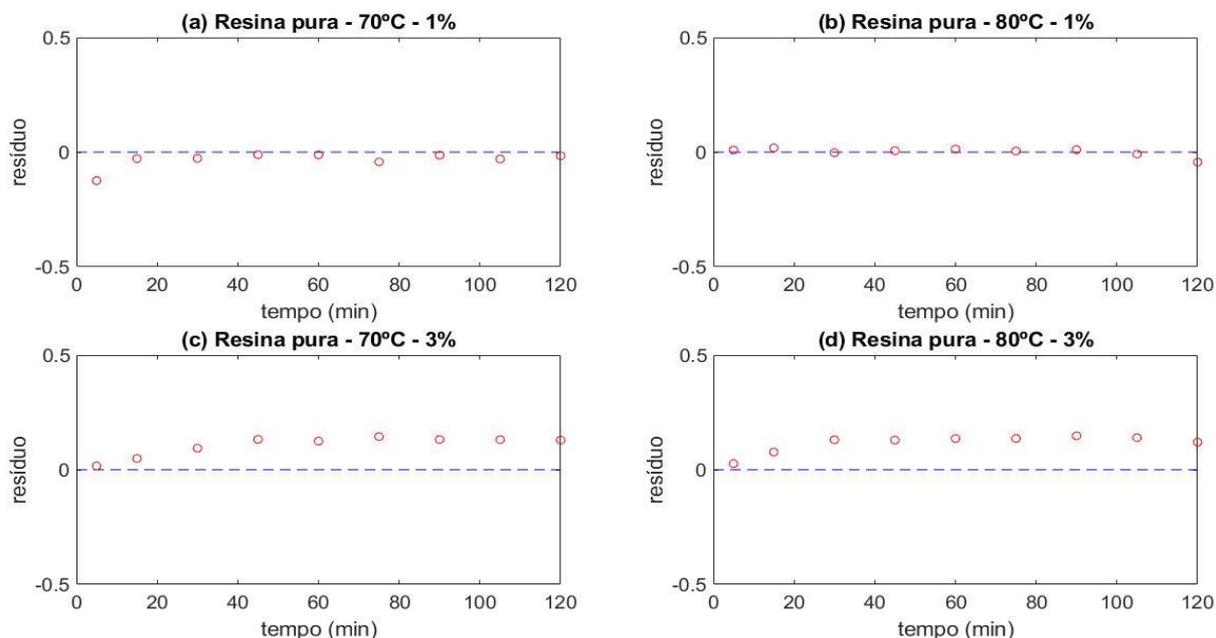
Fonte: autor

Figura 12 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise com ácido sulfúrico puro, ajustados pelo modelo B



Fonte: autor

Figura 13 - gráficos de resíduo para os experimentos de catálise com resina lavada, ajustados pelo modelo B



Fonte: autor

A simulações, de modo geral, foram capazes de prever os dados experimentais de forma satisfatória, porém é preciso notar que, mesmo nos experimentos que apresentaram bom ajuste, observaram-se tendências nos gráficos de resíduo.

Observando os resíduos do modelo, é possível perceber que a simulação ficou sistematicamente acima ou sistematicamente abaixo dos dados experimentais para a maioria dos experimentos, se assemelhando a uma linha horizontal. Isso implica que os modelos tem um erro sistemático muito mais significativo do que o ruído, caso contrário não seria observado qualquer padrão nos gráficos de resíduo. Como a maior parte dos gráficos apresentou esse mesmo comportamento, apenas as exceções serão discutidas individualmente.

Os experimentos He-70-3 (Figura 10-c e Figura 13-c), He-80-3 (Figura 10-d e Figura 13-d) e Hi-80-1 (Figura 8-b e Figura 11-b) seguiram o padrão de resíduo aproximadamente constante ao longo da maior parte da reação, desviando-se dessa tendência apenas nos 2 a 3 primeiros pontos experimentais por apresentarem resíduo mais próximo de 0 nesses pontos. Isso pode ser explicado pelo fato de que, no início das

reações, o valor da conversão é menor, resultando, portanto, em um resíduo de menor módulo para um mesmo percentual de erro.

Nos experimentos Ho-70-3 (Figura 9-c e Figura 12-c) e He-70-1 (Figura 10-a e Figura 13-a), alguns pontos apresentaram desvios grosseiros do padrão. Tanto em um quanto em outro, esses desvios podem ser considerados outliers, uma vez que não apresentam nenhum padrão se comparados aos outros. É provável que eles sejam devidos a erros de medição experimental

A exceção mais notável foi o experimento Hi-70-1 (Figura 8-a e Figura 11-a), cujo resíduo é inicialmente positivo e depois torna-se negativo. Isso mostra uma discrepância entre o padrão dos pontos experimentais e da curva de simulação, sendo que o ruído foi pouco significativo. Esse erro sistemático pode ser um indício de que as condições experimentais influenciam a resposta de maneira não-linear, ou que há algum fator que não está sendo considerado no modelo.

4.2.2.3 Comparação entre modelos A e B através do critério de informação de Akaike

O critério de informação de Akaike é um algoritmo capaz de comparar modelos diferentes que foram ajustados com a mesma amostra. Ele leva em conta a soma de quadrados obtida após o ajuste, o número de pontos utilizados para o ajuste e o número de parâmetros ajustáveis.

A Tabela 9 mostra os fatores do critério de Akaike para cada um dos dois modelos ajustados:

Tabela 9 - Parâmetros do critério de Akaike

Modelo	Número de parâmetros	Soma de quadrados	Nota
A	2	1,7529	0
B	3	1,7529	2

Fonte:autor

O critério estipula que o modelo que obtiver a menor pontuação é o mais adequado, que nesse caso foi o modelo A. Ambos os modelos obtiveram valores muito próximos de somatória de quadrados dos resíduos, uma vez que ambos geraram

previsões muito próximas, porém o critério de Akaike favoreceu o modelo A devido ao fato de ele ter um parâmetro ajustado a menos.

O valor da soma de quadrados dos modelos foi idêntico pois, apesar das diferenças de hipótese, os modelos têm equações em formato semelhante, o que implicou em previsões muito próximas. A discussão deve, portanto, se concentrar não na comparação da qualidade dos ajustes, que não foi uma diferença significativa, mas sim na interpretação dos parâmetros ajustados, que devem ser analisados de forma distinta por serem provenientes de premissas diferentes.

4.2.3 Discussão e interpretação dos parâmetros ajustados

Os 5 parâmetros ajustáveis trabalhados no presente projeto (dois para o modelo A e 3 para o modelo B) devem ser discutidos individualmente para melhor entendimento dos modelos. Os valores obtidos estão contidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores dos parâmetros ajustados

Parâmetro	Presente no modelo	Unidade	Valor ajustado
C_1	A	$\frac{L^3}{mol^3 \cdot min}$	$1,36 \times 10^3$
C_2	A	$\frac{L^3}{mol^3 \cdot min}$	$6,42 \times 10^6$
C_3	B	$\frac{L^3}{mol^3 \cdot min}$	$9,16 \times 10^6$
α_1	B	Fração (adimensional)	0,746
α_2	B	Fração (adimensional)	$1,19 \times 10^{-4}$

Fonte: autor

4.2.3.1 Parâmetros do modelo A

Os parâmetros ajustados neste modelo são semelhantes em questão de significado. Levou-se em consideração que ocorrem duas reações simultâneas e que cada uma delas é regida por um fator de frequência diferente. O fator C_1 , referente à

catálise pelo ácido sulfúrico, foi ajustado em $1,36 \times 10^{-6} \text{ L}^3 / (\text{mol}^3 \cdot \text{min})$, enquanto o fator C_2 , referente à catálise promovida pela resina, foi ajustado em $6,42 \times 10^6 \text{ L}^3 / (\text{mol}^3 \cdot \text{min})$. C_2 apresenta um valor aproximadamente mil vezes maior do que C_1 , o que implica em dizer que a catálise pelo ácido sulfúrico é muito mais eficiente do que a catálise pela resina sulfonada. Isso está de acordo com os resultados esperados, uma vez que o ácido sulfúrico tem uma facilidade de difusão muito maior do que a resina sulfonada.

Catalisadores heterogêneos em geral sofrem com o problema da difusão, razão pela qual os catalisadores homogêneos são muitas vezes mais vantajosos. No entanto, esse problema pode ser mitigado através da criação de catalisadores heterogêneos com estruturas que facilitam a passagem de componentes em solução.

4.2.3.2 Parâmetros do modelo B

No modelo B há dois parâmetros análogos entre si (fator disponibilidade do ácido e fator disponibilidade da resina), além de um fator de frequência único para cada uma das formas de catálise, totalizando 3 parâmetros. Os fatores obtidos para a resina e, para o ácido sulfúrico foram, respectivamente, $1,464 \times 10^{-4}$, 0,746 e $9,29 \times 10^6$. A interpretação disso é de que uma fração muito maior das moléculas de ácido sulfúrico libera prótons que atuam na catálise, ao contrário da resina, que tem uma fração pequena de sítios ativos participando da reação.

É preciso ressaltar que a escolha de parâmetros ajustados no modelo B faz com que os parâmetros ajustados sejam multiplicados entre si, o que torna o ajuste mais incerto. Isso traz a necessidade de adotar hipóteses adicionais com a finalidade de estipular intervalos mais estreitos para o teste dos parâmetros, a fim reduzir a incerteza mencionada.

Estipulou-se que, sendo o ácido sulfúrico um ácido forte e portanto se desprotonando completamente em solução (ATKINS; JONES, 2006), o valor da sua componente dissociativa α_{eq} deve ser próximo de 1. A componente difusiva α_d , por outro lado, é dependente da velocidade de difusão das moléculas de ácido sulfúrico dentro dos poros da resina, informação que não pode ser estimada com segurança uma vez que o coeficiente de difusão do ácido sulfúrico dentro dessa resina específica não é conhecido.

Uma vez que foi adotada a hipótese de um sistema homogêneo, supõe-se que as moléculas de ácido sulfúrico tendem a se difundir para fora da resina e se espalhar uniformemente pelo sistema, o que implica dizer que $0,5 < \alpha_d < 1$. Portanto, o produto entre α_d e α_{eq} deve ser maior do que 0,5 e menor do que um, definindo-se assim o intervalo de testes do algoritmo de ajuste.

No caso das componentes do α da resina, adotou-se que α_{eq} é próximo de 1, da mesma maneira que o fator dissociativo do ácido sulfúrico, devido à semelhança estrutural entre as moléculas. A discrepância entre elas fica por conta do fator difusivo α_d , que é muito menor para a resina devido ao fato de que os sítios ativos são fixos dentro dos poros e que, portanto, toda a difusão fica por conta dos íons H^+ . Sendo assim, não é possível estipular um intervalo estrito para o fator α_d . Por essa razão, definiu-se o intervalo de testes do fator disponibilidade da resina para 0 até 1.

O terceiro parâmetro desse modelo, o fator de frequência C_3 , foi definido a partir do valor obtido para o fator de frequência homogêneo do modelo A pois, sendo C um fator que leva em consideração uma reação homogênea, ele tem um significado muito próximo de C_2 . Estipulou-se então um intervalo ao redor do valor ajustado de C_2 , que foi de $6,42 \times 10^6$. Os limites do intervalo foram estipulados como sendo dez vezes menor até dez vezes maior do que esse valor, ou seja, $6,42 \times 10^5$ até $6,42 \times 10^7$.

Adotando-se essas hipóteses e realizando-se o ajuste, foram obtidos os valores de 0,746 para α_1 , $1,19 \times 10^{-4}$ para α_2 e $9,16 \times 10^6$ para C_3 .

O valor baixo de α_2 denota que uma parcela pequena dos íons H^+ está de fato participando das reações, em contraste com α_1 , que tem mais da metade de seus íons participando da catálise.

A explicação para essa discrepância é semelhante à explicação dada para a discrepância entre os parâmetros do modelo A: dificuldade de difusão. A diferença é que, pela hipótese do termo referente à catálise heterogênea do modelo A, apenas os reagentes se difundem na direção dos sítios ativos, que são considerados estáticos, o que significa que apenas o coeficiente de difusão dos reagentes é relevante para fins de otimização difusiva. Entretanto, o modelo B leva em consideração que os sítios ativos são apenas fontes do catalisador H^+ , sendo que além do movimento dos reagentes para dentro do poro existe também o movimento do íon H^+ para fora das partículas

poliméricas.

Dado que existe um equilíbrio químico associado à dissociação do próton dos sítios ativos, pode-se supor que esse equilíbrio atrapalha a difusão dos íons para longe dos sítios ativos que os forneceram. Os sítios sulfônicos tem equilíbrio que tende fortemente para a dissociação, porém esse equilíbrio possivelmente será deslocado no sentido da protonação caso o meio esteja demasiado ácido, o que é uma suposição razoável levando-se em consideração a já mencionada dificuldade de difusão no interior dos poros das partículas.

As moléculas do ácido sulfúrico, por outro lado, não estão restritas ao interior das partículas e tendem a se difundir para fora. Uma vez no seio do fluido, elas podem liberar seus íons com mais facilidade, o que explica o valor obtido para o parâmetro α_1 de 0,746. No entanto, esse valor ainda é mais baixo do que se esperaria para uma catálise heterogênea na qual, em teoria, todas as moléculas catalíticas participam de maneira igualitária da reação.

Há duas explicações possíveis para essa incoerência. A primeira é a de que o valor é de fato 1, porém foi erroneamente ajustado para 0,746 devido ao fato de que na equação do modelo B os parâmetros ajustados estão multiplicados um pelo outro, gerando um intervalo de incerteza. Se for esse o caso, fixar α_1 em 1 resolveria a questão e forneceria valores mais confiáveis para os outros dois parâmetros ajustáveis.

A segunda explicação é a de que o valor obtido não é o mesmo para todos os experimentos, e que seu ajuste único forçou que ele assumisse um valor intermediário que não representa adequadamente nenhum dos valores reais. Isso pode ter acontecido pois nos experimentos da catálise heterogênea o ácido sulfúrico foi colocado no reator em sua forma pura, enquanto que nos experimentos de catálise híbrida ele foi colocado em forma de contaminação das resinas usadas. Evidentemente existe uma diferença grande na facilidade de difusão nesses dois casos, o que sugere que o valor de α_1 pode ser igual a 1 para as catálises homogêneas e menor do que 0,746 para as catálises híbridas.

Por fim, O fator de frequência ajustado foi de $9,16 \times 10^6$. O intervalo adotado foi amplo, mas o valor acabou ficando próximo do que foi obtido para o fator de frequência da catálise homogênea do modelo A. Isso corrobora com a hipótese adotada no modelo

B de que o sistema é totalmente homogêneo e que a diferença entre as fontes de H^+ é apenas a fração desse H^+ que catalisa a reação.

5 Conclusão

Como era esperado, a catálise por ácido sulfúrico teve um impacto maior do que a catálise promovida pela resina sulfônica. O aumento de 1% para 3% de carga catalítica teve, em todos os 3 grupos experimentais, um impacto maior do que o aumento de 70 °C para 80 °C.

Ambos os modelos concebidos tiveram seus parâmetros ajustados e forneceram previsões parecidas, sendo que essas previsões foram robustas para a maioria, mas não para todos os experimentos.

Gráficos de resíduo apontaram que as previsões dos modelos subestimaram as catálises híbridas, indicando que na catálise híbrida há algum fator que não foi considerado nos modelos desenvolvidos no presente trabalho, o que abre espaço para melhorias em estudos futuros.

A comparação entre os modelos apontou que o modelo A é melhor, uma vez que ele fornece um ajuste tão bom quanto o do modelo B, porém lançando mão de menos parâmetros ajustáveis.

Foram discutidas implicações e limitações dos valores obtidos para os parâmetros ajustáveis dos modelos. A teoria desenvolvida neste trabalho para embasar o modelo B mostrou que pode fornecer resultados semelhantes aos do modelo A, que é baseado em equacionamentos e hipóteses já descritos na literatura. Mais estudos são necessários para que essa teoria seja refinada e que suas vantagens e limitações sejam plenamente conhecidas.

REFERÊNCIAS

- AKBAY, E. O.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. **Applied Catalysis A: General**, v. 396, n. 1–2, p. 14–19, 2011a.
- AKBAY, E. Ö.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. **Applied Catalysis A: General**, v. 396, n. 1–2, p. 14–19, 2011b.
- AKYALÇÇIN, S. Kinetics of esterification of acetic acid with 2-ethylhexanol in the presence of Amberlyst 36. **Anadolu University**, v. 18, n. 5, p. 1098–1106, 2017.
- AKYALÇIN, S.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with 1-octanol in the presence of Amberlyst 36. **Applied Catalysts A: General**, v. 429–430, p. 79–84, 2012.
- AL-RUBAIE, K. S.; GODEFROID, L. B.; LOPES, J. A. M. Statistical modeling of fatigue crack rate in Inconel alloy 600. **International Journal of Fatigue**, v. 29, n. 2007, p. 931–940, 2007.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios De Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.
- BALAKOS, M. W.; CHUANG, S. S. C. Dynamic and LHHW Kinetic Analysis of Heterogeneous Catalytic Hydroformylation. **Journal of Catalysis**, v. 151, 1994.
- BERGMAN, T. et al. **Fundamentos de transferência de calor e massa**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 977p.
- BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4.ed. São Paulo: Prentice Hall, 2006. v.1
- COUTINHO, F. M. B.; CUNHA, L. DA; GOMES, A. S. Suportes poliméricos para catalisadores sulfônicos. **Polímeros. Ciência e tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 31–37, 2004.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos da Transferência de massa**. 1. ed. Campinas: Unicamp, 1998.
- DIAS, J. R. **Estudo experimental do processo de sulfonação de resinas poliméricas**. 2018. 49f. Monografia (trabalho de conclusão de curso). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.
- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- GARCÍA, J. R.; BIDABEHRE, C. M.; SEDRAN, U. Diffusion controlled LHHW kinetics. Simultaneous determination of chemical kinetic and equilibrium adsorption constants by

using the Weisz-Prater approach. **Chemical Engineering Science**, v. 172, p. 444–452, 2017.

GENDUSO, G.; LUIS, P.; VAN DER BRUGGEN, B. Pervaporation membrane reactors (PVMRs) for esterification. **Membrane reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production**, p. 565–603, 2015.

GUPTA, P.; PAUL, S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. **Catalysis Today**, v. 236, p. 153–170, 2014.

HILL, C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design**. Wisconsin: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.

IZCI, A.; UYAR, E.; IZCI, E. Determination of adsorption and kinetic parameters for synthesis of isobutyl acetate catalyzed by amberlite IR-122. **Chemical Engineering Communications**, v. 196, n. 1–2, p. 56–67, 2009.

JIANG, Y. et al. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. **Energy Conversion and Management**, 2013.

LEE, T. T.; WANG, F. Y.; NEWELL, R. B. On the Evaluation of the Exit Boundary Condition for the Axial Dispersion Bioreactor System. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 11, p. 901–910, nov. 1998.

LUX, S. Kinetic Study of the Heterogeneous Catalytic Esterification of Acetic Acid with Methanol Using Amberlyst®15. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 29, n. 4, p. 549–557, 2016.

OSORIO-VIANA, W. et al. Kinetic study on the catalytic esterification of acetic acid with isoamyl alcohol over Amberlite IR-120. **Chemical Engineering Science**, v. 101, p. 755–763, 2013.

PATIDAR, P.; MAHAJANI, S. M. Esterification of fusel oil using reactive distillation - Part I: reaction kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 207, n. 208, p. 377–387, 2012.

PATIL, K. D.; KULKARNI, B. D. Kinetics Studies on Esterification Reaction of Acetic acid with Iso-amyl Alcohol over Ion Exchange Resin as Catalysts. **International Journal of Engineering Research**, v. 3, n. 8, p. 488–493, 2015.

RABELO, D.; COUTINHO, F. M. B. Porous structure formation and swelling properties of styrene-divinylbenzene copolymers. **European Polymer Journal**, v. 30, n. 6, p. 675–682, jun. 1994.

REINHART, C. T.; PEPPAS, N. A. Solute diffusion in swollen membranes. Part II. Influence of crosslinking on diffusive properties. **Journal of Membrane Science**, v. 18,

p. 227–239, 1 jan. 1984.

SHARMA, J.; TEWARI, K.; ARYA, R. K. Diffusion in polymeric systems-A review on free volume theory. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 83–92, 2017.

SOLDATOV, V. S. Mathematical modelling of ion exchange equilibria on resinous ion exchangers. **Reactive Polymers**, v. 19, n. 1–2, p. 105–121, maio 1993.

TEO, H. T. R.; SAHA, B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: Kinetic studies. **Journal of Catalysis**, v. 228, n. 1, p. 174–182, 2004.

THEODORO, R. T. **Modificação química de resinas à base de estireno através do processo de sulfonação**: estudo experimental e modelagem matemática. 2018 76p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018

TORO, C. A.; RODRIGO, R.; CUELLAR J. Kinetics of the Sulfonation of Macroporous Poly(styrene-co-divinylbenzene) microparticles. **Chemical Engineering Transactions**, v. 17, n. Jan 2009, p. 49–54, 2009.

TROMBETTONI, V. et al. Recent advances in sulfonated resin catalysts for efficient biodiesel and bio-derived additives production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 65, p. 136–162, 1 mar. 2018.

WILLIAMS, E. R. et al. Ion Pickup of Large, Surface Adsorbed Molecules: A Demonstration of the Eley-Rideal Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 3207–3210, 1992.

APÊNDICE A – Algoritmo de ajuste dos modelos

```

clear;clc;close all

global CTIacido T Vi V X Y Z Ccat CTIres; %declaração de variáveis globais

%dados experimentais e constantes
%definição de um volume padrão. pode ser modificado mais adiante
V=0.35; %em litros
Vi=V;
%dados experimentais das reações com álcool octílico
texp=[5, 15,30,45,60,75,90,105,120];
CESEG1=[0.049,0.049,0.060,0.071,0.092,0.092,0.114,0.146,0.184];
CESPEG1= [0.052,0.058,0.063,0.069,0.079,0.090,0.134,0.128,0.144];
CAMB1=[-0.009,0.109,0.125,0.141,0.163,0.184,0.206,0.216,0.259];
TMPTA=[0.020,0.041,0.052,0.079,0.095,0.095,0.106,0.138,0.181];
S9=[0.039,0.071,0.119,0.173,0.216,0.259,0.280,0.334,0.323];
S9_70_1=[0, 0.031202078, 0.107072438, 0.19811687, 0.266400194, 0.342270554,
0.433314986, 0.471250166, 0.524359418; 273.15+70, 1.087/1000, 1, 3.1 0 0 0 0];
S9_80_1=[0.086021422, 0.207983936, 0.329946451, 0.421418338, 0.482399595,
0.520512881, 0.581494138, 0.596739453, 0.650098053; 273.15+80, 1.087/1000, 1, 3.1
0 0 0 0];
S9_70_3=[0.170420738, 0.299565494, 0.436307, 0.527468004, 0.580645256,
0.641419259, 0.679403011, 0.724983513, 0.755370514; 273.15+70, 1.087/1000, 3, 3.1
0 0 0 0];
S9_80_3=[0.247596325, 0.422419766, 0.559238111, 0.658051361, 0.703657476,
0.741662572, 0.772066648, 0.787268687, 0.794869706; 273.15+80, 1.087/1000, 3, 3.1
0 0 0 0];
%ASP_70_0062=[0.029, 0.145, 0.183, 0.203, 0.261, 0.261, 0.338, 0.377, 0.377;
273.15+70 1/98.079 0.062/V 0 0 0 0 0];
%ASP_70_0094=[0.255, 0.305, 0.338, 0.371, 0.438, 0.438, 0.488, 0.504, 0.571;
273.15+70 1/98.079 0.094/V 0 0 0 0 0];
%ASP_80_0033=[0.029, 0.029, 0.106, 0.183, 0.183, 0.222, 0.241, 0.261, 0.319;
273.15+80 1/98.079 0.033/V 0 0 0 0 0];
%ASP_80_1100=[0.338, 0.338, 0.571, 0.687, 0.784, 0.803, 0.803, 0.880, 0.880;
273.15+80 1/98.079 1.1/V 0 0 0 0 0];
ASP_70_1=[0, 0.033, 0.112, 0.199, 0.254, 0.317, 0.333, 0.396, 0.420; 273.15+70
1/98.079 0.118/V 0 0 0 0 0];
ASP_80_1=[0, 0.037, 0.179, 0.273, 0.352, 0.384, 0.431, 0.463, 0.510; 273.15+80
1/98.079 0.11/V 0 0 0 0 0];
ASP_70_3=[0.004, 0.130, 0.673, 0.374, 0.445, 0.508, 0.539, 0.579, 0.634; 273.15+70
1/98.079 0.333/V 0 0 0 0 0];
ASP_80_3=[0.027, 0.208, 0.374, 0.492, 0.539, 0.587, 0.618, 0.673, 0.697; 273.15+80
1/98.079 0.331/V 0 0 0 0 0];
Aiso7003=[0.0952034, 0.2456301, 0.4038225, 0.5114513, 0.5874395, 0.6425014,
0.6831558, 0.7135902, 0.7366104];

```

```

%RP_80_3=[0.2493,0.4248,0.5628,0.6603,0.7102,0.7479,0.7786,0.7960,0.8064;
273.15+80 1/98.079 3 0 0 0 0 0];
%RP_80_1=[0.0904,0.2099,0.3374,0.4262,0.4868,0.5255,0.5861,
0.6038,0.6547;273.15+80 1/98.079 1 0 0 0 0 0];
RL_70_1=[0.130, 0.045, 0.060, 0.060, 0.076, 0.122, .107, 0.138, 0.138; 273.15+70, 0,
1, 3.1 0 0 0 0];
RL_80_1=[0, 0.008, 0.055, 0.071, 0.087, 0.118, 0.134, 0.174, 0.229; 273.15+80, 0, 1,
3.1 0 0 0 0];
RL_70_3=[0, 0, 0, 0.003, 0.049, 0.065, 0.111, 0.142, 0.173; 273.15+70, 0, 3, 3.1 0 0 0
0];
RL_80_3=[0, 0, 0.014, 0.075, 0.121, 0.168, 0.199, 0.245, 0.299; 273.15+80, 0, 3, 3.1 0
0 0 0];
conjuntodedados=[S9_70_1;S9_80_1;S9_70_3;S9_80_3;ASP_70_1;ASP_80_1;ASP_7
0_3;ASP_80_3;RL_70_1;RL_80_1;RL_70_3;RL_80_3];
titulos=["(a) Catálise híbrida - 70°C - 1%","(b) Catálise híbrida - 80°C - 1%","(c) Catálise
híbrida - 70°C - 3%","(d) Catálise híbrida - 80°C - 3%","(a) Ácido sulfúrico puro - 70°C -
1%","(b) Ácido sulfúrico puro - 80°C - 1%","(c) Ácido sulfúrico puro - 70°C - 3%","(d)
Ácido sulfúrico puro - 80°C - 3%","(a) Resina pura - 70°C - 1%","(b) Resina pura - 80°C
- 1%","(c) Resina pura - 70°C - 3%","(d) Resina pura - 80°C - 3%"];
n=1;%definindo número de pontos dos intervalos lineares
modelo=2;

```

```

if modelo==1
limX=[1.0833e+03 1.0833e+03];%1.3556e+03 para A; (7.778e-5 -> 2.2e-4) para B
limY=[6.8333e+06 6.8333e+06];%6.4222e+06 para A; (4.633e4 -> 4.7667e4) para B
%definindo espaços lineares de teste
Xteste=linspace(limX(1), limX(2), n);
Yteste=linspace(limY(1), limY(2), n);
sumSQ=0;
counter=1;
for Xxp=1:length(Xteste)
for Yxp=1:length(Yteste)
X=Xteste(Xxp);
Y=Yteste(Yxp);
comb(counter,1)=X;
comb(counter,2)=Y;
for dadosexp=1:12 %loop dos experimentos
%definindo a matriz de combinações de parâmetros ajustados
dexp=conjuntodedados((1 + (dadosexp-1)*2),:);
T=conjuntodedados(((dadosexp)*2),1);
CTlacido=conjuntodedados(((dadosexp)*2),2);
Ccat=conjuntodedados(((dadosexp)*2),3);
CTlres=conjuntodedados(((dadosexp)*2),4);
%condições iniciais

```

```

Ca0=2.703/V;
Cb0=1.802/V;
Ce0=0/V;
Cw0=1e-9/V;
C0=[Ca0 Cb0 Ce0 Cw0];
%definir intervalo de tempo
%definir as condições experimentais
ti=0;
tf=120;
%Solver da diferencial (ode45 recomendado)
[t,y] = ode45(@modeloA_mps,ti:1:tf,C0);
Xb=(y(1,2)'-y(:,2)')/y(1,2)';
%obtendo valores da conversão na simulação correspondentes aos tempos
experimentais
for jt=1:length(t)
    for jtextp=1:length(texp)
        if t(jt)==texp(jtextp)
            Xbmodel(jtextp)=Xb(jt);
        end
    end
end
sumSQ=sumSQ+sum((Xbmodel-dexp).^2); %soma de quadrados
end
sumSQmatrix(counter)=sumSQ;
sumSQ=0;
counter=counter+1;
end
end

[M,I]=min(sumSQmatrix);
disp("soma de quadrados");
disp(M);
X=comb(I,1);
disp("X");
disp(X);
Y=comb(I,2);
disp("Y");
disp(Y);
disp("resíduo médio");

for dadosexp=1:12 %loop dos experimentos
    %simulação com valores otimizados
    dexp=conjuntodedados((1 + (dadosexp-1)*2),:);
    T=conjuntodedados(((dadosexp)*2),1);
    CTIacido=conjuntodedados(((dadosexp)*2),2);
    Ccat=conjuntodedados(((dadosexp)*2),3);

```

```

CTIres=conjuntodedados(((dadosexp)*2),4);
%condições iniciais
Ca0=2.703/V;
Cb0=1.802/V;
Ce0=0/V;
Cw0=1e-9/V;
C0=[Ca0 Cb0 Ce0 Cw0];
%definir intervalo de tempo
%definir as condições experimentais
ti=0;
tf=120;
%Solver da diferencial (ode45 recomendado)
[t,y] = ode45(@modeloA_mps,[ti:1:tf],C0);
Xb=(y(1,2)-y(:,2))/y(1,2)';
%obtendo valores da conversão na simulação correspondentes aos tempos
experimentais
for jt=1:length(t)
    for jtextp=1:length(textp)
        if t(jt)==textp(jtextp)
            Xbmodel(jtextp)=Xb(jt);
        end
    end
end
%erro percentual médio
disp(titulos(dadosexp));
erro=0;
errosoma=0;
pop=0;
for i=1:9
    %if abs(100*(Xbmodel(i)-dexp(i))/dexp(i))>50
    %  matrizerro(dadosexp,i)=0;
    %else
    %  erro=erro+abs(100*(Xbmodel(i)-dexp(i))/dexp(i));
    %  pop=pop+1;
    %  matrizerro(dadosexp,i)=abs(100*(Xbmodel(i)-dexp(i))/dexp(i));
    %end
    if or(i==8,i==9)
        erro=erro+100*(Xbmodel(i)-dexp(i))/dexp(i);
    end
end
errormedio=erro/2;
disp(errormedio);
%disp(pop);
%disp(erro/pop);
Abscissa=linspace(ti,tf,length(Xb));
if dadosexp==1

```

```

    figure(1)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==2
    figure(1)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==3
    figure(1)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==4
    figure(1)
    subplot(2,2,4);
elseif dadosexp==5
    figure(2)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==6
    figure(2)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==7
    figure(2)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==8
    figure(2)
    subplot(2,2,4);
elseif dadosexp==9
    figure(3)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==10
    figure(3)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==11
    figure(3)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==12
    figure(3)
    subplot(2,2,4);
end
plot(Abscissa,Xb,'-',texp,dexp,'ro');
xlabel("tempo (min)");
ylabel("conversão (%)");
title([titulos(dadosexp)]);
axis([ti tf 0 1]);
set(gca,'FontSize', 14)
if dadosexp==1
    figure(4)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==2

```

```

    figure(4)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==3
    figure(4)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==4
    figure(4)
    subplot(2,2,4);
elseif dadosexp==5
    figure(5)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==6
    figure(5)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==7
    figure(5)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==8
    figure(5)
    subplot(2,2,4);
elseif dadosexp==9
    figure(6)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==10
    figure(6)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==11
    figure(6)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==12
    figure(6)
    subplot(2,2,4);
end
plot([0 120],[0 0],'b--',texp,(Xbmodel-dexp),'ro');
xlabel("tempo (min)");
ylabel("resíduo");
title([titulos(dadosexp)]);
axis([ti tf -0.5 0.5]);
set(gca,'FontSize', 14)
end

```

```
elseif modelo==2
```

```

limX=[1.1857e-04 1.1857e-04];%9.286e2 para A; (7.778e-5 -> 1.4643e-04) para B
limY=[0.7464 0.7464];%1.243e7 para A; (0.6857) para B

```

```

limZ=[9.1571e+06 9.1571e+06];%(8.4444e6 -> 9.2857e+06)para B
%definindo espaco'es lineares de teste
Xteste=linspace(limX(1), limX(2), n);
Yteste=linspace(limY(1), limY(2), n);
Zteste=linspace(limZ(1), limZ(2), n);
sumSQ=0;
counter=1;
for Xxp=1:length(Xteste)
for Yxp=1:length(Yteste)
for Zxp=1:length(Zteste)
    X=Xteste(Xxp);
    Y=Yteste(Yxp);
    Z=Zteste(Zxp);
    comb(counter,1)=X;
    comb(counter,2)=Y;
    comb(counter,3)=Z;
    for dadosexp=1:12
        %definindo a matriz de combinaçõ'es de parâmetros ajustados
        dexp=conjuntodedados((1 + (dadosexp-1)*2),:);
        T=conjuntodedados(((dadosexp)*2),1);
        CTIacido=conjuntodedados(((dadosexp)*2),2);
        Ccat=conjuntodedados(((dadosexp)*2),3);
        CTIres=conjuntodedados(((dadosexp)*2),4);
        %condiçõ'es iniciais
        Ca0=2.703/V;
        Cb0=1.802/V;
        Ce0=0/V;
        Cw0=1e-9/V;
        C0=[Ca0 Cb0 Ce0 Cw0];
        %definir intervalo de tempo
        %definir as condiçõ'es experimentais
        ti=0;
        tf=120;
        %Solver da diferencial (ode45 recomendado)
        [t,y] = ode45(@modeloB_mps,ti:1:tf,C0);
        Xb=(y(1,2)-y(:,2))/y(1,2);
        %obtendo valores da conversão na simulaçã'o correspondentes aos tempos
        experimentais
        for jt=1:length(t)
            for jtexp=1:length(texp)
                if t(jt)==texp(jtexp)
                    Xbmodel(jtexp)=Xb(jt);
                end
            end
        end
        sumSQ=sumSQ+sum((Xbmodel-dexp).^2); %soma de quadrados
    end
end
end

```

```

        end
        sumSQmatrix(counter)=sumSQ;
        sumSQ=0;
        counter=counter+1;
    end
end
end
[M,l]=min(sumSQmatrix);
disp("soma de quadrados");
disp(M);
disp("valores otimizados");
X=comb(l,1);
disp("X");
disp(X);
Y=comb(l,2);
disp("Y");
disp(Y);
Z=comb(l,3);
disp("Z");
disp(Z);

for dadosexp=1:12
%simulação com valores otimizados
dexp=conjuntodedados((1 + (dadosexp-1)*2),:);
T=conjuntodedados(((dadosexp)*2),1);
CTIacido=conjuntodedados(((dadosexp)*2),2);
Ccat=conjuntodedados(((dadosexp)*2),3);
CTIres=conjuntodedados(((dadosexp)*2),4);
%condições iniciais
Ca0=2.703/V;
Cb0=1.802/V;
Ce0=0/V;
Cw0=1e-9/V;
C0=[Ca0 Cb0 Ce0 Cw0];
%definir intervalo de tempo
%definir as condições experimentais
ti=0;
tf=120;
%Solver da diferencial (ode45 recomendado)
[t,y] = ode45(@modeloB_mps,[ti:1:tf],C0);
Xb=(y(1,2)-y(:,2)')/y(1,2)';
%obtendo valores da conversão na simulação correspondentes aos tempos
experimentais
for jt=1:length(t)
    for jtexp=1:length(texp)
        if t(jt)==texp(jtexp)

```

```

        Xbmodel(jtexp)=Xb(jt);
    end
end
end
%erro percentual médio
disp(titulos(dadosexp));
erro=0;
errosoma=0;
pop=0;
for i=1:9
    %if abs(100*(Xbmodel(i)-dexp(i))/dexp(i))>50
    %  matrizerro(dadosexp,i)=0;
    %else
    %  erro=erro+abs(100*(Xbmodel(i)-dexp(i))/dexp(i));
    %  pop=pop+1;
    %  matrizerro(dadosexp,i)=abs(100*(Xbmodel(i)-dexp(i))/dexp(i));
    %end
    if or(i==8,i==9)
        erro=erro+100*(Xbmodel(i)-dexp(i))/dexp(i);
    end
end
erromedio=erro/2;
disp(erromedio);
%disp(pop);
%disp(erro/pop);
Abscissa=linspace(ti,tf,length(Xb));
if dadosexp==1
    figure(1)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==2
    figure(1)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==3
    figure(1)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==4
    figure(1)
    subplot(2,2,4);
elseif dadosexp==5
    figure(2)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==6
    figure(2)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==7
    figure(2)

```

```
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==8
    figure(2)
    subplot(2,2,4);
elseif dadosexp==9
    figure(3)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==10
    figure(3)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==11
    figure(3)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==12
    figure(3)
    subplot(2,2,4);
end
plot(Abscissa,Xb,'-',texp,dexp,'ro');
xlabel("tempo (min)");
ylabel("conversão (%)");
title([titulos(dadosexp)]);
axis([ti tf 0 1]);
set(gca,'FontSize', 14)
if dadosexp==1
    figure(4)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==2
    figure(4)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==3
    figure(4)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==4
    figure(4)
    subplot(2,2,4);
elseif dadosexp==5
    figure(5)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==6
    figure(5)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==7
    figure(5)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==8
    figure(5)
```

```
        subplot(2,2,4);
elseif dadosexp==9
    figure(6)
    subplot(2,2,1);
elseif dadosexp==10
    figure(6)
    subplot(2,2,2);
elseif dadosexp==11
    figure(6)
    subplot(2,2,3);
elseif dadosexp==12
    figure(6)
    subplot(2,2,4);
end
plot([0 120],[0 0],'b--',texp,(Xbmodel-dexp),'ro');
xlabel("tempo (min)");
ylabel("resíduo");
title([titulos(dadosexp)]);
axis([ti tf -0.5 0.5]);
set(gca,'FontSize', 14)
end
end
```

APÊNDICE B – Funções diferenciais dos modelos “A” e “B”

MODELO A

```
function dCdt=modeloA_mps(t,y) %sqm doa ajuste: 1.5615
```

```
global CTIacido T X Y Ccat CTIres;
```

```
R=8.14;
Keq=5.2;
Ead=47341;
```

```
%concentrações
```

```
Ca=y(1);
Cb=y(2);
Ce=y(3);
Cw=y(4);
```

```
%equações diferenciais
```

```
dCadt=-(X*Ccat*CTIres+Ccat*CTIacido*Y)*exp(-Ead/(R*T))*(Ca*Cb-Ce*Cw/Keq);
dCbdt=-(X*Ccat*CTIres+Ccat*CTIacido*Y)*exp(-Ead/(R*T))*(Ca*Cb-Ce*Cw/Keq);
dCedt=(X*Ccat*CTIres+Ccat*CTIacido*Y)*exp(-Ead/(R*T))*(Ca*Cb-Ce*Cw/Keq);
dCwdt=(X*Ccat*CTIres+Ccat*CTIacido*Y)*exp(-Ead/(R*T))*(Ca*Cb-Ce*Cw/Keq);
```

```
dCdt=[dCadt; dCbdt; dCedt; dCwdt]; %Matriz concentração (col) x Tempo (lin)
```

```
end
```

MODELO B

```
function dCdt=modeloB_mps(t,y) %sqm doa ajuste: 1.5615
```

```
global CTIacido T X Y Z Ccat CTIres;
```

```
R=8.14;
Keq=5.2;
Ead=47341;
```

```
%concentrações
```

```
Ca=y(1);
```

```
Cb=y(2);
Ce=y(3);
Cw=y(4);

%equações diferenciais
dCadt=-(X*Ccat*CTIres+Ccat*CTIacido*Y)*Z*exp(-Ead/(R*T))*(Ca*Cb-Ce*Cw/Keq);
dCbdt=-(X*Ccat*CTIres+Ccat*CTIacido*Y)*Z*exp(-Ead/(R*T))*(Ca*Cb-Ce*Cw/Keq);
dCedt=(X*Ccat*CTIres+Ccat*CTIacido*Y)*Z*exp(-Ead/(R*T))*(Ca*Cb-Ce*Cw/Keq);
dCwdt=(X*Ccat*CTIres+Ccat*CTIacido*Y)*Z*exp(-Ead/(R*T))*(Ca*Cb-Ce*Cw/Keq);

dCdt=[dCadt; dCbdt; dCedt; dCwdt]; %Matriz concentração (col) x Tempo (lin)

end
```