

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JULIANA ADASZ CARPEGIANI

Estudo da modelagem matemática da acetilação do glicerol catalisada por diferentes resinas poliméricas

Lorena
2022

JULIANA ADASZ CARPEGIANI

Estudo da modelagem matemática da acetilação do glicerol por diferentes resinas
poliméricas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a 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.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniela Helena Pelegrine Guimarães.

Co-orientador: Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar.

Versão Corrigida

Lorena

2022

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)

Carpegiani, Juliana Adasz
Estudo da modelagem matemática da acetilação do glicerol por diferentes resinas poliméricas / Juliana Adasz Carpegiani; orientadora Daniela Helena Pelegrine Guimarães - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
152 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.
2022

1. Esterificação. 2. Ácido acético. 3. Glicerol. 4. Modelagem cinética. 5. Catálise. I. Título. II. Guimarães, Daniela Helena Pelegrine, orient.

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Daniela Helena Pelegrine Guimarães e Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar, pela excelentíssima orientação desse presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Félix Monteiro Pereira, por prover tanto o código do programa quanto a solução para a comparação entre os modelos.

Aos colegas de pós-graduação, em especial ao William M. Godoy pela parceria e prestatividade no projeto.

A CAPES, pelo suporte financeiro através da concessão de bolsa de estudo.

A todos meus amigos e família, pelo apoio durante a redação desse presente trabalho.

À minha mãe, Marcia, e aos meus avós maternos, Vanda e David, sem limites de gratidão por tudo que fizeram e ainda fazem por mim.

Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.

Leonardo da Vinci

RESUMO

CARPEGIANI, J. A. **Estudo da modelagem matemática da acetilação do glicerol por diferentes resinas poliméricas**. 2022. 152 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

A esterificação do glicerol com o ácido acético é um processo de refino de um produto em abundância que resulta em ésteres importantes para a indústria química. Portanto, o atual trabalho visou simular a reação de esterificação do glicerol com o ácido acético, em catálise heterogênea com quatro resinas poliméricas diferentes, de modo a determinar os parâmetros cinéticos, onde esses foram avaliados através dos seguintes oito modelos: (i) segunda ordem reversível; (ii) segunda ordem irreversível; (iii) primeira ordem reversível; (iv) primeira ordem irreversível, com e sem a concentração de ácido acético inserida na regressão. Os resultados obtidos a partir da simulação foram comparados aos resultados experimentais e relacionados à literatura. Tais dados experimentais foram adquiridos em trabalhos paralelos desenvolvidos por outro aluno de pós-graduação do Laboratório de Catálise III da EEL/USP. Os parâmetros cinéticos foram ajustados pelo método de Newton. E os modelos cinéticos foram avaliados pelo método dos mínimos quadrados ajustados (R^2_{aj}) e o critério de informação de Akaike corrigido (AIC_c). Os códigos foram escritos com o auxílio do programa Wolfram Mathematica® 12.3 Student Edition. A partir dos resultados obtidos, observou-se que a consideração da reversibilidade nos modelos matemáticos não obteve parâmetros significativos, sendo que o melhor ajuste obtido foi o de primeira ordem irreversível para a maioria dos experimentos. Além disso, a exclusão da concentração do ácido acético na regressão não alterou significativamente o intervalo de confiança dos parâmetros e os ajustes de curvas para cada substância.

Palavras-chave: Esterificação. Ácido acético. Glicerol. Modelagem cinética. Catálise.

ABSTRACT

CARPEGIANI, J. A. **Study of mathematical modeling of glycerol acetylation with different catalysts**. 2022. 152 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

The glycerol esterification with acetic acid is a refining process of an abundant product which results in important esters of the chemical industry. Therefore, the current project goal was to simulate the reaction of esterification of glycerol with acetic acid, in heterogeneous catalysis with four different polymeric resins, in order to determine the kinetic parameters, where the following eight models were evaluated: (i) reversible second order; (ii) irreversible second order; (iii) first reversible order; (iv) irreversible first order, with and without acetic acid concentration in the regression. Such results, obtained from the simulation, were compared to the experimental ones and to the literature. The experimental data was obtained in parallel works developed by another postgraduate student from the Catalysis Laboratory III of EEL / USP. The kinetic parameters were fitted by Newton's method. And the kinetic models were evaluated by least squares (R^2_{aj}) and the Akaike information criteria corrected (AIC_c). The codes were written with the Wolfram Mathematica[®] 12.3 Student Edition simulation program. For the observed results, it was seen that, when the reversibility was inserted in the mathematic models, there were no significant parameters, and the best fitting was for the irreversible first order for most of the experiments. Furthermore, the exclusion of the acetic acid concentration in the regression did not significantly change the parameters confidence interval and the curves fitting for each substance.

Keywords: Esterification. Acetic acid. Glycerol. Kinetic modeling. Catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas da acetilação do glicerol.	25
Figura 2 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A80.....	51
Figura 3 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A90.....	51
Figura 4 - Ajuste do modelo 20 para o experimento S80.	52
Figura 5 - Ajuste do modelo 20 para o experimento S90.	52
Figura 6 - Ajuste do modelo 20 para o experimento B80.....	53
Figura 7 - Ajuste do modelo 20 para o experimento B90.....	54
Figura 8 - Ajuste do modelo 20 para o experimento T85.	54
Figura 9 - Ajuste do modelo 20 para o experimento T95.	55
Figura 10 - Ajuste do modelo 20 para o experimento T81.	55
Figura 11 - Ajuste do modelo 20 para o experimento T91.	56
Figura 12 - Ajuste do modelo 20 para o experimento M85.....	56
Figura 13 - Ajuste do modelo 20 para o experimento M95.....	57
Figura 14 - Ajuste do modelo 20 para o experimento M81.....	57
Figura 15 - Ajuste do modelo 20 para o experimento M91.....	58
Figura 16 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A85.....	58
Figura 17 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A95.....	59
Figura 18 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A81.....	59
Figura 19 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A91.....	60
Figura 20 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A80.....	67
Figura 21 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A90.....	67
Figura 22 - Ajuste do modelo 10 para o experimento S80.	68
Figura 23 - Ajuste do modelo 10 para o experimento S90.	68
Figura 24 - Ajuste do modelo 10 para o experimento B80.....	69
Figura 25 - Ajuste do modelo 10 para o experimento B90.....	70
Figura 26 - Ajuste do modelo 10 para o experimento T85.	70
Figura 27 - Ajuste do modelo 10 para o experimento T95.	71
Figura 28 - Ajuste do modelo 10 para o experimento T81.	71
Figura 29 - Ajuste do modelo 10 para o experimento T91.	72
Figura 30 - Ajuste do modelo 10 para o experimento M85.....	72
Figura 31 - Ajuste do modelo 10 para o experimento M95.....	73
Figura 32 - Ajuste do modelo 10 para o experimento M81.....	73

Figura 33 - Ajuste do modelo 10 para o experimento M91.....	74
Figura 34 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A85.....	74
Figura 35 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A95.....	75
Figura 36 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A81.....	75
Figura 37 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A91.....	76
Figura 38 - Comparação entre os R^2 ajustados para cada modelo.....	83
Figura 39 - Comparação entre os R^2 ajustados com ácido acético para cada modelo.	85
Figura 40 - Comparação entre os AICc para cada modelo.	87
Figura 41 - Comparação entre os AICc para cada modelo com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	89
Figura 42 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A80.....	108
Figura 43 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A90.....	109
Figura 44 - Ajuste do modelo 22 para o experimento S80.	109
Figura 45 - Ajuste do modelo 22 para o experimento S90.	110
Figura 46 - Ajuste do modelo 22 para o experimento B80.....	111
Figura 47 - Ajuste do modelo 22 para o experimento B90.....	111
Figura 48 - Ajuste do modelo 22 para o experimento T85.	112
Figura 49 - Ajuste do modelo 22 para o experimento T95.	112
Figura 50 - Ajuste do modelo 22 para o experimento T81.	113
Figura 51 - Ajuste do modelo 22 para o experimento T91.	113
Figura 52 - Ajuste do modelo 22 para o experimento M85.....	114
Figura 53 - Ajuste do modelo 22 para o experimento M95.....	114
Figura 54 - Ajuste do modelo 22 para o experimento M81.....	115
Figura 55 - Ajuste do modelo 22 para o experimento M91.....	115
Figura 56 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A85.....	116
Figura 57 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A95.....	116
Figura 58 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A81.....	117
Figura 59 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A91.....	117
Figura 60 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A80.....	127
Figura 61 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A90.....	128
Figura 62 - Ajuste do modelo 11 para o experimento S80.	128
Figura 63 - Ajuste do modelo 11 para o experimento S90.	129
Figura 64 - Ajuste do modelo 11 para o experimento B80.....	130
Figura 65 - Ajuste do modelo 11 para o experimento B90.....	130

Figura 66 - Ajuste do modelo 11 para o experimento T85.	131
Figura 67 - Ajuste do modelo 11 para o experimento T95.	131
Figura 68 - Ajuste do modelo 11 para o experimento T81.	132
Figura 69 - Ajuste do modelo 11 para o experimento T91.	132
Figura 70 - Ajuste do modelo 11 para o experimento M85.	133
Figura 71 - Ajuste do modelo 11 para o experimento M95.	133
Figura 72 - Ajuste do modelo 11 para o experimento M81.	134
Figura 73 - Ajuste do modelo 11 para o experimento M91.	134
Figura 74 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A85.	135
Figura 75 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A95.	135
Figura 76 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A81.	136
Figura 77 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A91.	136

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Condições experimentais da catálise.	35
Quadro 2 – Nomenclatura para os modelos cinéticos.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos para segunda ordem irreversível (modelo 20).	44
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para segunda ordem irreversível (modelo 20) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	46
Tabela 3 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos para segunda ordem irreversível (modelo 20).	47
Tabela 4 – Mínimos quadrados ajustados para as concentrações das substâncias para segunda ordem irreversível (modelo 20).	49
Tabela 5 - Valores dos parâmetros cinéticos de segunda ordem reversível (literatura).	50
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos para primeira ordem irreversível (modelo 10).	61
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para primeira ordem irreversível (modelo 10) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	62
Tabela 8 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos para primeira ordem irreversível (modelo 10).	63
Tabela 9 – Mínimos quadrados ajustados para as concentrações das substâncias para primeira ordem irreversível (modelo 10).	65
Tabela 10 - Valores aproximados dos parâmetros cinéticos de primeira ordem irreversível (literatura).	66
Tabela 11 – <i>P-values</i> para a cinética de segunda ordem reversível (modelo 22).	77
Tabela 12 – <i>P-values</i> para a cinética de segunda ordem reversível (modelo 22) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	78
Tabela 13 – <i>P-values</i> para a cinética de primeira ordem reversível (modelo 11).	79
Tabela 14 – <i>P-values</i> para a cinética de primeira ordem reversível (modelo 11) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	80
Tabela 15 – <i>P-values</i> para as cinéticas de primeira e segunda ordens irreversíveis (modelos 10 e 20).	81
Tabela 16 – <i>P-values</i> para as cinéticas de primeira e segunda ordens irreversíveis (modelos 10 e 20) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	82
Tabela 17 – R^2_{adj} para os modelos de primeira e segunda ordem irreversíveis.	84
Tabela 18 – R^2_{adj} para os modelos de primeira e segunda ordem irreversíveis com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	86
Tabela 19 – AIC_c para os modelos de primeira e segunda ordem irreversíveis.	88

Tabela 20 – AIC _c para os modelos de primeira e segunda ordem irreversíveis com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	90
Tabela 21 - Parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para segunda ordem reversível (modelo 22). .	102
Tabela 22 - Parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para segunda ordem reversível (modelo 22). .	103
Tabela 23 - Parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para segunda ordem reversível (modelo 22) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	104
Tabela 24 - Parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para segunda ordem reversível (modelo 22) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	105
Tabela 25 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para segunda ordem reversível (modelo 22).	106
Tabela 26 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para segunda ordem reversível (modelo 22).	107
Tabela 27 - Parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para primeira ordem reversível (modelo 11). .	121
Tabela 28 - Parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para primeira ordem reversível (modelo 11). .	122
Tabela 29 - Parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para primeira ordem reversível (modelo 11) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	123
Tabela 30 - Parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para primeira ordem reversível (modelo 11) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.	124
Tabela 31 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para primeira ordem reversível (modelo 11).	125
Tabela 32 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para primeira ordem reversível (modelo 11).	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Amberlyst 36
A80	Amberlyst 36 à 80 °C
A81	Amberlyst 36 à 80 °C e 10 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
A85	Amberlyst 36 à 80 °C e 5 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
A90	Amberlyst 36 à 90 °C
A91	Amberlyst 36 à 90 °C e 10 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
A95	Amberlyst 36 à 90 °C e 5 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
AA	Ácido acético
AA:G	Razão molar de ácido acético para glicerol
AICc	Critério de informação de Akaike corrigido
AICc ₁₀	Critério de informação de Akaike corrigido para modelo 10
AICc ₂₀	Critério de informação de Akaike corrigido para modelo 20
B	Branco (ausência de catalisador)
B80	Branco (sem catalisador) à 80 °C
B90	Branco (sem catalisador) à 90 °C
Cat	Catalisador
D	Diacetina
DNPE	Éter de di-n-pentil
Δ AICc	Diferença entre os AICc dos modelos 20 e 10
EEL/USP	Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo
EXP	Dados experimentais
G	Glicerol
GC	Cromatógrafo gasoso
L	Reagente limitante
LAEs	Equações algébricas lineares
LSE	Estimação por mínimos quadrados
M	Monoacetina
M81	TMPTA-4 à 80 °C e 10 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
M85	TMPTA-4 à 80 °C e 5 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
M91	TMPTA-4 à 90 °C e 10 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
M95	TMPTA-4 à 90 °C e 5 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
MOD	Dados dos modelos
Modelo 10	Modelo primeira ordem irreversível
Modelo 11	Modelo primeira ordem reversível
Modelo 20	Modelo segunda ordem irreversível

Modelo 22	Modelo segunda ordem reverssível
NaOH	Hidróxido de sódio
NLAEs	Equações algébricas não lineares
ODEs	Equações diferenciais ordinárias
P	Produto desejado
PSEGDMa	Estireno/dimetacrilato de etilenoglicol
R	Reagente em excesso
RM	Razão molar
S80	PSEGDMa à 80 °C
S90	PSEGDMa à 90 °C
SSE	Estimação por máxima probabilidade
T	Triacetina
T81	TMPTA-2 à 80 °C e 10 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
T85	TMPTA-2 à 80 °C e 5 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
T91	TMPTA-2 à 90 °C e 10 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
T95	TMPTA-2 à 90 °C e 5 g L ⁻¹ de concentração de catalisador
TMPTA	Triacrilato de trimetilolproprano
U	Produto indesejado
W	Água

LISTA DE SÍMBOLOS

$1/C_{j\text{máx}}$	O inverso da concentração máxima de uma substância 'j' ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
C	Constante
C_j	Concentração molar para o componente 'j' (mol m^{-3})
$\Delta\sigma$	Desvio Padrão
F	Vazão molar
k_i	Parâmetro cinético da reação ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ para modelos de segunda ordem e s^{-1} para modelos de primeira ordem)
n°	Número de pontos experimentais
$(n^\circ-1)$	Grau de liberdade total
$(n^\circ-p_a)$	Grau de liberdade residual
p_a	Número de parâmetros do modelo
Pr	Probabilidade do modelo de se ajustar
R^2_{aj}	Coefficiente de ajuste pelo método dos mínimos quadrados ajustados
r_j	Taxa da velocidade para o componente 'j' ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
$r_i (22)$	Taxa da velocidade para a etapa 'i' no modelo 22 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
$r_i (22 \text{ Caa})$	Taxa da velocidade para a etapa 'i' no modelo 22 com concentração do ácido acético incluído na regressão ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
$r_i (20)$	Taxa da velocidade para a etapa 'i' no modelo 20 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
$r_i (20 \text{ Caa})$	Taxa da velocidade para a etapa 'i' no modelo 20 com concentração do ácido acético incluído na regressão ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
$r_i (11)$	Taxa da velocidade para a etapa 'i' no modelo 11 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
$r_i (11 \text{ Caa})$	Taxa da velocidade para a etapa 'i' no modelo 11 com concentração do ácido acético incluído na regressão ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
$r_i (10)$	Taxa da velocidade para a etapa 'i' no modelo 10 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
$r_i (10 \text{ Caa})$	Taxa da velocidade para a etapa 'i' no modelo 10 com concentração do ácido acético incluído na regressão ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
S_p	Superfície
SSE	Soma quadrática residual
SSt	Soma quadrática total
t	Tempo (s)
T	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
V	Volume
V_s	Volume de sólido
W_g	Massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	OBJETIVO GERAL	22
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	24
2.2	ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL	25
2.3	ESTUDOS PRÉVIOS ENGLOBANDO OS DIFERENTES CATALISADORES	26
2.4	CINÉTICA DA REAÇÃO.....	28
2.5	MODELO MATEMÁTICO.....	31
2.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	32
3	METODOLOGIA.....	34
3.1	MODELO CINÉTICO	36
3.1.1	Modelo Base (Segunda Ordem Reversível, Modelo 22).....	37
3.1.2	Segunda Ordem Irreversível (Modelo 20)	39
3.1.3	Primeira Ordem Reversível (Modelo 11).....	40
3.1.4	Primeira Ordem Irreversível (Modelo 10)	41
3.2	CÓDIGO DO MODELO CINÉTICO.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1	MODELAGEM.....	43
4.1.1	Segunda Ordem Irreversível (Modelo 20)	43
4.1.2	Primeira Ordem Irreversível (Modelo 10)	60
4.2	COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS	76
5	CONCLUSÃO.....	91
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS.....	93

ANEXOS.....	98
ANEXOS A1	MODELOS CINÉTICOS DETALHADOS E RESULTADOS ..98
ANEXOS A1.1	Dedução das fórmulas algébricas das concentrações do ácido acético e da água 98
ANEXOS A1.2	Modelo Base (Segunda Ordem Reversível).....99
ANEXOS A1.3	Segunda Ordem Irreversível 118
ANEXOS A1.4	Primeira Ordem Reversível..... 119
ANEXOS A1.5	Modelo de primeira ordem irreversível 137
ANEXOS A1.6	Código modelo 20 sem a concentração de ácido acético..... 137
ANEXOS A1.7	Código modelo 20..... 145

1 INTRODUÇÃO

O biocombustível é um substituto para os combustíveis fósseis não renováveis, desenvolvido com o objetivo de reduzir as emissões de gases prejudiciais a atmosfera, além de ser livre em aromáticos e enxofre. Contudo, com o aumento da produção deste combustível, também há o acúmulo do glicerol, um subproduto que, devido à sua abundância, não pode ser totalmente acomodado pela indústria (GALAN *et al.*, 2009).

Ao longo das últimas décadas, vêm-se realizando estudos envolvendo o refino do glicerol bruto para a identificação e produção de substâncias derivadas do componente. A sua acetilação constitui uma das principais rotas para a formação de alguns ésteres importantes: a monoacetina, a diacetina e a triacetina. Tais ésteres são de grande interesse comercial, podendo ser aplicados como plastificantes para aditivos de combustíveis, especialmente em combustíveis líquidos com octanagem, ou seja, com boa capacidade de resistir a altas temperaturas sem sofrer detonação (GALAN *et al.*, 2009; ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012; SETYANINGSIH; SIDDIQ; PRAMEZY, 2018).

Durante a reação de acetilação, normalmente se utiliza ácido acético ou anidrido como agente de acetilação (LIAO *et al.*, 2009; OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017). Porém a reação com o aldeído é extremamente exotérmica, com energia de Gibbs negativa (LIAO *et al.*, 2010; OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017). Nesse contexto, para facilitar a ocorrência desta reação, o uso de catalisadores é altamente recomendado, de modo a aumentar o rendimento e a seletividade dos produtos com um impedimento energético menor, como também modificar a taxa da velocidade da reação sem afetar o equilíbrio (MEKALA; THAMIDA; GOLI, 2013; FOGLER, 2016).

Dentre os tipos de catalisadores, os heterogêneos são mais vantajosos do que os homogêneos, devido ao seu método fácil de separação mecânica, reutilização, não toxicidade, não contaminação e não corrosividade, e por estar em uma fase diferente das substâncias reacionais (ROTHENBERG, 2008; IZCI, A.; UYAR; IZCI, E., 2009; OSORIO-VIANA *et al.*, 2013; KIM, I.; KIM, J.; LEE, 2014; SETYANINGSIH; SIDDIQ; PRAMEZY, 2018). Estudos recentes comumente mencionam o uso extensivo da resina Amberlyst em processos de acetilação, assim como o estudo das resinas de estireno sulfonado reticuladas com dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA), dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA) e triacrilato de trimetilolproprano (TMPTA) (PENARIOL *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019;

2019; SILVA *et al.*, 2019; CARPEGIANI *et al.*, 2020; GODOY *et al.*, 2020; GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022).

No entanto, para uma análise íntegra do processo, há a necessidade de um modelo matemático generalizado o qual contemple as implicações das estruturas modificadas desses novos catalisadores na reação. Um exemplo é a modelagem matemática de uma reação, a qual facilita o direcionamento das investigações sobre os experimentos, por poder simular condições experimentais variadas e observar a influência de um parâmetro estimado sobre conjunto reacional, como os parâmetros cinéticos (HANGOS; CAMERON, 2001; ROTHENBERG, 2008).

Nesse sentido de observar o comportamento das resinas poliméricas, dentre os modelos cinéticos utilizados no processo de acetilação do glicerol, destacam-se: um modelo homogêneo de segunda ordem (GALAN *et al.*, 2009; MUFRODI; ROCHMADI; BUDIMAN, 2012; CARPEGIANI *et al.*, 2020) e um modelo consecutivo (em série) de primeira ordem (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012; GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022). Apesar de explorar o uso de modelos de primeira ordem irreversível e segunda ordem reversível, a literatura normalmente não aborda a comparação dos modelos cinéticos por ferramentas estatísticas. Essa abordagem é mais precisa ao se comparar a eficiência de diferentes catalisadores e modelos, razão pela qual foi aplicada no presente estudo.

Assumindo o uso extensivo da resina Amberlyst 36 como catalisador, aliado ao estudo de novos reticuladores, este trabalho contemplou a comparação entre quatro resinas sulfonadas como catalisadores na acetilação de glicerol: Amberlyst 36, PSEGDM, TMPTA-2 e TMPTA-4. Quatro modelos matemáticos foram propostos e ajustados aos dados experimentais, permitindo estimar os parâmetros de taxa envolvidos no processo.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo principal averiguar o melhor modelo cinético que se adequa à reação de esterificação do glicerol com o ácido acético, por intermédio de ferramentas estatísticas para avaliar a qualidade dos parâmetros cinéticos encontrados.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo principal descrito anteriormente fosse cumprido, os seguintes objetivos específicos foram executados:

- Realização da regressão dos dados experimentais da catálise heterogênea por quatro resinas poliméricas com diferentes reticulantes (GODOY, 2021) para se avaliar os modelos propostos com as seguintes cinéticas: (i) segunda ordem reversível; (ii) segunda ordem irreversível; (iii) primeira ordem reversível; (iv) primeira ordem irreversível;
- Avaliação dos modelos cinéticos por intervalo de confiança e mínimos quadrados ajustados para cada substância (com exceção da água) para verificar a influência nos resultados com a exclusão da concentração do reagente ácido acético na regressão;
- Avaliação da qualidade dos modelos cinéticos selecionados por meio de testes estatísticos (mínimos quadrados ajustados e informação de critério de Akaike corrigido);
- Comparação dos resultados obtidos com a literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A crise do petróleo, nas décadas de 70 e 80, suscitou diversos estudos referentes à pirólise de triglicérides. Com o risco de esgotamento de algumas fontes de energia, especialmente a energia fóssil que não apresentava perspectivas de renovação, houve uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitiam utilizar fontes renováveis de energia (GALAN *et al.*, 2009; AZEREDO, 2012; OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017; SIMASATIKULA; ARPORNWICHANOP, 2019).

Ademais, a crescente preocupação da sociedade com questões ambientais influenciou nas decisões dos dirigentes quanto às possibilidades de utilização das fontes energéticas. Dentro deste aspecto, os combustíveis fósseis foram os mais criticados, devido à produção de uma quantidade de CO₂ que o planeta não tinha condições de assimilar a longo prazo, causando o efeito estufa, e pela possibilidade de emissão de óxidos de enxofre. Tais combustíveis pertenciam à categoria dos combustíveis não biodegradáveis que, durante o uso dos mesmos, emitiam compostos poluentes à atmosfera (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009; FITZPATRICK *et al.*, 2010; SILVA FILHO, 2010; DOGARIS *et al.*, 2012; XIE; HAN; TAI, 2017; BOSE *et al.*, 2019; TRAN *et al.*, 2020).

O biodiesel, por se tratar de um combustível derivado de óleos vegetais e gorduras animais, é um combustível biodegradável, com baixa emissão de compostos poluentes na atmosfera, podendo, desta maneira, ser considerado o combustível do futuro (com destaque os biocombustíveis de terceira e quarta geração, que não competem com a produção alimentícia). Definido como éster de ácido graxo, renovável e biodegradável, o biodiesel pode ser obtido comumente por transesterificação na presença de um catalisador (COSTA NETO *et al.*, 2000; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; ALBUQUERQUE *et al.*, 2006; DANTAS, 2006; BARBOSA, 2007; AZEREDO, 2012; SANTANA *et al.*, 2017; DHARMARAJA *et al.*, 2019; ARCE; GUIMARÃES; AGUIRRE, 2019).

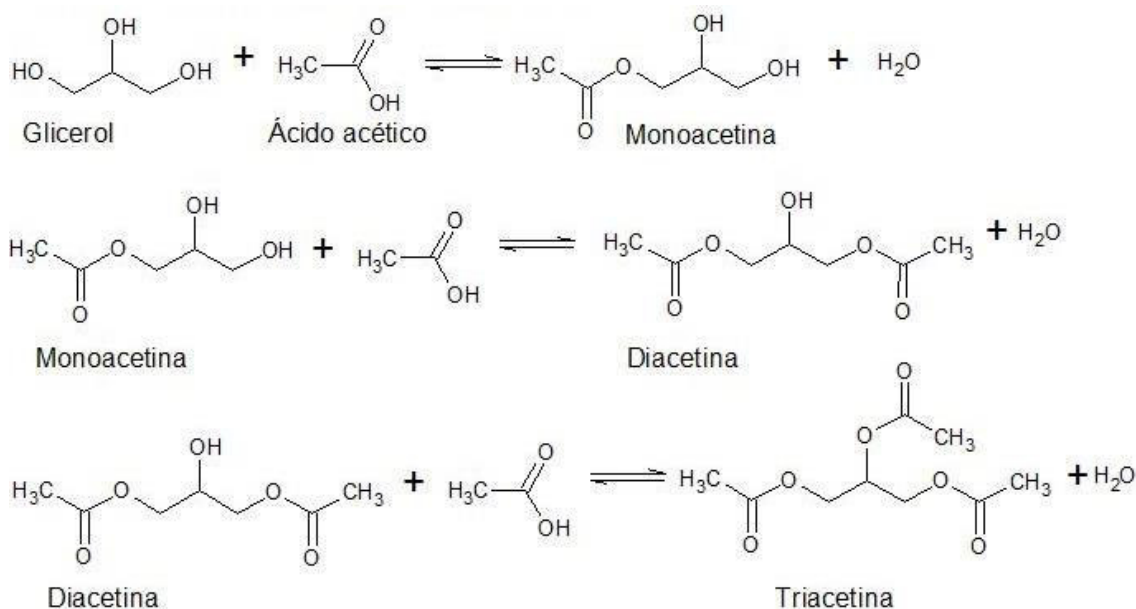
Entretanto, um dos problemas decorrentes da produção do biodiesel é a grande quantidade de glicerol, um coproduto com várias aplicações industriais (como emulsificante e estabilizador) porém de baixo valor agregado devido à sua grande abundância (BOURNAY *et al.*, 2005; GODOY *et al.*, 2020).

Apesar do baixo valor comercial do glicerol, os seus produtos refinados possuem um alto valor agregado, principalmente a triacetina, formada a partir da reação de acetilação. Esse componente pode ser utilizado como biocida, plastificador e solvente nas formulações dos cosméticos. O enfoque maior é o seu emprego como aditivo para octanos nos combustíveis fósseis, por provir de materiais renováveis (GALAN *et al.*, 2009; SETYANINGSIH; SIDDIQ; PRAMEZY, 2018; CARPEGIANI *et al.*, 2020).

2.2 ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL

A Figura 1 representa o modelo de etapas para a acetilação do glicerol:

Figura 1 - Etapas da acetilação do glicerol.



Fonte: Autor (Adaptado de Mufrodi *et al.*, 2012).

Esse processo possui como produtos principais: mono-acetil-glicerol (monoacetina), di-acetil-glicerol (diacetina) e tri-acetil-glicerol (triacetina), sendo que os dois primeiros possuem conjuntos de isômeros que dependem da posição em que o ácido esterificou o glicerol (MELERO *et al.*, 2007). A quantidade desses isômeros pode variar de acordo com as condições experimentais, com a prevalência de 1-monoacetina e 1,3-diacetina na maioria dos casos (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012). Carpegiani *et al.* (2020) concluíram que, para a resina PSEGDMA, a monoacetina é prevalente na seletividade dos ésteres da acetilação do glicerol.

Todas as etapas dessa reação possuem energia livre de Gibbs positivas (termodinamicamente resistentes): as duas primeiras etapas possuem energias relativamente baixas enquanto a terceira é a maior (19,15, 17,80 e 55,58 kJ.mol⁻¹, respectivamente), o que demonstra a baixa seletividade de triacetina (LIAO *et al.*, 2010).

Há vários fatores que podem influenciar na dominância do produto (seletividade) e podem ser listados por: razão molar do glicerol, temperatura, catalisador. A razão molar (RM) de glicerol / ácido acético afeta o tempo para a reação atingir o equilíbrio; o aumento de temperatura acelera a taxa de reação; e a adição de catalisador direciona a formação de di e triacetinas como produtos principais (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012; CARPEGIANI *et al.*, 2020; GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022).

2.3 ESTUDOS PRÉVIOS ENGLOBALANDO OS DIFERENTES CATALISADORES

É possível conduzir o processo de acetilação com o emprego de catalisadores e com um menor tempo de reação. Alguns estudos procederam com um catalisador homogêneo de ácidos minerais, porém este método é tóxico, corrosivo e contamina os produtos da reação. Na catálise heterogênea, o processo de separação entre as substâncias e o catalisador é mecânico, e não há necessidade de descartar a resina após seu uso (IZCI, A.; UYAR; IZCI, E., 2009; OSORIO-VIANA *et al.*, 2013; KIM, I.; KIM, J.; LEE, 2014; SETYANINGSIH; SIDDIQ; PRAMEZY, 2018).

Outras literaturas utilizaram o glicerol como um processo alternativo para formar um produto diferente da triacetina. Tran *et al.* (2020) eterificaram com n-butanol em ácido sulfônico na resina SO₃H-KIT-6 (Sílica meso-porosa KIT-6) para obter o éter di-glicerol n-butil (di-GNBE), afirmando que o grupo metil inibiu a formação do produto indesejado durante a reação por não deixar o glicerol ser absorvido pela superfície do catalisador. Por outro lado, Kulkarni *et al.* (2021) sintetizaram 1,3 – dioxolane e 1,3 – dioxane a partir de benzaldeído com SO₄²⁻/CeO₂-ZrO₂ como um dos catalisadores, chegando a conclusão de que, não somente a formação de acetal pode ser considerada como instantânea, como também a reação era dependente da concentração do glicerol no meio reacional.

Liao *et al.* (2009) propuseram um método que envolvia a reação de acetilação do glicerol em duas etapas (com o uso de ambos os agentes acetilantes), comparando várias resinas e zeolite. Os autores concluíram que a Amberlyst 35 possui uma excelente performance, afirmando também a necessidade em utilizar o ácido acético em excesso para

aumentar a conversão de glicerol e a seletividade da triacetina, como também que é vantajoso trabalhar em temperaturas moderadas para não afetar negativamente o catalisador.

Liu *et al.* (2011) avaliaram a influência da razão molar de AA:G (ácido acético : glicerol) sobre a seletividade dos ésteres, com a perspectiva de que: a monoacetina diminui com o aumento do ácido, a diacetina cresce até encontrar um equilíbrio e a triacetina aumenta até 5:1 com uma drástica queda após esta razão por impedimento catalítico em acidez no sistema por parte do excesso de ácido acético. Por outro lado, o aumento de temperatura favorece a formação de di e triacetina até 100 °C, enquanto a monoacetina decresce até todos os produtos ficarem constantes, o que sugere a predominância do primeiro éster em baixas temperaturas.

Do mesmo modo, Zhou *et al.* (2012) afirmam a influência da temperatura e a razão molar de AA:G sobre a conversão de glicerol, mas a segunda possui um peso maior com relação à seletividade dos ésteres, a partir de um experimento com Amberlyst 15 variando a temperatura de 80 a 110 °C e a razão molar de 3:1 a 9:1. Os autores desenvolveram um modelo de primeira ordem com os parâmetros cinéticos baseados nesta dependência.

Galan *et al.* (2009) e Mufrodi *et al.* (2012) trabalharam com um modelo de segunda ordem homogêneo para a reação de acetilação do ácido acético com o glicerol, respectivamente, sem catalisador e com ácido sulfúrico, com a conclusão de que para razões molares de 12:1 e 3:1 de AA:G (respectivamente), houve uma menor energia de ativação tanto para a primeira quanto para o terceiro parâmetro cinético, o que indica a rápida conversão de mono em diacetina. Galan *et al.* (2009) também concluíram que a mudança da razão molar AA:G de 12:1 para 18:1 (AA:G) não interfere na seletividade no sistema.

Por outro lado, Banu *et al.* (2019) estudaram a reação de esterificação do glicerol com o ácido acético catalisada pela resina Purolite CT-275, em razões molares de 4:1 até 9:1 (AA:G) e temperaturas entre 70 e 110 °C, utilizando o modelo de segunda ordem reversível heterogêneo baseado na teoria de Langmuir Hinshelwood, substituindo as concentrações das substâncias por suas energias de ativações. Eles propuseram que, a partir dos seus dados experimentais, o consumo de glicerol é mais rápido do que dos ésteres monoacetina e diacetina.

Estudos recentes mostram a influência da temperatura, do tipo de catalisador e da razão molar dos reagentes, onde modelos cinéticos têm sido propostos para descrever o processo de acetilação, sendo reportado o uso extensivo da resina Amberlyst 36, além do

estudo das resinas de estireno sulfonado reticuladas com dimetacrilato de tri etileno glicol (TEGDMA), dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA) e triacrilato de trimetilolproprano (TMPTA). A resina PSEGDMA, testada tanto na esterificação do álcool isoamila com ácido acético como também na acetilação do glicerol, obteve resultados superiores aos da com divinilbenzeno como reticulante, possivelmente devido à maior acessibilidade dos sítios catalíticos por seu alto intumescimento (PENARIOL *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019; CARPEGIANI *et al.*, 2020; GODOY *et al.*, 2020; GODOY, 2021; GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022).

Alguns estudos cinéticos averiguaram o efeito difusivo de catalisadores para as reações de DNPE (di-n-pentyl ether) e lactato de etila (SILVA; AGUIAR, 2017). Houve também na literatura trabalhos cinéticos os quais consideram que há duas etapas nas reações: não catalisada e catalisada (AKBAY; ALTIOKKA, 2011). Entretanto, esses trabalhos não contemplam uma análise paramétrica mais íntegra com a possibilidade de verificação de incertezas nos modelos cinéticos apresentados, como o estudo de AICc, desvio padrão, intervalo de confiança e *P-values*. Para tanto, há a necessidade da aplicação de ferramentas estatísticas as quais averiguam a precisão e o comportamento matemático dos modelos (GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022).

2.4 CINÉTICA DA REAÇÃO

O termo velocidade da reação (r_j) indica o quanto rápido uma substância j é formada ou consumida em uma reação e pode-se encontrar em função de unidades, tais como: volume do fluído (V); a superfície (S_s), a massa (W_s) e o volume de um sólido (V_s), dependendo do sistema desejado (homogêneo ou heterogêneo) (LEVENSPIEL, 1999; FOGLER, 2016). A Equação (1) descreve a formação em mols da substância j no volume do líquido reacional em função do tempo de reação ($\frac{dN_j}{dt}$); se houvesse o sinal negativo, esse equacionamento seria referente ao consumo desta substância.

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} \quad (\text{mol volume}_{\text{fluído}}^{-1} \text{ tempo}^{-1}) \quad (1)$$

Nota-se que todos elementos que compõem a reação possuem velocidades de consumo ou formação diferentes e essas estão relacionadas à estequiometria; caso isso não ocorra, há indícios da existência de um intermediário pertinente (ATKINS; PAULA, 2009).

Algumas variáveis podem afetar essa velocidade, dentre elas: temperatura; pressão; composição (para sistema homogêneo); transferência de massa e calor (para sistema heterogêneo) (LEVENSPIEL, 1999). Devido ao fator de colisão entre os reagentes, as três primeiras variáveis (temperatura, pressão e composição) são fundamentais para aumentar a energia cinética e vencer a barreira energética da quebra das ligações, possibilitando que a reação ocorra (FOGLER, 2016). Em contrapartida, o sistema heterogêneo que contém um catalisador irá envolver as duas últimas variáveis (transferência de massa e calor) como fator para homogeneidade da velocidade em seu interior (LEVENSPIEL, 1999).

Para que se possa determinar a concentração molar para um elemento do sistema, deve-se aplicar um balanço molar geral representado pela Equação (2) (FOGLER, 2016):

$$F_{j0} - F_j \pm \sum r_j V = \frac{dN_j}{dt} \quad (2)$$

Onde F_{j0} e F_j correspondem à vazão molar na entrada e saída (mols.tempo^{-1}) do elemento j ; $\sum r_j V$ é a taxa de geração ou consumo (mols.tempo^{-1}) por uma reação química e é a somatória das equações reacionais as quais a substância participa; e $\frac{dN_j}{dt}$ é a taxa de acúmulo (mols.tempo^{-1}) do elemento no sistema. Segundo Fogler (2016), alguns termos da Equação (2) podem ser desconsiderados dependendo do tipo de reator, sendo que o regime em batelada (matematicamente representado pela Equação 3) é ideal para processos testados experimentalmente.

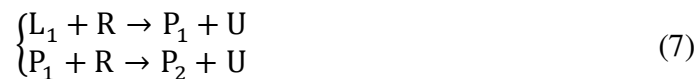
$$\frac{dN_j}{dt} = \sum r_j V \quad (3)$$

Se a equação ou o conjunto de equações do tipo da Equação (3) (no caso de sistema com vários componentes) forem determinados experimentalmente, esses recebem o nome de *Lei de Velocidade* e ela é expressada em termos de quantidade molar ou pressão parcial das substâncias (também podendo incluir produtos e catalisadores) da reação (ATKINS; PAULA, 2009). Essa lei de velocidade é uma equação algébrica diretamente proporcional à concentração dos reagentes, como descrita na Equação (4) (LEVENSPIEL, 1999; DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J., 2003; ATKINS; PAULA, 2009; FOGLER, 2016):

$$r_j = k_i C_a C_b \quad (4)$$

Em que “a” e “b” são os reagentes da reação. O coeficiente ou o parâmetro cinético k_1 é característico da reação e dependente de variáveis como: catalisador, pressão, força iônica e solvente. No entanto, somente a temperatura é considerada um fator de dependência na maioria dos processos laboratoriais e industriais (ATKINS; PAULA, 2009; FOGLER, 2016).

Para múltiplas reações, há a separação de acordo com o destino do produto. Se essa substância final não reage mais, as reações serão em paralelo; caso isso ocorra, poderá ser em série ou diversas misturas entre série e paralelo (LEVENSPIEL, 1999). As Equações (5-7) mostram exemplos desses processos:



Onde L é o reagente limitante, R é o reagente em excesso, P é o produto desejado e U é o produto indesejado. A Equação (5) é uma reação em série, a Equação (6) em paralelo e a Equação (7) é série-paralela. O estilo do reator e quantidade dos reagentes na mistura (entre outros fatores) irão reger quem será a substância em maior quantidade no final da reação (LEVENSPIEL, 1999).

Para a acetilação do glicerol, a literatura descreveu a reação de duas formas distintas, seguindo as Equações (5) e (7), respectivamente (GALAN *et al.*, 2009; MUFRODI; ROCHMADI; BUDIMAN, 2012; ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012; CARPEGIANI *et al.*, 2020; GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022):



Onde G é glicerol, M é a monoacetina, D é a diacetina, T é a triacetina, W é a água e AA é o ácido acético. Para esse trabalho, houve a representação da reação em série, Equação (8), como base para o modelo de primeira ordem irreversível (modelo 10), enquanto a representação da reação em série-paralelo, a Equação (9), é base para o modelo de segunda ordem reversível (modelo 22).

Nota-se que as diferenças entre as equações anteriores são a mudança de ordem (de segunda ordem para primeira), a reversibilidade e a ausência de três substâncias (AA, W e T) do modelo mais complexo para o modelo mais simplificado. A ordem rege a unidade do parâmetro cinético, com a primeira ordem sendo s^{-1} , enquanto a segunda ordem é $m^3 mol^{-1} s^{-1}$. A reversibilidade dita quantos parâmetros existiriam para cada estilo de modelo: 6 parâmetros para o reversível (k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 e k_6) e 3 para o irreversível (k_1, k_3 e k_5). Por último, a ausência de substâncias no cálculo demonstra se essas interferem no equacionamento da reação (se retirar determinado elemento do sistema de equações afeta negativamente ou não altera o resultado) (LEVENSPIEL, 1999; GALAN *et al.*, 2009; MUFRODI; ROCHMADI; BUDIMAN, 2012; ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012; FOGLER, 2016; CARPEGIANI *et al.*, 2020; GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022).

2.5 MODELO MATEMÁTICO

Modelo matemático é uma forma particular de representar um problema real por meio de equações matemáticas para sua resolução, simulação, controle, otimização ou estudos de segurança (HANGOS; CAMERON, 2001). Portanto, modelar é a capacidade de conhecer uma população através dos dados coletados, o qual cria um conjunto de parâmetros condizentes a distribuições de probabilidade (MYUNG; PITT; KIM, 2003).

Tais modelos matemáticos possuem algumas formas como: equações algébricas lineares (LAEs) e não lineares (NLAEs) e diferenciais ordinárias (ODEs); com a sua dificuldade dependente do método aplicado para encontrar a resposta (de simples resolução algébrica até complicadas regressões não lineares) (HANGOS; CAMERON, 2001).

De acordo com a literatura (HANGOS; CAMERON, 2001; MONTGOMERY; RUNGER, 2018), uma maneira sistemática de proceder ao criar um modelo seria:

- Definir o problema de maneira clara e concisa;
- Identificar os fatores controladores/importantes que afetam ou resolvam o sistema;
- Avaliar os dados experimentais;
- Construir, resolver, verificar, validar, refinar e manipular o modelo para o desenvolvimento da solução;
- Conduzir um experimento para validar a solução;
- Fazer comentários, recomendações e conclusões relacionadas no encontrado.

A capacidade de modelar por valores ajustáveis é o que define a estimação por parâmetros, a qual geralmente é realizada por dois métodos: mínimos quadrados (LSE) e máxima probabilidade (SSE) (MYUNG; PITT; KIM, 2003; MONTGOMERY; RUNGER, 2018). Para poder analisar uma função não linear, são utilizados métodos de mínimos quadrados não lineares os quais possuem funções similares aos métodos de mínimos quadrados lineares e dentre esses métodos existem o Gauss-Newton e o Levenberg-Marquardt (SOLOMON, 2015).

Há dois problemas envolvidos na escolha de um modelo cinético: a reação pode ter mais de um mecanismo e mais de um mecanismo pode-se ajustar com os dados experimentais (LEVENSPIEL, 1999). Por causa que dentre dos mecanismos escolhidos, há a possibilidade da validação de um modelo complexo ser somente resultado de um super ajuste (*overfitting*) dos dados experimentais, houve a necessidade da criação de três critérios para a comparação, como: qualidade de ajuste, simplicidade/complexidade e generalização para facilitar o entendimento e a análise das propriedades de um processo real (HANGOS; CAMERON, 2001; MYUNG; PITT; KIM, 2003; HARRELL, 2015).

2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A ferramenta de estudo estatístico chamada de Nível de Significância Observada, ou *P-value* (valor de probabilidade), determina o quão significativo uma variável seria pelo menor valor que essa significância poderia atingir para que a hipótese nula seja rejeitada ou não, sem a necessidade de aplicar testes cujos resultados podem variar de acordo com o observador. A literatura sugere os termos credibilidade e risco, denotando que a ferramenta demonstra a confiabilidade da hipótese nula quanto também o cuidado com a possibilidade de rejeitá-la (MONTGOMERY; RUNGER, 2018; HOGG; MCKEAN; CRAIG, 2019).

O método de mínimos quadrados (por Karl Gauss) escolhe parâmetros de um modelo empírico e minimiza a soma das distâncias ao quadrado entre cada ponto experimental e modelo; para garantir que não aconteça o super ajuste, o valor do LSE (Mínimos Quadrados) é dividido por uma constante que penaliza o acréscimo de parâmetros ao sistema, nomeado de R^2 ajustado [Equação (10)] (MONTGOMERY; RUNGER, 2018):

$$R_{aj}^2 = 1 - \left(\frac{n^o - 1}{n^o - p_a} \right) (1 - R^2) \quad (10)$$

Em que: R^2 é o quadrado mínimo ajustado; pa é o número de parâmetros do modelo; n° é o número de pontos experimentais; $(n^\circ - 1)$ é o grau de liberdade total; e $(n^\circ - pa)$ é o grau de liberdade residual.

Em contrapartida, o Critério de Informação de Akaike corrigido (AIC_c) é utilizado para demonstrar quantitativamente diferenças entre o modelo e os dados experimentais com baixas quantidades de pontos experimentais e é seguido por (GOMES *et al.*, 2019), de acordo com a seguinte equação:

$$AIC_c = n \ln \left(\frac{RSS}{n} \right) + 2pa + \frac{2pa(pa+1)}{n^\circ - pa - 1} \quad (11)$$

Onde RSS é a soma quadrática residual. Quanto menor o AIC_c , melhor o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Nesse trabalho, foi utilizada a diferença entre os AIC_c (ΔAIC_c) dos modelos de segunda ordem irreversível (20) e o modelo de primeira ordem irreversível (10), representado pela Equação (12):

$$\Delta AIC_c = AIC_{c20} - AIC_{c10} \quad (12)$$

De acordo com Burnham *et al.* (2011), se a diferença entre os modelos (ΔAIC_c) for de até ± 7 , ambos os modelos poderão ser considerados para o ajuste da reação (possuem o mesmo suporte empírico). Porém, se a diferença for acima de ± 20 , esse suporte praticamente é inexistente.

3 METODOLOGIA

As reações de catálise, realizadas em projeto paralelo pelo Laboratório de Catálise III da Escola de Engenharia de Lorena, consistiram em realizar experimentos em branco e catalisados (5 e 10 g L⁻¹ de catalisador) da acetilação do glicerol, com uma razão molar (RM) de 4:1 (AA:G), sob uma agitação constante de 350 rpm da mistura reacional, em duas temperaturas diferentes (80 e 90 °C) (CARPEGIANI *et al.*, 2020; GODOY *et al.*, 2020; GODOY, 2021; GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022).

Foram feitas duas coletas para 11 pontos amostrais da reação durante 360 minutos. Esses intervalos foram de: 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. Na primeira amostragem, a mistura reacional foi titulada com uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 2 M, enquanto na segunda, obteve-se uma análise dos componentes reacionais pelo cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu Nexis GC 20-30 e coluna SH-Rtx-5 com detector FID. Para a concentração da água, foi utilizada a Equação algébrica (10):

$$C_w = C_m + 2C_d + 3C_t \quad (13)$$

Onde C é a concentração da substância (mol m⁻³), 'm' é a monoacetina, 'd' é a diacetina, 't' é a triacetina e 'w' é a água.

O planejamento experimental executado em projeto paralelo está descrito no Quadro 1.

Quadro 1 - Condições experimentais da catálise.

Replicatas	Exp	T (°C)	C_{cat} (g L⁻¹)	Cat
1B80	B80	80		
2B80				
1B90	B90	90		
2B90				
1T85	T85	80		
2T85				
1T95	T95	90	5	PSTMPTA-2
2T95				
1T81	T81	80		
2T81				
1T91	T91	90	10	
2T91				
1M85	M85	80		
2M85				
1M95	M95	90	5	PSTMPTA-4
2M95				
1M81	M81	80		
2M81				
1M91	M91	90	10	
2M91				
1A85	A85	80		
2A85				
1A95	A95	90	5	
2A95				
1A81	A81	80		
2A81				
1A91	A91	90		Amberlyst 36
2A91				
1A80	A80	80		
2A80				
3A80				
1A90				
2A90	A90	90	10	
3A90				
1S80	S80	80		
2S80				
3S80				PSEGDMA
1S90				
2S90	S90	90		
3S90				

Em que Replicatas foram quantas vezes cada experimento foi feito (duplicata ou triplicata), Exp é a sigla para os experimentos, T é a temperatura em °C, Cat é o catalisador e C_{cat} é a concentração do catalisador em g L⁻¹.

Fonte: Autor.

No Quadro 1, foi mostrado o número de replicatas para cada experimento. Esse número é pertinente principalmente para separar os experimentos com a Amberlyst 36 como

catalisador. Há diferenças entre os experimentos A81 e A91 com relação aos A80 e A90 além da quantidade de replicatas.

O plano experimental, assim como os seus resultados (com relação as resinas sintetizadas), estão mais detalhados nos trabalhos desenvolvidos por Godoy (2021).

3.1 MODELO CINÉTICO

Para a esterificação do glicerol pelo ácido acético, foram testados os seguintes oito modelos cinéticos:

- Segunda ordem reversível sem a concentração do ácido acético acrescentada na regressão;
- Segunda ordem reversível com a concentração do ácido acético acrescentada na regressão;
- Segunda ordem irreversível sem a concentração do ácido acético acrescentada na regressão;
- Segunda ordem irreversível com a concentração do ácido acético acrescentada na regressão;
- Primeira ordem reversível sem a concentração do ácido acético acrescentada na regressão;
- Primeira ordem reversível com a concentração do ácido acético acrescentada na regressão;
- Primeira ordem irreversível sem a concentração do ácido acético acrescentada na regressão;
- Primeira ordem reversível com a concentração do ácido acético acrescentada na regressão.

O Quadro 2 mostra uma melhor visualização de como foi feita a nomenclatura dos modelos cinéticos:

Quadro 2 – Nomenclatura para os modelos cinéticos.

Modelo	Ordem direta	Ordem reversa	Descrição
22	2	2	Modelo de segunda ordem reversível
20	2	-	Modelo de segunda ordem irreversível
11	1	1	Modelo de primeira ordem reversível
10	1	-	Modelo de primeira ordem irreversível

Onde: modelo 22 (GALAN *et al.*, 2009; MUFRODI; ROCHMADI; BUDIMAN, 2012; CARPEGIANI *et al.*, 2020), modelo 20 (GODOY *et al.*, 2022), modelo 11 (FOGLER, 2016) e modelo 10 (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012; ZHOU; AL-ZAINI; ADESINA, 2013; FOGLER, 2016; GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022).

Fonte: Autor.

Essa comparação da ausência e acréscimo da concentração do reagente na regressão é devido a sua possível interferência no ajuste das curvas para as outras substâncias do meio reacional.

3.1.1 Modelo Base (Segunda Ordem Reversível, Modelo 22)

A reação de segunda ordem reversível foi descrita de acordo com (GALAN *et al.*, 2009; MUFRODI; ROCHMADI; BUDIMAN, 2012; CARPEGIANI *et al.*, 2020) pelas Equações (14-16).



Onde: G é glicerol, AA é ácido acético, M é monoacetina, D é diacetina, T é triacetina e W é água. Este procedimento supõe que ambas as partes diretas e inversas para cada etapa da reação são relevantes e influenciam na concentração final das substâncias, resultando nas Equações (17-19) (equação de velocidade):

$$r_1 = k_2 C_m C_w - k_1 C_g C_{aa} \quad (17)$$

$$r_2 = k_4 C_d C_w - k_3 C_m C_{aa} \quad (18)$$

$$r_3 = k_6 C_t C_w - k_5 C_d C_{aa} \quad (19)$$

Onde C_j é a concentração da espécie 'j' (em mol m⁻³), enquanto k_i é o parâmetro cinético (em m³ mol⁻¹ s⁻¹) e o r_i é a velocidade de reação das etapas 'i' (em mol m⁻³ s⁻¹). As equações de concentração por tempo para cada espécie podem ser escritas pelas Equações (20-25) (balanço material):

$$\frac{dC_g}{dt} = r_1 \quad (20)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = r_2 - r_1 \quad (21)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = r_3 - r_2 \quad (22)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = -r_3 \quad (23)$$

$$\frac{dC_{aa}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (24)$$

$$\frac{dC_w}{dt} = -(r_1 + r_2 + r_3) \quad (25)$$

Com relação à água, esta foi a única substância sem dados experimentais pela limitação do cromatógrafo. Portanto, sua concentração foi substituída por um conjunto algébrico de equações envolvendo as concentrações do glicerol, da monoacetina e da diacetina [Equação (26)]:

$$C_w = C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d] \quad (26)$$

Como o cromatógrafo detectou concentrações para os produtos além das dos reagentes no início da reação, foi necessário acrescentar estas na equação (C_{w0} , C_{m0} e C_{d0}).

Resumindo, o modelo de segunda ordem reversível com a concentração de ácido acético na regressão foi descrito com a substituição da concentração da água (C_w), nas Equações (17-19), pela Equação (26), levando às seguintes equações de velocidade ($r_{i(22 C_{aa})}$):

$$r_{1(22 C_{aa})} = k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_1 C_g C_{aa} \quad (27)$$

$$r_{2(22 C_{aa})} = k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_3 C_m C_{aa} \quad (28)$$

$$r_{3(22 C_{aa})} = k_6 C_t \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_5 C_d C_{aa} \quad (29)$$

Para descrever o modelo de segunda ordem reversível sem a concentração do ácido acético na regressão, é necessária a Equação (30) algébrica:

$$C_{aa} = C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d] \quad (30)$$

Portanto, ao substituir nas Equações de (27-29) a concentração de ácido acético (C_{aa}) pela Equação (30), obtêm-se as seguintes equações de velocidade ($r_{i(22)}$):

$$r_{1(22)} = k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (31)$$

$$r_{2(22)} = k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (32)$$

$$r_{3(22)} = k_6 C_t \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_5 C_d \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (33)$$

Os sistemas de equações de velocidade anteriores foram desenvolvidos apenas para as resinas PSEGDMA e Amberlyst 36. Para o branco e as duas variantes do catalisador TMPTA, utilizaram-se somente as Equações (27) e (28) para o sistema com a concentração do ácido acético na regressão e as Equações (31) e (32) para o sistema sem a concentração.

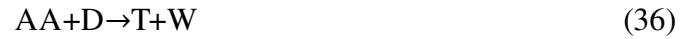
Essa diferença ocorreu, pois, nos experimentos envolvendo essas três condições (sem catalisador, com TMPTA-2 e TMPTA-4) não se averiguou a presença de formação de triacetina até o final da reação. Portanto, como a terceira etapa reacional ($r_{3(22)}$ e $r_{3(22) C_{aa}}$) é o equilíbrio entre o consumo de diacetina e a formação desse terceiro éster, foi removida a concentração C_t do equacionamento somente para essas três condições anteriores. Isso resultou nos valores para os parâmetros cinéticos k_5 (formação de triacetina e consumo de diacetina) e k_6 (consumo de triacetina e formação de diacetina) como nulos para esse modelo.

Os resultados para esse modelo e o detalhamento para o sistema diferencial se encontram no anexo.

3.1.2 Segunda Ordem Irreversível (Modelo 20)

Para este modelo cinético, assumiu-se que as reações inversas (as quais indicam o consumo dos produtos) não influenciam nas leis de velocidade, assim podendo ser interpretadas pelas Equações (34-36) (GODOY *et al.*, 2022):





Ao se eliminar os primeiros termos à direita (reversibilidade) das Equações (17-19), obtém-se as leis de velocidade para o modelo de segunda ordem irreversível com o ácido acético na regressão ($r_{i(20\ C_{aa})}$):

$$r_{1(20\ C_{aa})} = -k_1 C_g C_{aa} \quad (37)$$

$$r_{2(20\ C_{aa})} = -k_3 C_m C_{aa} \quad (38)$$

$$r_{3(20\ C_{aa})} = -k_5 C_d C_{aa} \quad (39)$$

Quando se substitui o termo C_{aa} pela Equação (30), obtém-se as velocidades para o modelo de segunda ordem irreversível sem o ácido acético na regressão ($r_{i(20)}$):

$$r_{1(20)} = -k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (40)$$

$$r_{2(20)} = -k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (41)$$

$$r_{3(20)} = -k_5 C_d \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (42)$$

Para o branco e as duas variantes do catalisador TMPTA, utilizaram-se somente as Equações (37) e (38) para o sistema com a concentração do ácido acético na regressão e as Equações (40) e (41) para o sistema sem a concentração.

O sistema diferencial encontra-se detalhado no anexo.

3.1.3 Primeira Ordem Reversível (Modelo 11)

Para a primeira ordem reversível, as concentrações do ácido acético e da água foram desconsideradas do cálculo. Isso tornou a reação em série somente e essa foi representada da seguinte maneira (FOGLER, 2016):



Portanto, ao se eliminar tanto a concentração do reagente ácido acético (C_{aa}) quanto a da água (C_w) nas Equações de (17-19), obteve-se as respectivas leis de velocidade ($r_{i(11)}$):

$$r_{1(11)} = k_2 C_m - k_1 C_g \quad (44)$$

$$r_{2(11)} = k_4 C_d - k_3 C_m \quad (45)$$

$$r_{3(11)} = k_6 C_t - k_5 C_d \quad (46)$$

Essas leis de velocidade anteriormente apresentadas equivalem tanto para o modelo com como também para o sem o ácido acético na regressão. Para os experimentos os quais não apresentam a concentração de triacetina, foram utilizadas somente as Equações (44) e (45).

Os resultados e o detalhamento para esse modelo se encontram no anexo.

3.1.4 Primeira Ordem Irreversível (Modelo 10)

A representação do modelo de primeira ordem irreversível é o mais simplificado das quatro e consiste somente em uma reação em série a partir do reagente limitante (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012; ZHOU; AL-ZAINI; ADESINA, 2013; FOGLER, 2016; GODOY *et al.*, 2021; GODOY *et al.*, 2022):



Ao se eliminar tanto a concentração do ácido acético como também o primeiro membro (reversibilidade) das etapas reacionais nas Equações (17-19), obtém-se as respectivas leis de velocidade ($r_{i(10)}$):

$$r_{1(10)} = -k_1 C_g \quad (48)$$

$$r_{2(10)} = -k_3 C_m \quad (49)$$

$$r_{3(10)} = -k_5 C_d \quad (50)$$

Igualmente ao sistema de primeira ordem reversível, as leis de velocidade anteriores equivalem tanto para o modelo com a concentração do ácido acético na regressão como também o sem essa concentração. Também, para os experimentos com o branco e as duas resinas TMPTA, foi retirada a Equação (50) do modelo.

O sistema encontra-se detalhadamente no anexo.

3.2 CÓDIGO DO MODELO CINÉTICO

O sistema de equações diferenciais [Equações de (20) a (24) com a concentração de triacetina e a do ácido acético na regressão e de (20) a (22) sem a concentração de triacetina e a do ácido acético na regressão] para cada item foi resolvido pelo conjunto de comandos *ParametricNDSolveValue* (integrador por parâmetros, pelo método de integração de Adams) e *NonlinearModelFit* (modelo de regressão, pelo método de Newton) com peso de $1/C_{j\text{máx}}$ do programa Wolfram Mathematica 12.3 Student Edition.

Já o modelo de primeira ordem irreversível [Equações de (104) a (108) com a concentração de triacetina e a do ácido acético na regressão e de (104) a (106) sem a concentração de triacetina e a do ácido acético na regressão] foi aplicado como um sistema algébrico com a mesma regressão *NonlinearModelFit* e o mesmo peso de $1/C_{j\text{máx}}$ dos sistemas de equações diferenciais.

O modelo de regressão utilizou o método de estimação por mínimos quadrados, que consiste em maximizar o valor do R^2 por minimizar a soma quadrática residual (MONTGOMERY; RUNGER, 2018).

Pelo próprio comando de regressão do programa de simulação, foram encontrados os mínimos quadrados ajustados (R^2_{aj}), o Critério de Informação de Akaike corrigido (AIC_c), o desvio padrão ($\Delta\sigma$), o intervalo de confiança (CI) e o *P-value* (pela distribuição *t-student* e confiabilidade de 95 %). A Equação (12) foi utilizada para o cálculo do ΔAIC_c , levando em conta as considerações do item 2.6.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve a verificação com relação a cada parâmetro cinético, destacando a possibilidade de o seu valor ser nulo, pois desse modo significa que o respectivo parâmetro não influencia no ajuste do modelo.

Para os dois modelos reversíveis, tanto de primeira quanto de segunda ordem (correspondendo, respectivamente, aos modelos 11 e 22), os parâmetros pares (de reversibilidade, tais como: k_2 , k_4 e k_6) poderiam ter o valor nulo, sendo tais modelos automaticamente revertidos aos seus respectivos modelos irreversíveis (10 e 20).

A fim de demonstrar essa possibilidade dos parâmetros pares serem nulos e a incoerência dos valores acarretados se esses ainda estiverem sendo calculados nos modelos reversíveis (caracterizados pelo alto desvio padrão e valores negativos para a reversibilidade), os resultados para os *P-values* dos modelos reversíveis encontram-se no item 4.2, enquanto os dos parâmetros cinéticos e dos desvios padrões estão no anexo.

4.1 MODELAGEM

4.1.1 Segunda Ordem Irreversível (Modelo 20)

As Tabelas 1 e 2 mostram os parâmetros cinéticos encontrados para o modelo de segunda ordem irreversível sem e com a concentração do reagente ácido acético na regressão, respectivamente. Parte desses resultados já foram publicados em periódicos (GODOY *et al.*, 2022) e anais de congresso (GODOY *et al.*, 2021).

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos para segunda ordem irreversível (modelo 20).

EXP	k_1 (10^9)	k_3 (10^9)	k_5 (10^9)
B80	1,7±0,3	0,44±0,37	0±0
B90	3,0±0,4	1,1±0,4	0±0
T85	2,1±0,4	0,82±0,46	0±0
T95	3,9±0,4	1,7±0,5	0±0
T81	2,9±0,8	1,2±0,8	0±0
T91	5,5±0,9	3,2±1,0	0±0
M85	1,5±0,3	0,3±0,4	0±0
M95	2,9±0,3	1,4±0,3	0±0
M81	1,3±0,4	0,36±0,43	0±0
M91	2,8±0,4	0,95±0,38	0±0
A85	10±1	5,2±0,8	1,1±0,6
A95	16±2	6,3±1,0	1,3±0,6
A81	20±1	7,6±0,7	1,5±0,4
A91	27±2	11±1	2,1±0,4
A80	14±1	6,5±0,9	1,2±0,6
A90	17±1	9,5±0,9	2,1±0,5
S80	14±2	7,4±1,3	1,6±0,8
S90	15±1	8,7±0,9	1,7±0,5

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

De acordo com o observado na Tabela 1, a concentração de triacetina foi somente detectada para os experimentos com a Amberlyst e a PSEGDMA como catalisadores (A85, A95, A81, A91, A80, A90, S80 e S90). Portanto, para os outros experimentos, foi considerado o k_5 com o valor nulo.

Ainda ao observar os dados mencionados anteriormente, pode-se constatar que os valores dos parâmetros para as duas resinas (PSEGDMA e Amberlyst 36) encontram-se condizentes com os encontrados na literatura para a mesma ordem (MUFRODI; ROCHMADI; BUDIMAN, 2012; CARPEGIANI *et al.*, 2020). Ainda com relação aos dados apresentados na Tabela 1, para as resinas PSTMPTA-2 e Amberlyst 36, os resultados foram recentemente publicados (GODOY *et al.*, 2022).

O parâmetro que apresentou um valor relativamente elevado para o desvio padrão foi o k_3 (B80, T85, T81 e S80), como também desvios maiores do que os experimentos M85 e M81. Isso afetou a mesma resina (PSTMPTA-4) na mesma temperatura (80 °C), porém com diferentes concentrações de catalisador (5 e 10 g L⁻¹). Uma possibilidade para a redução da ocorrência de experimentos com divergências nos valores do desvio padrão com relação

ao modelo de segunda ordem reversível (anexo) seria que os parâmetros reversíveis (k_2 , k_4 e k_6) poderiam estar afetando nas significâncias dos parâmetros.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para segunda ordem irreversível (modelo 20) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	k_1 (10^9)	k_3 (10^9)	k_5 (10^9)
B80	1,8±0,4	0,48±0,39	0±0
B90	3,2±0,4	1,1±0,5	0±0
T85	2,3±0,4	0,87±0,48	0±0
T95	4,3±0,5	1,9±0,6	0±0
T81	3,3±0,9	1,4±1,0	0±0
T91	4,8±0,78	2,9±1,0	0±0
M85	1,7±0,4	0,39±0,46	0±0
M95	3,4±0,6	1,6±0,6	0±0
M81	1,5±0,4	0,43±0,49	0±0
M91	3,2±0,5	1,1±0,5	0±0
A85	11±1	5,3±0,8	1,1±0,6
A95	17±2	6,5±0,9	1,4±0,6
A81	23±2	8,4±0,9	1,6±0,6
A91	29±2	11±1	2,1±0,5
A80	13±1	6,2±0,9	1,1±0,6
A90	16±2	8,6±1,08	1,8±0,7
S80	13±2	6,9±1,30	1,4±0,9
S90	15±1	8,5±1,04	1,6±0,6

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_1 é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor.

Na Tabela 2, similarmente a Tabela 1, as incoerências de valores dos desvios padrões são principalmente nos experimentos: M85 e M81, demonstrando há pouca alteração entre os resultados entre as duas Tabelas.

Para uma melhor comparação na influência da exclusão da concentração do ácido acético na regressão, foram criadas as Tabelas 3 e 4. A primeira com os Intervalos de Confiança dos parâmetros cinéticos, sendo a confiabilidade de 95 % e o uso da curva *t-student*. Enquanto a segunda tabela possui dados referentes aos mínimos quadrados ajustados para as curvas de concentração de cada substância (com exceção da água).

Tabela 3 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos para segunda ordem irreversível (modelo 20).

EXP	$k_1 (10^9)$				$k_3 (10^9)$				$k_5 (10^9)$			
	*		**		*		**		*		**	
B80	0,97	2,36	1,09	2,55	-0,32	1,20	-0,31	1,26	0,00	0,00	0,00	0,00
B90	2,29	3,80	2,39	3,97	0,23	1,94	0,19	2,02	0,00	0,00	0,00	0,00
T85	1,38	2,92	1,50	3,12	-0,12	1,75	-0,10	1,84	0,00	0,00	0,00	0,00
T95	3,01	4,78	3,18	5,37	0,81	2,67	0,73	3,01	0,00	0,00	0,00	0,00
T81	1,34	4,43	1,43	5,25	-0,48	2,98	-0,56	3,38	0,00	0,00	0,00	0,00
T91	3,65	7,41	3,27	6,42	1,24	5,17	0,93	4,90	0,00	0,00	0,00	0,00
M85	0,84	2,10	0,81	2,54	-0,40	1,06	-0,53	1,32	0,00	0,00	0,00	0,00
M95	2,31	3,44	2,29	4,61	0,74	2,01	0,41	2,85	0,00	0,00	0,00	0,00
M81	0,52	1,98	0,57	2,37	-0,52	1,25	-0,57	1,42	0,00	0,00	0,00	0,00
M91	2,02	3,57	2,11	4,28	0,17	1,74	0,05	2,10	0,00	0,00	0,00	0,00
A85	8,32	12,52	8,87	12,81	3,66	6,78	3,81	6,83	-0,02	2,24	0,02	2,25
A95	12,49	19,61	13,97	20,55	4,33	8,26	4,67	8,25	0,03	2,66	0,17	2,58
A81	16,83	22,66	18,82	27,11	6,24	9,04	6,52	10,27	0,56	2,35	0,46	2,75
A91	23,00	30,24	24,33	32,68	9,39	12,55	9,09	12,64	1,25	2,92	1,07	3,04
A80	11,22	16,65	10,36	15,28	4,80	8,25	4,43	7,93	0,08	2,32	-0,14	2,31
A90	14,03	19,82	12,71	18,91	7,56	11,35	6,43	10,78	1,00	3,13	0,45	3,21
S80	10,76	18,14	9,84	16,34	4,83	10,07	4,26	9,47	-0,09	3,27	-0,43	3,31
S90	12,00	17,68	11,62	17,43	6,82	10,63	6,38	10,55	0,67	2,63	0,43	2,68

Em que EXP é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$; * são os intervalos de confiança com a exclusão da concentração de ácido acético na regressão e ** são os intervalos com a inclusão da concentração do reagente na regressão.

Fonte: Autor.

Os resultados da tabela anterior evidenciam que para experimentos a 80 °C (com exceção de A81), a diacetina (B80, T85, T81, M85 e M81) e a triacetina (A85, A80 e S80) possuem um intervalo de confiança com valores negativos, o que resulta na possibilidade desse modelo não ser adequado para representar esses experimentos.

A Tabela 4 demonstra que os mínimos quadrados para as curvas de concentração do glicerol, monoacetina, diacetina, triacetina e ácido acético para o modelo de segunda ordem irreversível com e sem a concentração de ácido acético na regressão não alteram significativamente quando comparados entre si. As exceções seriam os experimentos M85 e M81, os quais os valores de R_{2aj} da diacetina descessem com a inclusão da concentração do reagente na regressão. Isso demonstra a possibilidade da concentração do reagente (ácido acético) poder ser retirada do cálculo da regressão sem afetar significativamente o valor dos parâmetros cinéticos.

Tabela 4 – Mínimos quadrados ajustados para as concentrações das substâncias para segunda ordem irreversível (modelo 20).

EXP	G		M		D		T		AA	
	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
B80	0,98383	0,98216	0,97558	0,97963	0,91923	0,92606	-	-	-	0,99519
B90	0,98900	0,98814	0,99077	0,99467	0,94947	0,95911	-	-	-	0,99656
T85	0,98238	0,98068	0,98267	0,98829	0,96728	0,96853	-	-	-	0,99595
T95	0,98660	0,98866	0,98530	0,97604	0,97377	0,94604	-	-	-	0,99166
T81	0,96417	0,95635	0,92983	0,94479	0,90198	0,92687	-	-	-	0,98686
T91	0,97051	0,95682	0,90173	0,92294	0,93573	0,95194	-	-	-	0,99497
M85	0,97762	0,97852	0,98865	0,96546	0,84114	0,68320	-	-	-	0,98863
M95	0,99417	0,99240	0,99042	0,98195	0,97888	0,87595	-	-	-	0,98504
M81	0,98645	0,99124	0,77856	0,69919	0,73626	0,36722	-	-	-	0,98686
M91	0,98756	0,98557	0,97883	0,97456	0,94724	0,90305	-	-	-	0,99105
A85	0,95361	0,95956	0,95793	0,95044	0,98038	0,97164	0,96156	0,94268	-	0,99604
A95	0,99151	0,98721	0,94388	0,94054	0,94081	0,95582	0,87282	0,89256	-	0,99762
A81	0,99515	0,99373	0,97187	0,95415	0,97783	0,99404	0,94818	0,96432	-	0,98823
A91	0,98505	0,98737	0,98543	0,98101	0,97931	0,97972	0,91153	0,91547	-	0,99227
A80	0,99544	0,99712	0,96074	0,96878	0,95432	0,93430	0,90370	0,84953	-	0,99683
A90	0,98927	0,98476	0,96297	0,97601	0,98305	0,96841	0,82459	0,78933	-	0,99120
S80	0,97935	0,98308	0,94459	0,95340	0,92751	0,89353	0,85745	0,77434	-	0,99278
S90	0,98061	0,97807	0,97199	0,97157	0,93821	0,94010	0,88070	0,90994	-	0,99109

Em que (EXP) é os dados experimentais; G, M, D, T e AA são respectivamente: glicerol, mono, di, triacetina e ácido acético; A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C; * são os mínimos quadrados ajustados com a exclusão da concentração de ácido acético na regressão e ** são os mínimos quadrados ajustados com a inclusão da concentração do reagente na regressão.

Fonte: Autor.

Tais resultados foram comparados com aqueles obtidos na literatura, conforme consta na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros cinéticos de segunda ordem reversível (literatura).

Parâmetro	Valor (10^9)*	Valor (10^9)**			
		A80	A90	S80	S90
k ₁	12,82	14,13	15,19	14,13	19,28
k ₂	3,88	0,06	0,07	0,05	0,09
k ₃	1569,77	10,37	11,56	11,66	13,34
k ₄	0,08	8,10	10,50	4,86	8,92
k ₅	1,23	1,25	1,41	1,20	1,41
k ₆	0,44	0,65	0,83	0,58	0,79

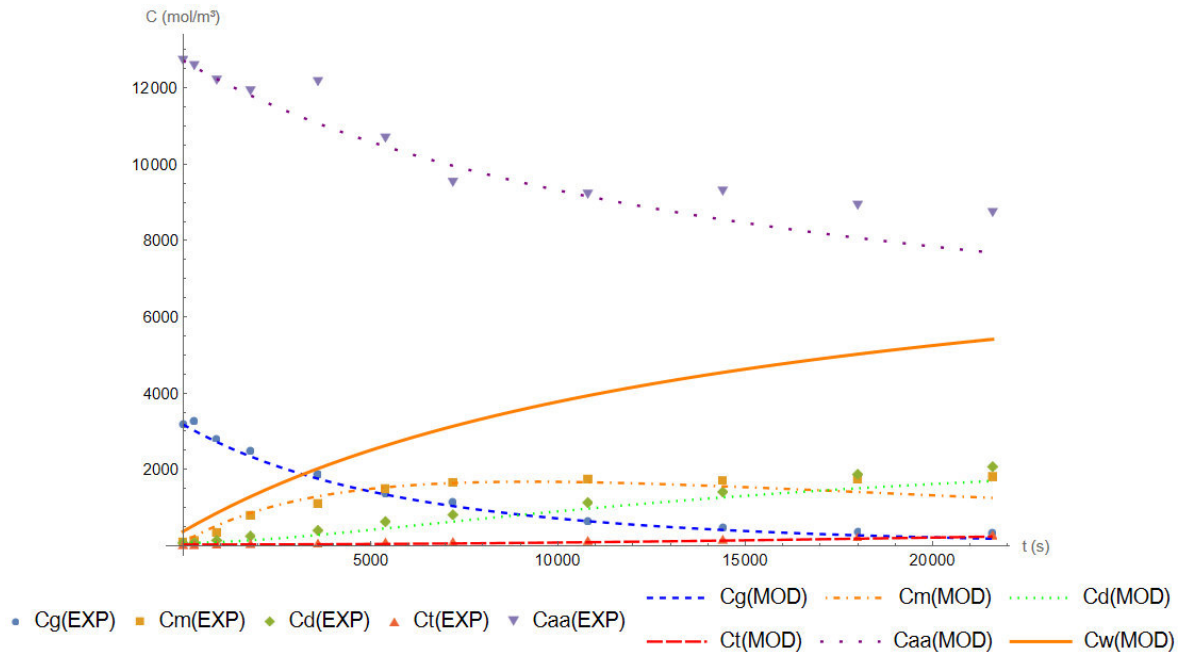
Em que k_i é o parâmetro cinético (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMa; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: *Mufrodi, Rochmadi e Budiman (2012), **Carpegiani *et al.* (2020).

Nesse ponto, vale ressaltar que os autores da literatura (MUFRODI; ROCHMADI; BUDIMAN, 2012) utilizaram temperatura de 110 °C, 3:1 de razão molar (Ácido Acético/Glicerol) e 2,5 % de catalisador para somente 90 minutos de reação, o que provavelmente contribuiu para a seletividade elevada em Diacetina. Em contrapartida, para Carpegiani *et al.* (2020), que possuem as mesmas condições do presente trabalho (4:1 de razão molar e 10 g L⁻¹ de catalisador), as diferenças de valores são devido à troca de codificação dos programas de simulação entre o Scilab[®] utilizado na literatura e o Wolfram Mathematica[®] 12.3 Student Edition utilizado nesse trabalho.

As Figuras 2 a 19 apresentaram os resultados de ajuste de curva para cinética de segunda ordem irreversível.

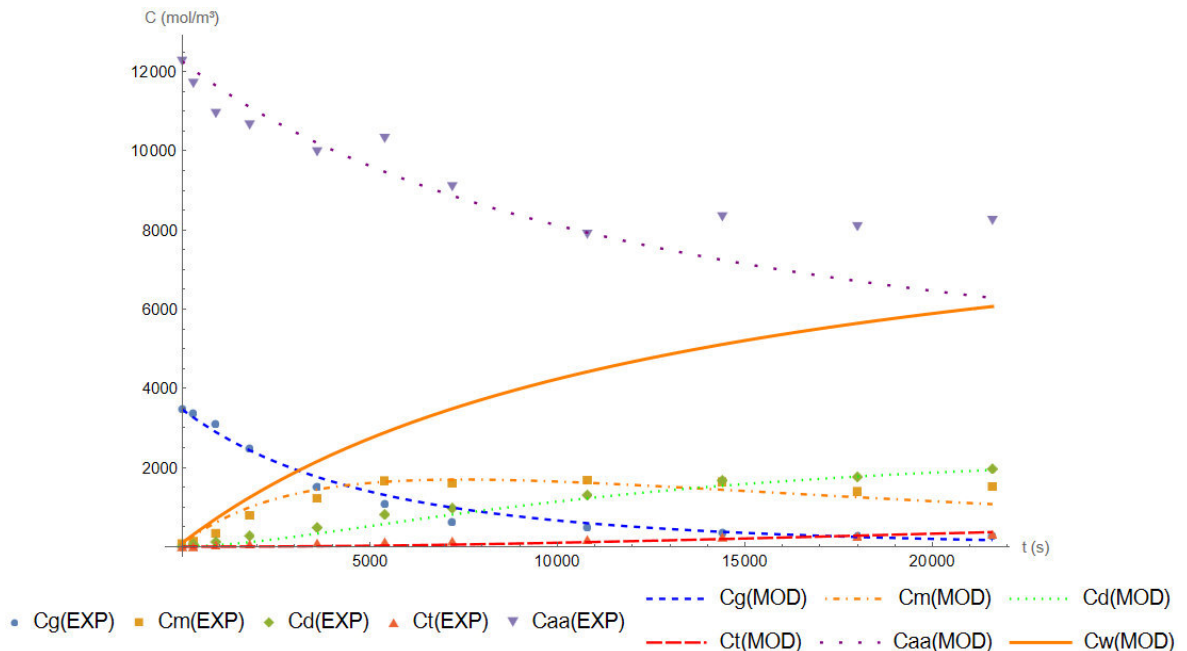
Figura 2 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

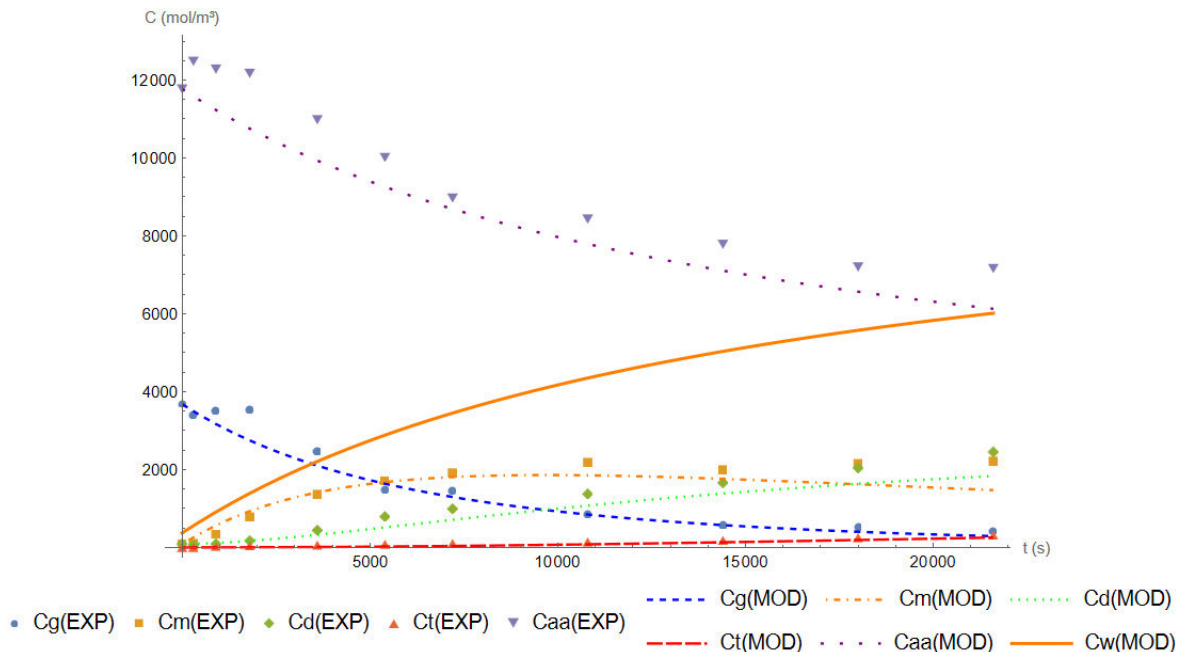
Figura 3 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A90.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

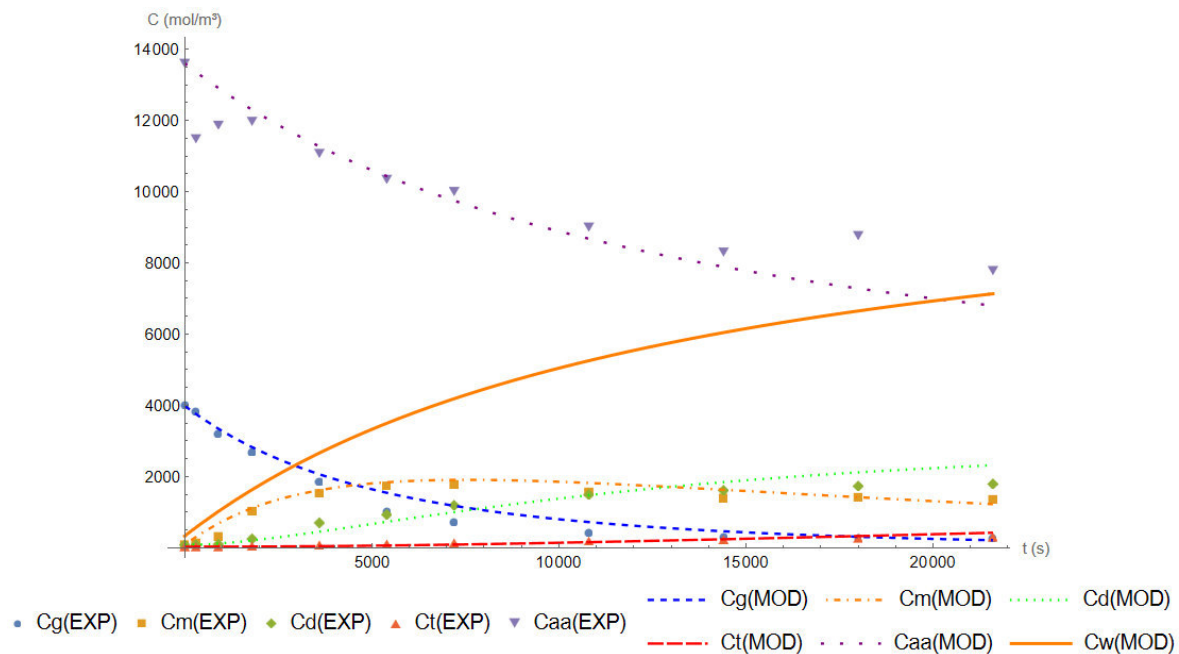
Figura 4 - Ajuste do modelo 20 para o experimento S80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSEGDMa.

Fonte: Autor.

Figura 5 - Ajuste do modelo 20 para o experimento S90.

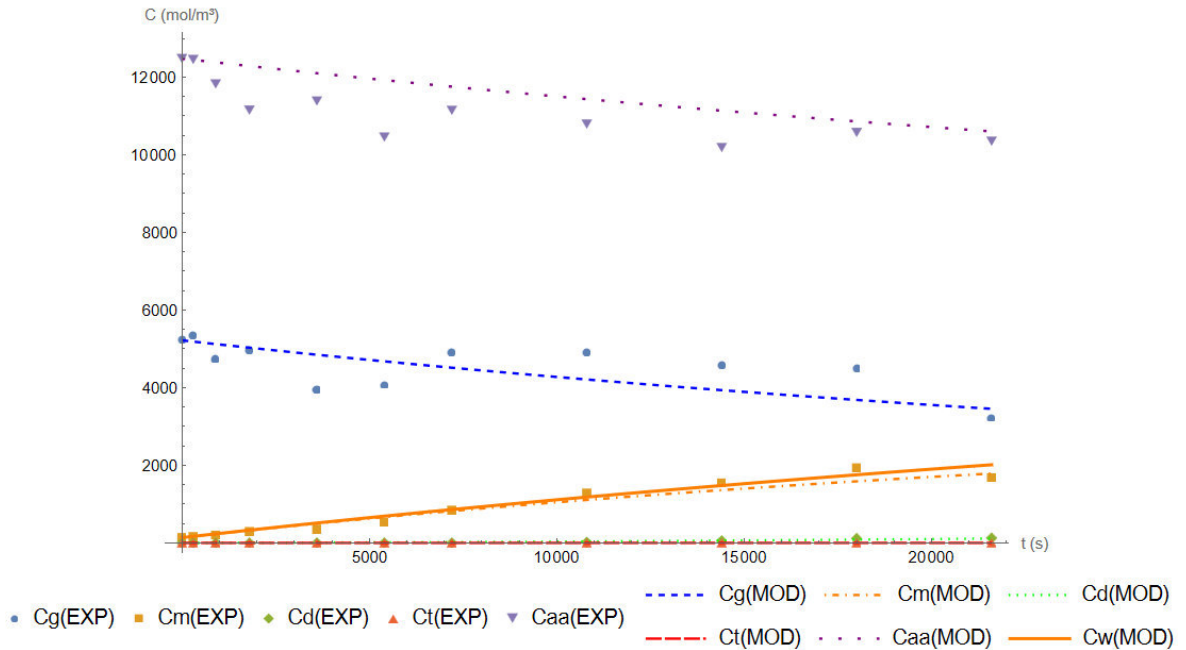


Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSEGDMa.

Fonte: Autor.

As curvas apresentam um bom ajuste visualmente, com o ressalve do ácido acético para o experimento S80 (Figura 4), devido ao fato do primeiro ponto experimental estar deslocado com relação ao restante da curva. Vale-se ressaltar que as curvas, tanto para a água quanto para o ácido acético, foram calculadas pelas Equações (28) e (31), respectivamente, e, portanto, não são consideradas no cálculo da regressão.

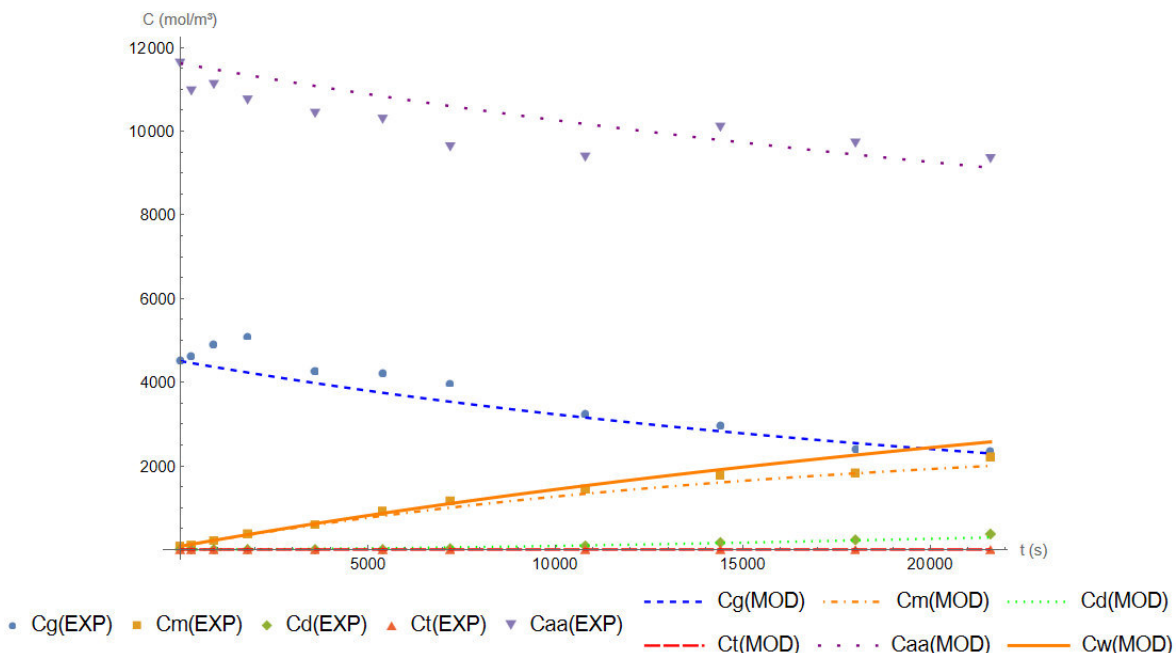
Figura 6 - Ajuste do modelo 20 para o experimento B80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetato e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s).

Fonte: Autor.

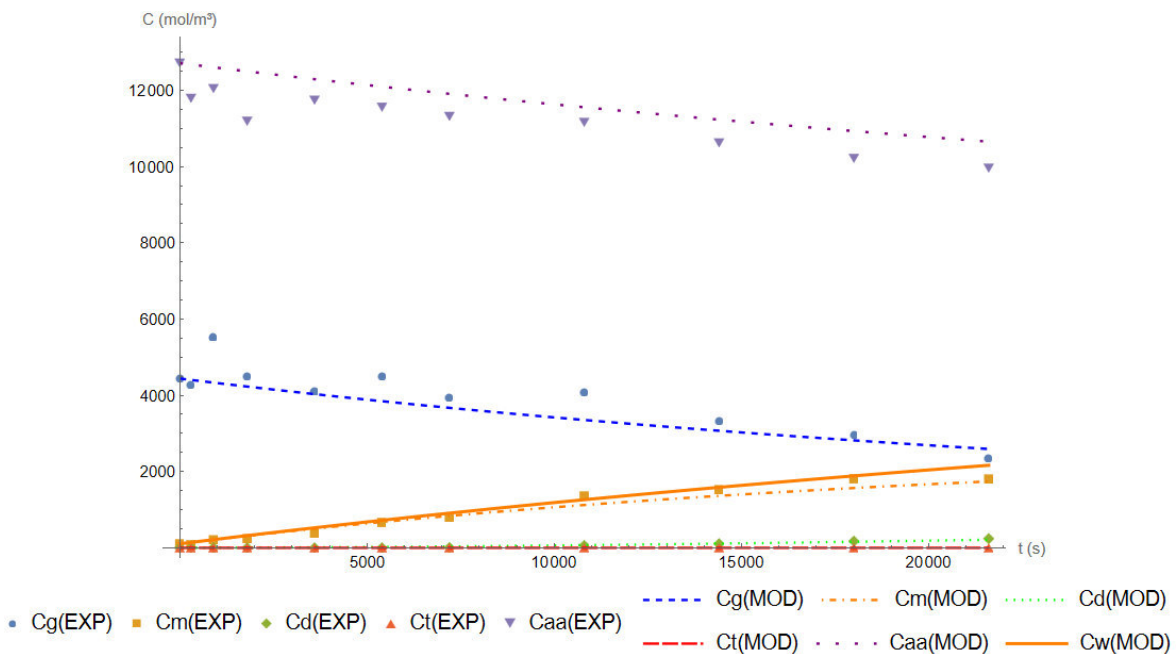
Figura 7 - Ajuste do modelo 20 para o experimento B90.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m⁻³; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s).

Fonte: Autor.

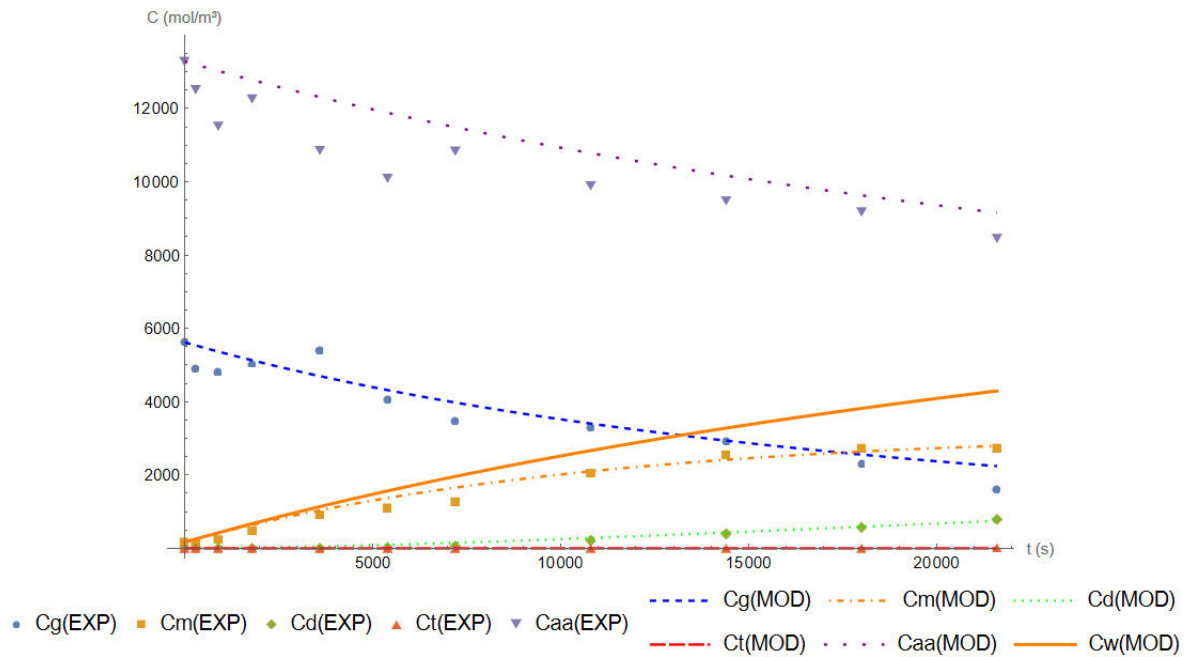
Figura 8 - Ajuste do modelo 20 para o experimento T85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m⁻³; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L⁻¹ de PSTMPTA-2.

Fonte: Autor.

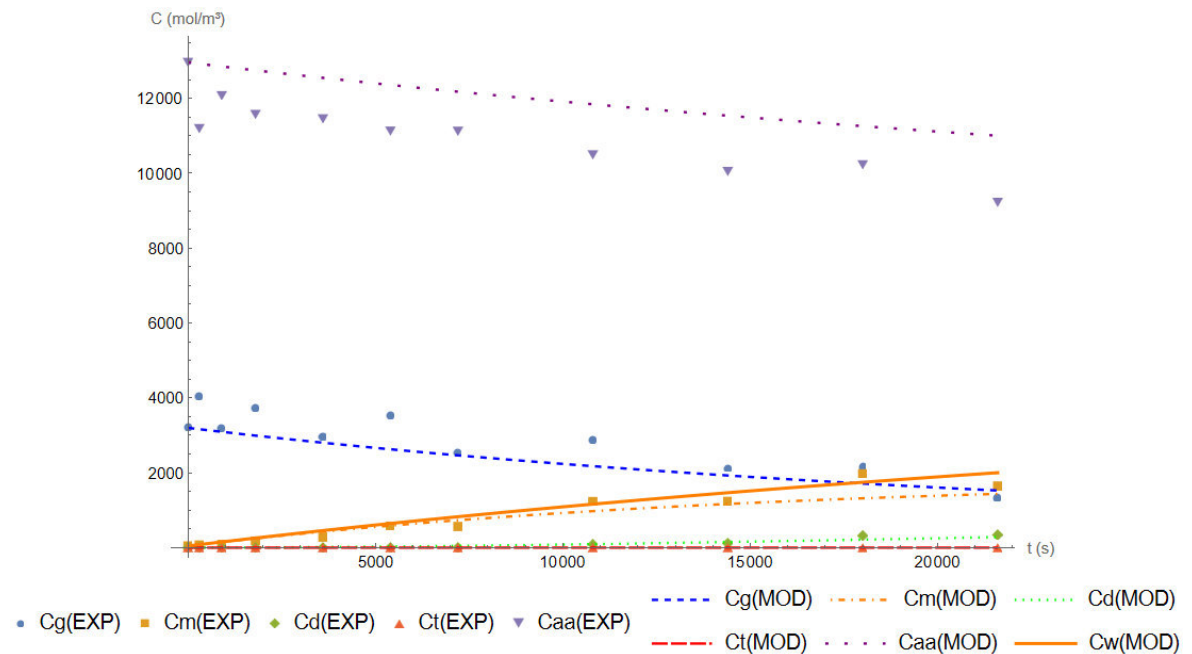
Figura 9 - Ajuste do modelo 20 para o experimento T95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPTA-2.

Fonte: Autor.

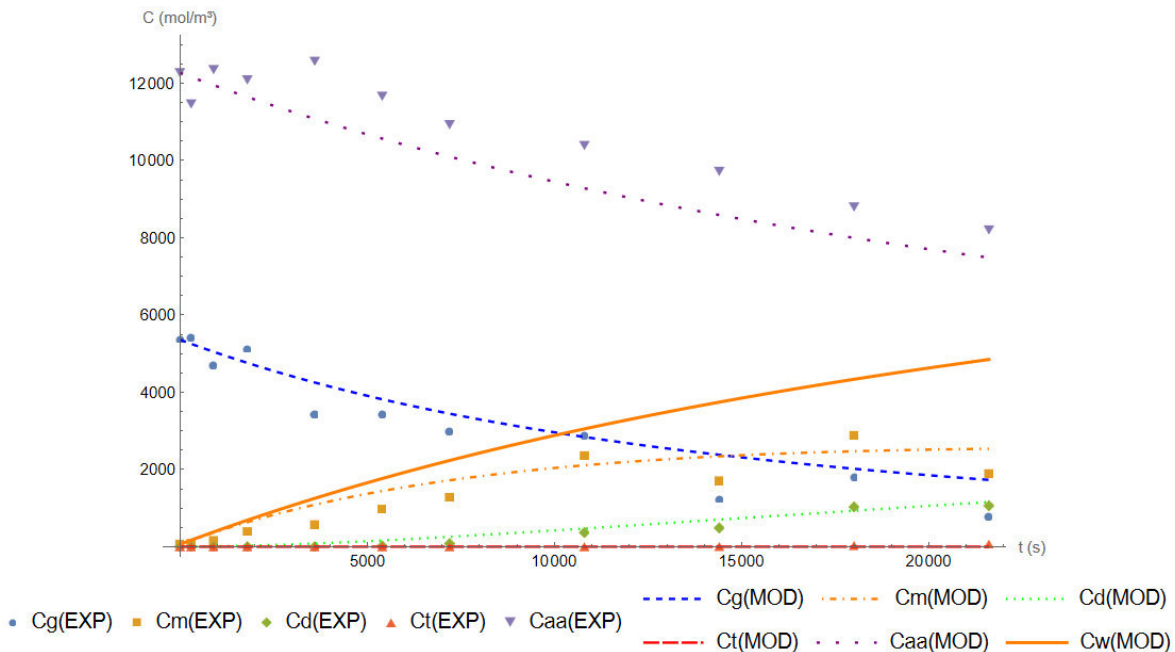
Figura 10 - Ajuste do modelo 20 para o experimento T81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPTA-2.

Fonte: Autor.

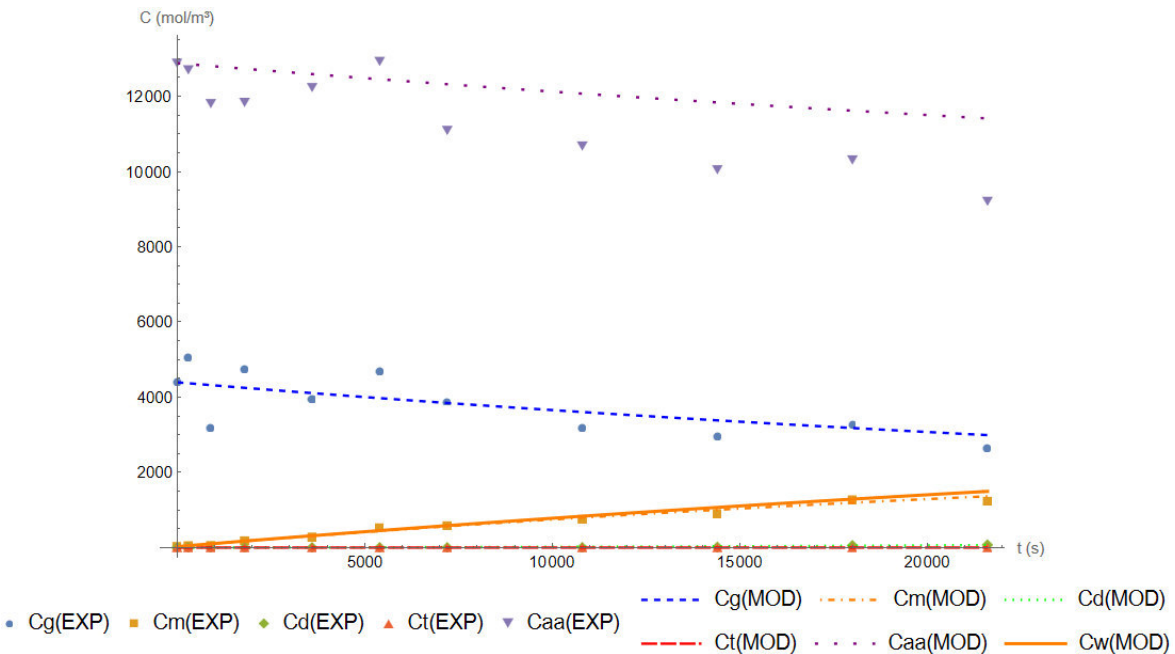
Figura 11 - Ajuste do modelo 20 para o experimento T91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPA-2.

Fonte: Autor.

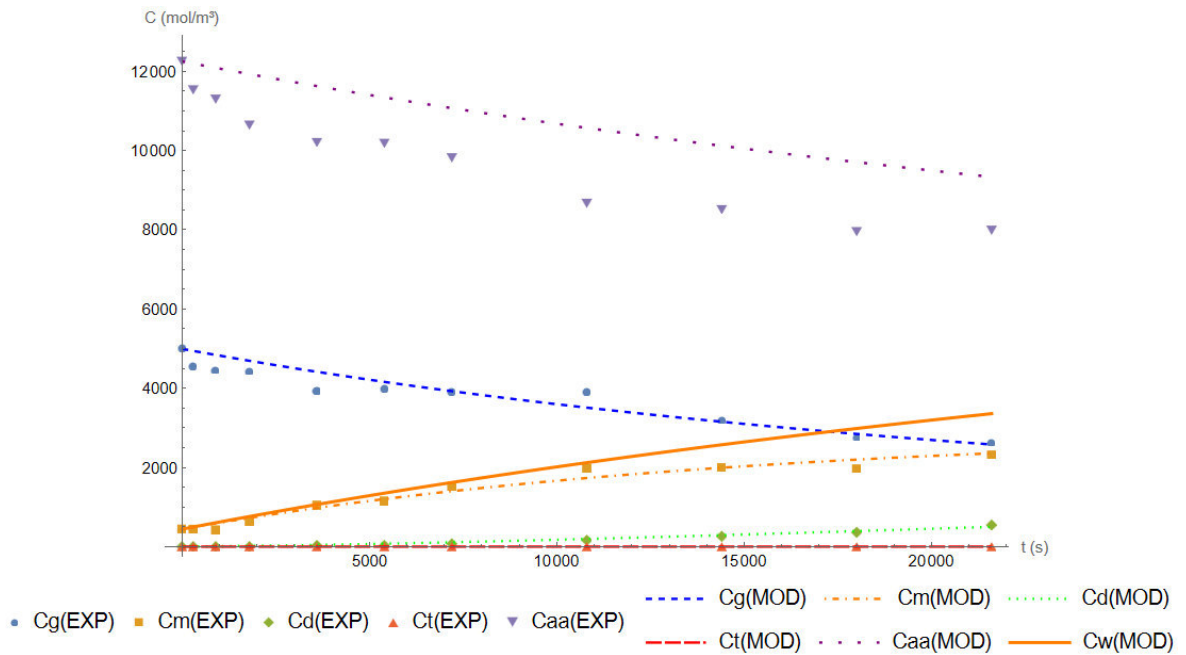
Figura 12 - Ajuste do modelo 20 para o experimento M85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPA-4.

Fonte: Autor.

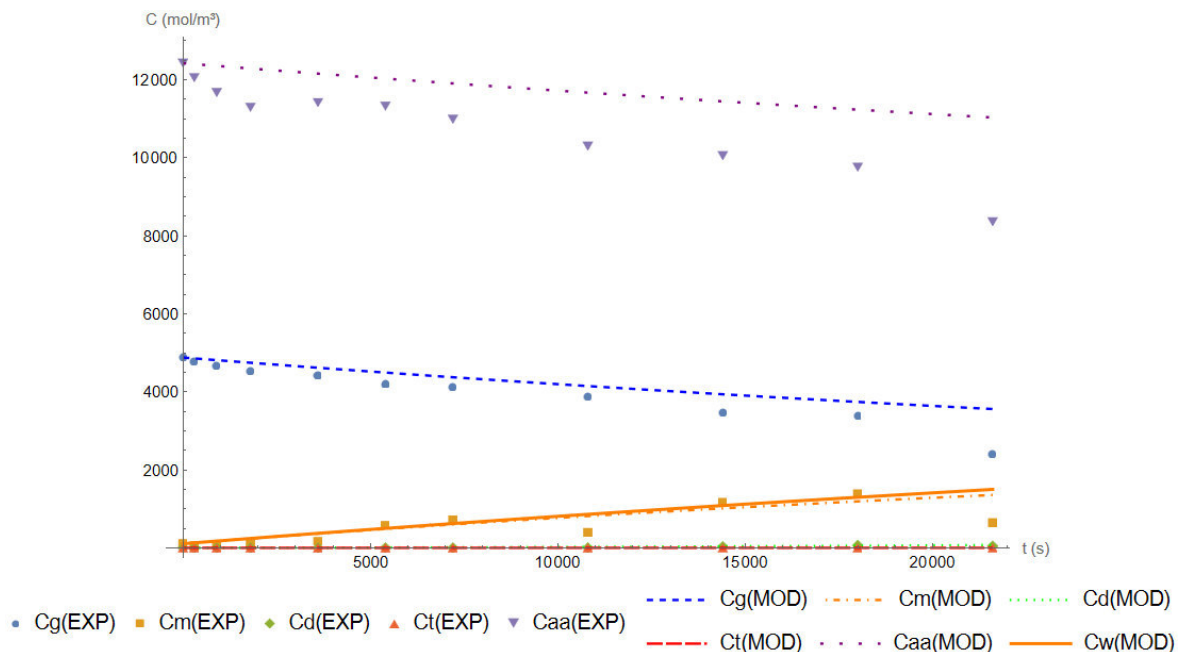
Figura 13 - Ajuste do modelo 20 para o experimento M95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPTA-4.

Fonte: Autor.

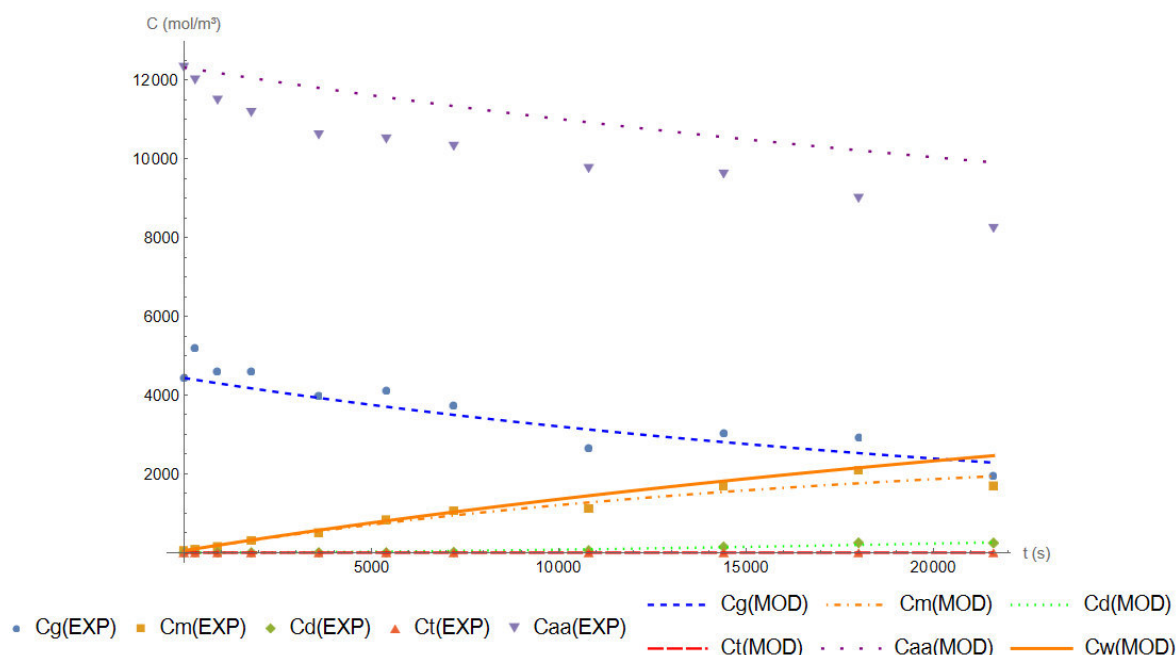
Figura 14 - Ajuste do modelo 20 para o experimento M81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPTA-4.

Fonte: Autor.

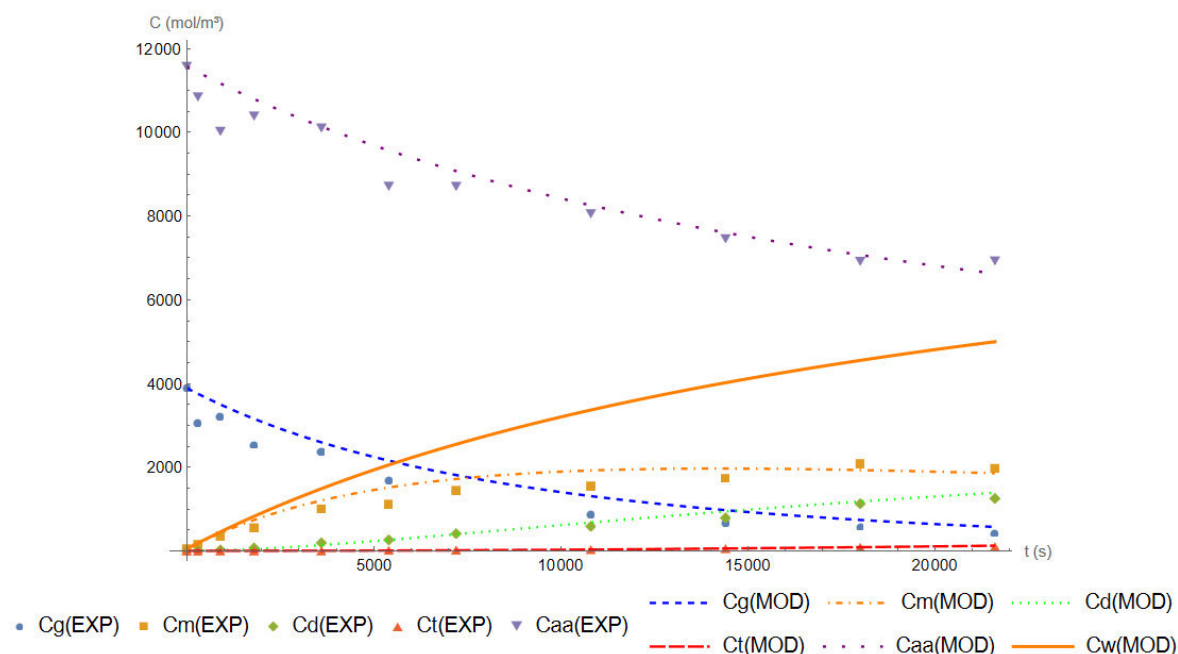
Figura 15 - Ajuste do modelo 20 para o experimento M91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPA-4.

Fonte: Autor.

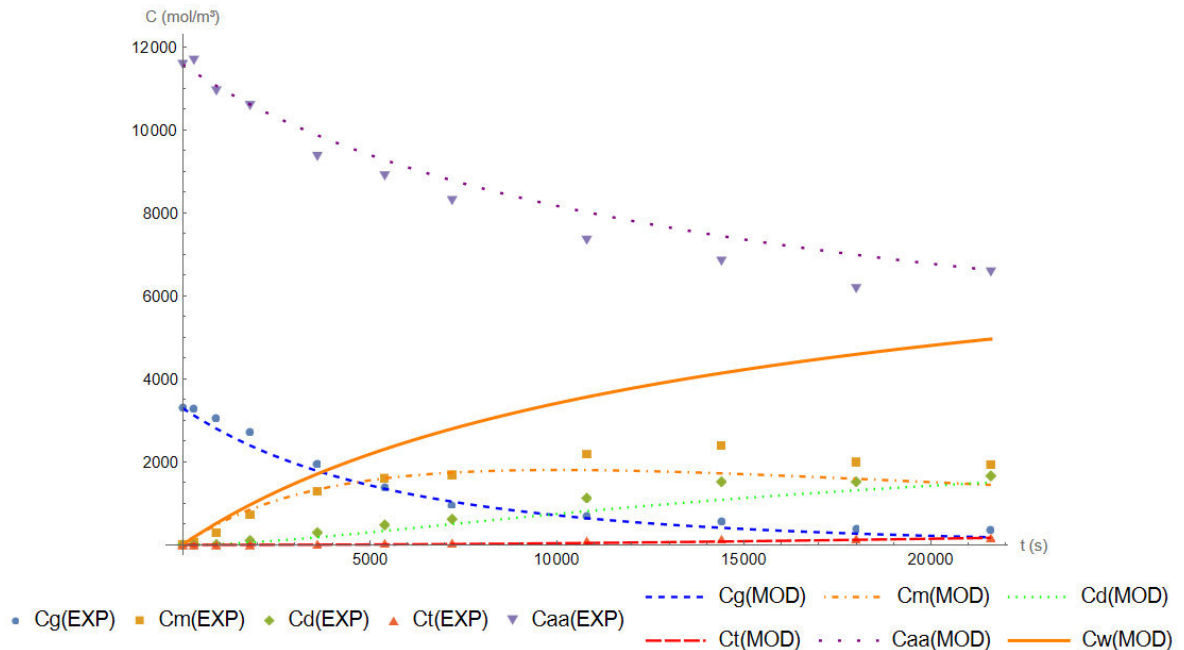
Figura 16 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

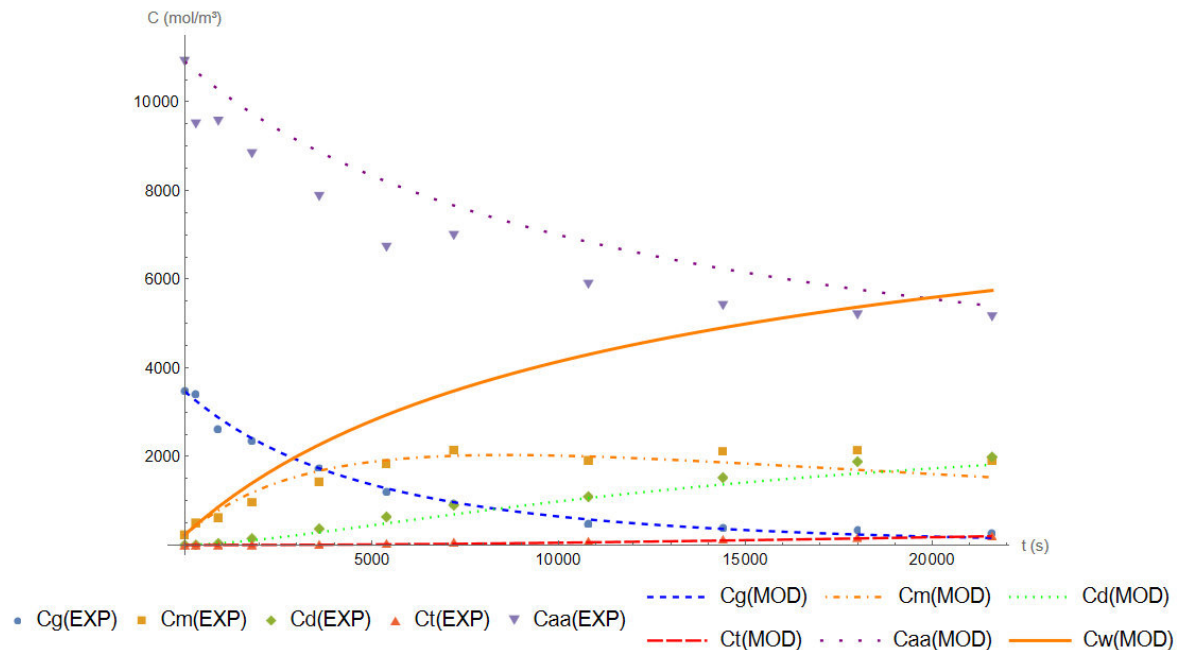
Figura 17 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L⁻¹ de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

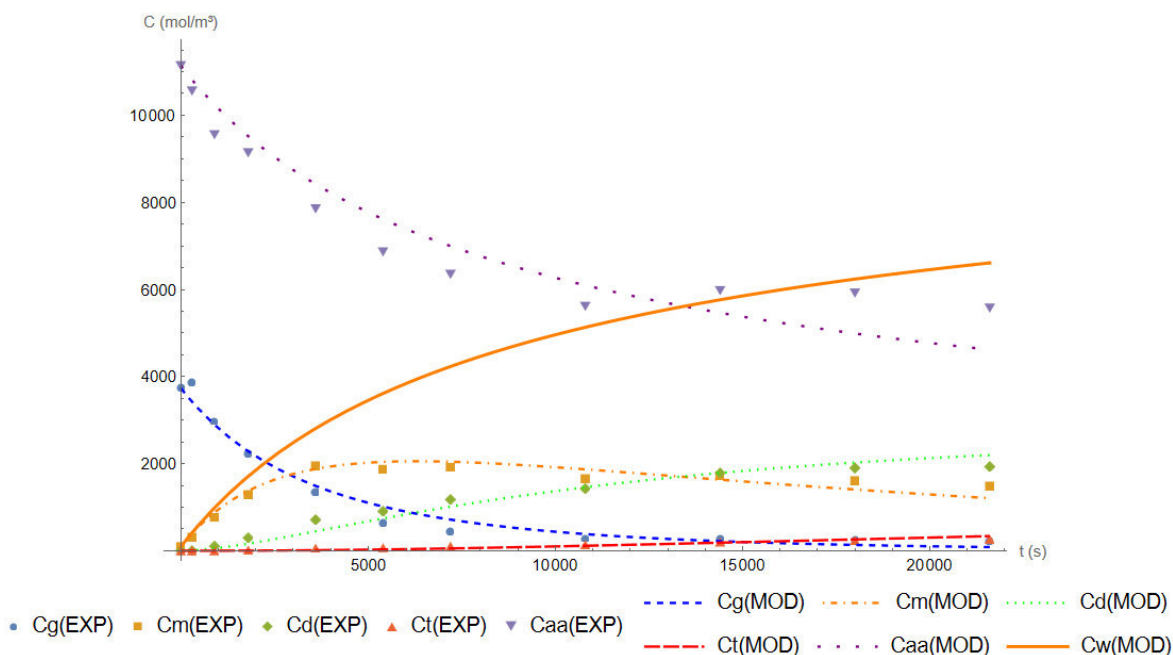
Figura 18 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L⁻¹ de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

Figura 19 - Ajuste do modelo 20 para o experimento A91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicérol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90°C , 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

As Figuras de 6 a 16 e 18 possuem o deslocamento da curva do ácido acético pelo ponto inicial estar distante do restante da curva. Entretanto nas Figuras 17 e 19, observa-se um bom ajuste com relação a curva do mesmo reagente. Há a possibilidade da reversibilidade (a reação inversa) influencie negativamente no ajuste final.

4.1.2 Primeira Ordem Irreversível (Modelo 10)

As Tabelas 6 e 7 mostram os parâmetros encontrados como resultado para o modelo de primeira ordem irreversível sem e com a concentração do reagente ácido acético na regressão. Parte desses resultados já foram publicados em periódicos (GODOY *et al.*, 2022) e anais de congresso (GODOY *et al.*, 2021).

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos para primeira ordem irreversível (modelo 10).

EXP	k₁ (10⁵)	k₃ (10⁵)	k₅ (10⁵)
B80	1,9±0,1	0,61±0,20	0±0
B90	3,3±0,2	1,3±0,2	0±0
T85	2,6±0,2	1,0±0,2	0±0
T95	4,6±0,2	2,1±0,2	0±0
T81	3,6±0,3	1,5±0,4	0±0
T91	5,8±0,4	3,3±0,4	0±0
M85	1,8±0,1	0,42±0,18	0±0
M95	3,2±0,1	2,1±0,2	0±0
M81	1,5±0,1	0,51±0,24	0±0
M91	3,2±0,2	1,1±0,2	0±0
A85	10±1	4,5±0,4	0,94±0,28
A95	16±1	5,2±0,4	1,1±0,3
A81	18±1	6,4±0,4	1,0±0,2
A91	24±2	7,7±0,5	1,3±0,2
A80	15±1	6,7±0,4	1,3±0,3
A90	17±1	8,2±0,5	1,6±0,3
S80	15±1	6,4±0,5	1,4±0,4
S90	16±1	8,3±0,6	1,6±0,3

Em que (EXP) é os dados experimentais; k₁ é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em s⁻¹); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Na Tabela 6, os valores dos desvios padrões são menores em comparação a tabelas anteriores, demonstrando a consistência do modelo de primeira ordem. Não houve desvios padrões com valores maiores do que os dos parâmetros cinéticos propostos pela regressão. Isso não somente sugere que os experimentos tendem a um modelo sem reversibilidade, como também há uma possibilidade de simplificar as equações das reações que compõe a acetilação do glicerol sem perdas significativas em ajustes de curvas para esses experimentos. O mesmo também ocorre quando se comparado com a Tabela 7, a qual possui os valores para quando se inclui a concentração de ácido acético na regressão.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para primeira ordem irreversível (modelo 10) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	$k_1 (10^5)$	$k_3 (10^5)$	$k_5 (10^5)$
B80	2,1±0,1	0,64±0,21	0±0
B90	3,4±0,2	1,2±0,2	0±0
T85	2,8±0,2	1,1±0,2	0±0
T95	4,9±0,3	2,2±0,3	0±0
T81	4,2±0,5	1,7±0,5	0±0
T91	5,2±0,3	3,1±0,4	0±0
M85	2,1±0,2	0,50±0,23	0±0
M95	3,7±0,3	2,4±0,4	0±0
M81	1,7±0,2	0,58±0,27	0±0
M91	3,6±0,2	1,2±0,2	0±0
A85	10±1	4,5±0,3	0,92±0,28
A95	17±1	5,3±0,4	1,1±0,2
A81	21±1	6,6±0,5	1,0±0,2
A91	26±2	7,3±0,5	1,2±0,2
A80	14±1	6,3±0,4	1,1±0,3
A90	17±1	7,5±0,6	1,4±0,3
S80	13±1	5,9±0,5	1,3±0,4
S90	16±1	8,0±0,6	1,5±0,3

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_1 é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Tabela 8 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos para primeira ordem irreversível (modelo 10).

EXP	$k_1 (10^5)$				$k_3 (10^5)$				$k_5 (10^5)$			
	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
B80	1,65	2,22	1,77	2,37	0,20	1,03	0,21	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00
B90	3,03	3,65	3,05	3,72	0,88	1,64	0,81	1,67	0,00	0,00	0,00	0,00
T85	2,28	2,93	2,43	3,13	0,55	1,49	0,60	1,59	0,00	0,00	0,00	0,00
T95	4,19	4,96	4,41	5,43	1,69	2,54	1,65	2,77	0,00	0,00	0,00	0,00
T81	2,87	4,30	3,27	5,10	0,66	2,36	0,75	2,67	0,00	0,00	0,00	0,00
T91	4,92	6,59	4,53	5,93	2,41	4,12	2,20	3,95	0,00	0,00	0,00	0,00
M85	1,54	2,08	1,68	2,43	0,06	0,79	0,04	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00
M95	2,91	3,40	3,20	4,22	1,72	2,54	1,60	3,16	0,00	0,00	0,00	0,00
M81	1,17	1,77	1,35	2,10	0,01	1,00	0,03	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00
M91	2,84	3,51	3,12	4,08	0,75	1,50	0,74	1,73	0,00	0,00	0,00	0,00
A85	8,79	11,14	9,23	11,50	3,79	5,22	3,78	5,18	0,38	1,50	0,36	1,48
A95	14,20	18,68	15,37	19,63	4,42	5,97	4,61	6,06	0,55	1,64	0,61	1,62
A81	15,83	19,69	17,84	23,64	5,71	7,13	5,66	7,53	0,65	1,41	0,55	1,52
A91	20,32	26,87	22,08	29,54	6,74	8,56	6,38	8,24	0,89	1,75	0,75	1,70
A80	13,36	16,96	12,79	16,14	5,84	7,59	5,45	7,23	0,72	1,84	0,52	1,77
A90	15,21	19,55	14,21	18,79	7,18	9,19	6,40	8,67	1,12	2,15	0,78	2,11
S80	12,42	16,73	11,36	15,09	5,29	7,45	4,84	7,04	0,70	2,18	0,46	2,18
S90	13,73	18,44	13,61	18,26	7,14	9,54	6,72	9,18	1,03	2,20	0,86	2,17

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 $g L^{-1}$ e 1 é 10 $g L^{-1}$ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}C$; * são os intervalos de confiança com a exclusão da concentração de ácido a cético na regressão e ** são os intervalos com a inclusão da concentração do reagente na regressão.

Fonte: Autor

A Tabela 8, ao contrário do item 4.1.1 e reforçando os resultados das Tabelas 6 e 7, demonstra que não há valores negativos para os intervalos de confiança, o que resulta em uma melhor aproximação de ajuste para os experimentos.

A Tabela 9 mostra os valores dos mínimos quadrados ajustados para a concentração de cada substância inserida na regressão.

Tabela 9 – Mínimos quadrados ajustados para as concentrações das substâncias para primeira ordem irreversível (modelo 10).

EXP	G		M		D		T		AA	
	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
B80	0,98385	0,98262	0,97505	0,97963	0,94302	0,94782	-	-	-	0,99483
B90	0,98930	0,98899	0,99309	0,99440	0,97883	0,97818	-	-	-	0,99620
T85	0,98265	0,98100	0,98658	0,99033	0,97721	0,98395	-	-	-	0,99595
T95	0,98741	0,98910	0,98842	0,98047	0,98975	0,96640	-	-	-	0,99064
T81	0,96423	0,95506	0,93923	0,95263	0,90516	0,93831	-	-	-	0,98721
T91	0,97117	0,96032	0,90817	0,92439	0,94142	0,96684	-	-	-	0,99488
M85	0,97771	0,97866	0,98780	0,96295	0,85619	0,66902	-	-	-	0,98872
M95	0,99363	0,99199	0,98977	0,98222	0,99528	0,89172	-	-	-	0,98385
M81	0,98619	0,99126	0,77969	0,69773	0,74462	0,36218	-	-	-	0,98681
M91	0,98799	0,98607	0,97777	0,97357	0,95285	0,90177	-	-	-	0,99091
A85	0,94259	0,94934	0,95854	0,94830	0,97254	0,96774	0,93179	0,93230	-	0,99454
A95	0,98996	0,98589	0,95726	0,95064	0,93353	0,94934	0,83201	0,84954	-	0,99768
A81	0,99023	0,98998	0,97141	0,95153	0,96889	0,98390	0,90462	0,91757	-	0,98508
A91	0,98200	0,98718	0,96528	0,95320	0,94198	0,94371	0,82915	0,84670	-	0,98852
A80	0,99545	0,99625	0,96170	0,97136	0,95320	0,93530	0,88411	0,82943	-	0,99621
A90	0,98641	0,98218	0,96333	0,97362	0,96058	0,94573	0,75079	0,71358	-	0,98932
S80	0,98085	0,98500	0,95454	0,96589	0,92966	0,89313	0,81356	0,72345	-	0,99289
S90	0,96920	0,96771	0,95832	0,95156	0,89818	0,90076	0,79876	0,84122	-	0,98919

Em que (EXP) é os dados experimentais; G, M, D, T e AA são respectivamente: glicerol, mono, di, triacetina e ácido acético; A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C; * são os mínimos quadrados ajustados com a exclusão da concentração de ácido acético na regressão e ** são os mínimos quadrados ajustados com a inclusão da concentração do reagente na regressão.

Fonte: Autor.

Os dados da tabela anterior demonstram que para a maioria dos experimentos, a exclusão da concentração do ácido acético na regressão não afetou significativamente nos ajustes de curvas para cada substância. As únicas exceções são M85 para a diacetina, M81 para monoacetina e diacetina e S80, para a triacetina, nos quais os ajustes foram melhores para o modelo sem a concentração do reagente na regressão.

Na Tabela 10, os resultados obtidos por Zhou, Nguyen e Adesina (2012) ao analisar a cinética referente ao processo de acetilação do glicerol, utilizando a resina Amberlyst 15, à 80 °C com a diferença principalmente na quantidade de catalisador e razão molar (3:1).

Tabela 10 - Valores aproximados dos parâmetros cinéticos de primeira ordem irreversível (literatura).

Parâmetro	Valor (10⁵)
k ₁	20,47
k ₃	5,93
k ₅	10,20

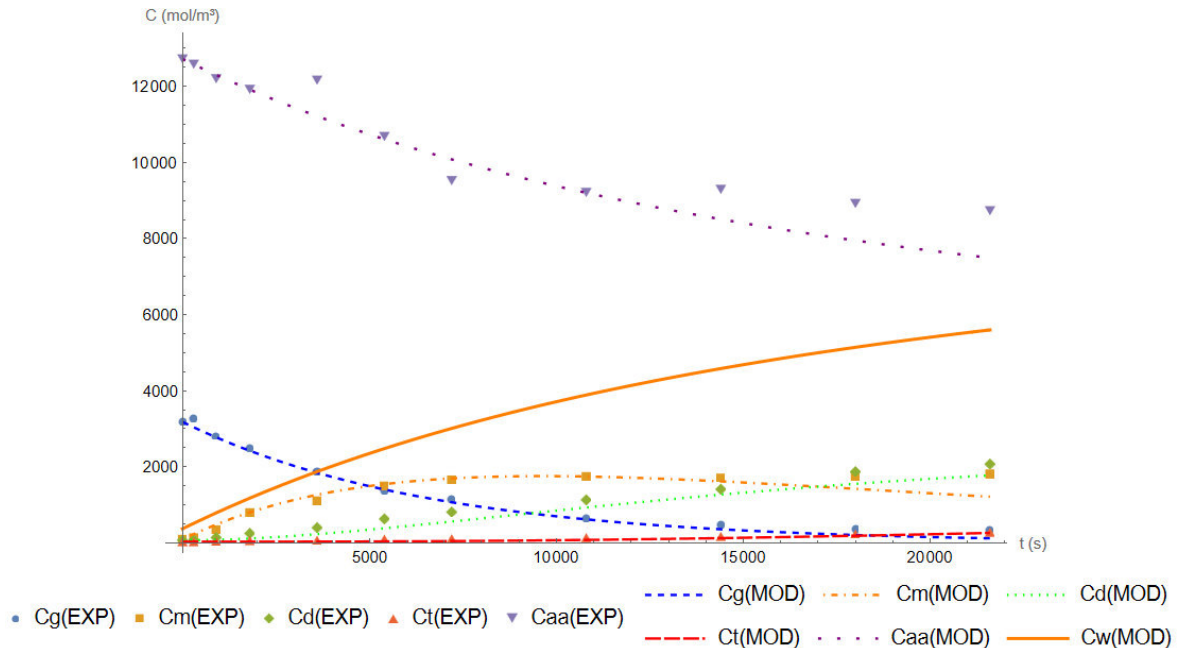
Em que k_i é o parâmetro cinético (em s⁻¹).

Fonte: Zhou, Nguyen e Adesina (2012).

Denota-se que a triacetina possui a segunda maior produção, depois da monoacetina para a literatura (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012). O que contrasta com o encontrado nos experimentos, com a triacetina possuindo a menor formação. Há a possibilidade de a quantidade de catalisador ter afetado na seletividade, mesmo com conduções mais brandas de razão molar (3:1).

As Figuras 20 a 37 apresentaram os resultados de ajuste de curva para cinética de primeira ordem irreversível.

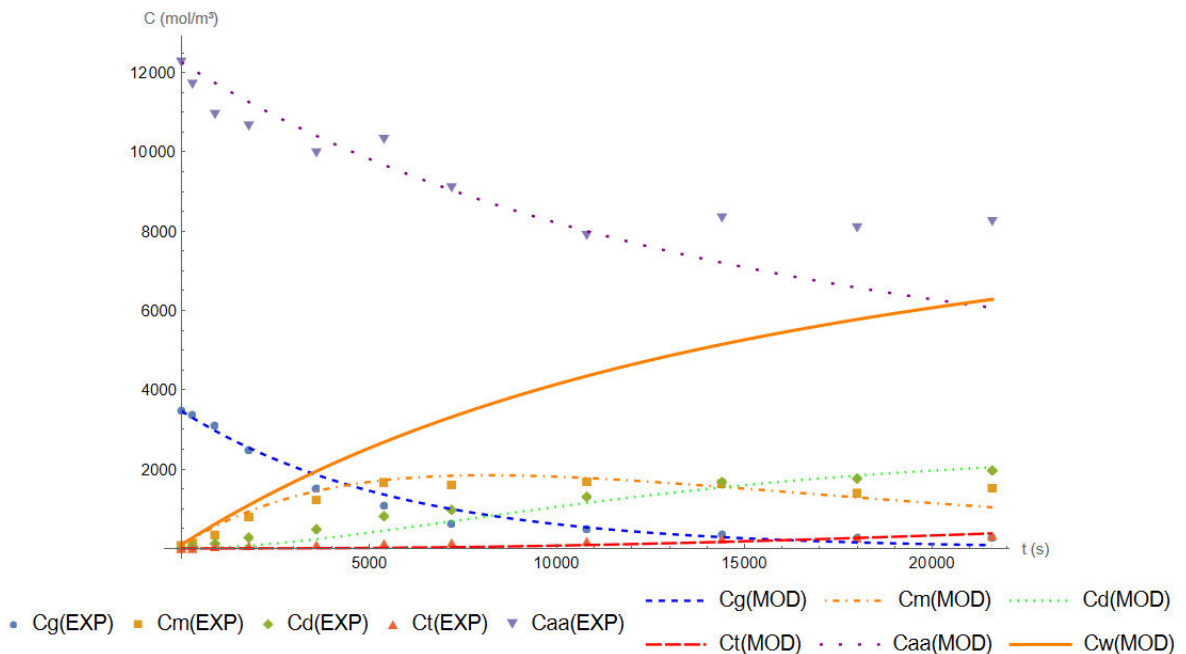
Figura 20 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

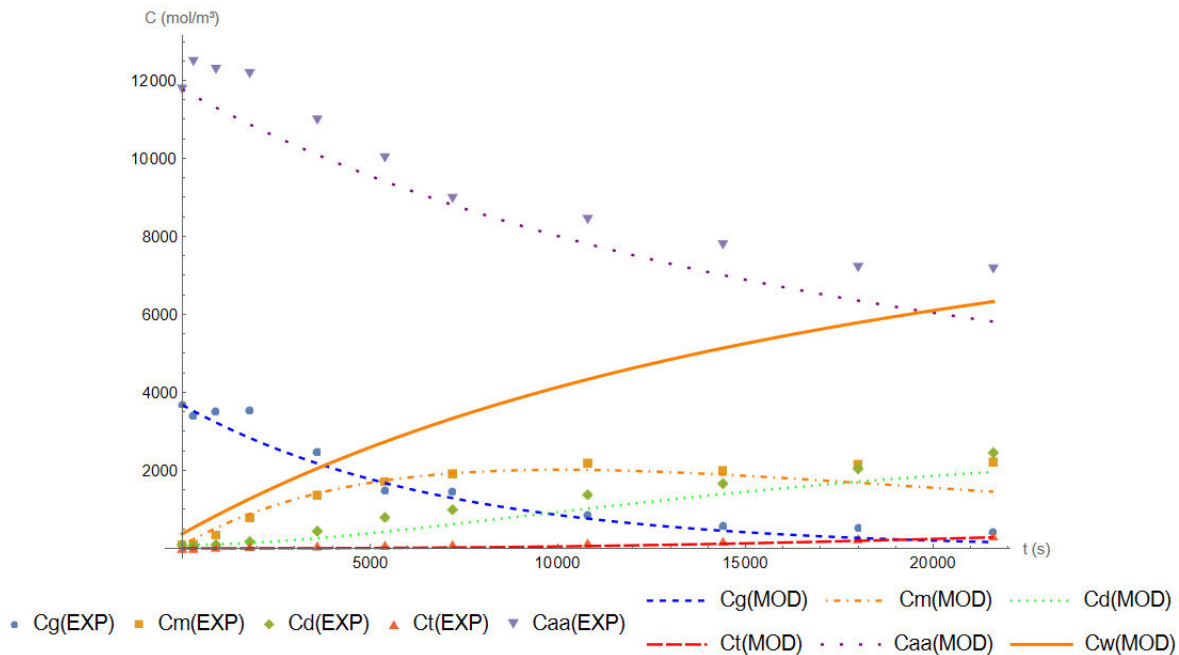
Figura 21 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A90.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

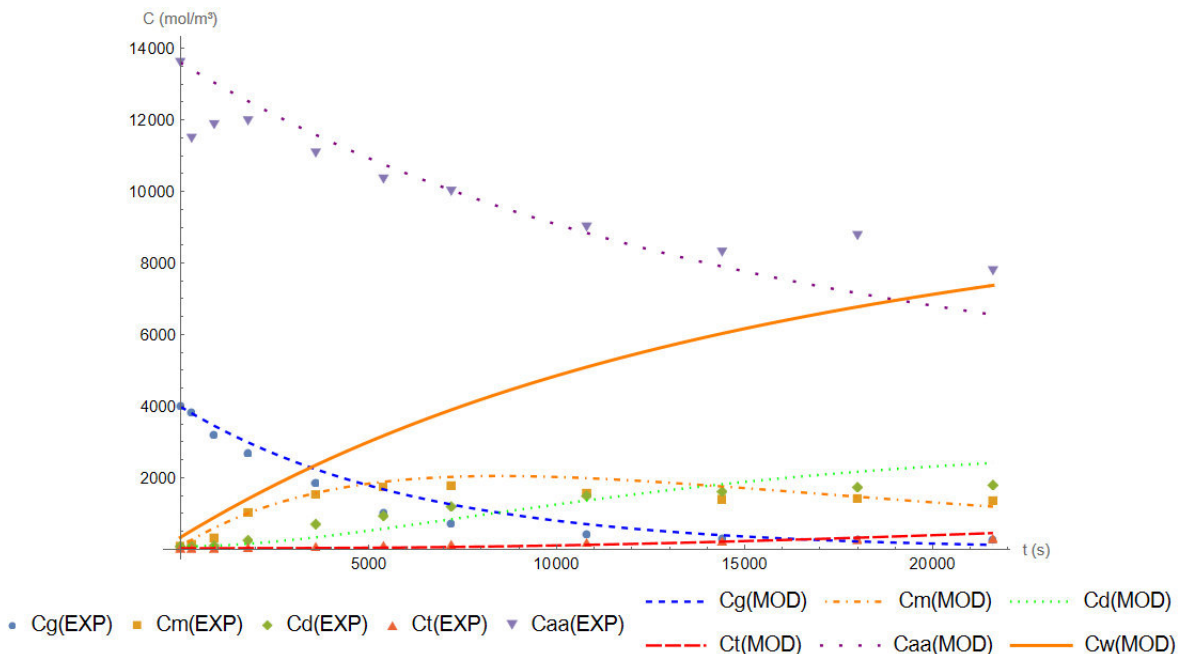
Figura 22 - Ajuste do modelo 10 para o experimento S80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L⁻¹ de PSEGDMa.

Fonte: Autor.

Figura 23 - Ajuste do modelo 10 para o experimento S90.

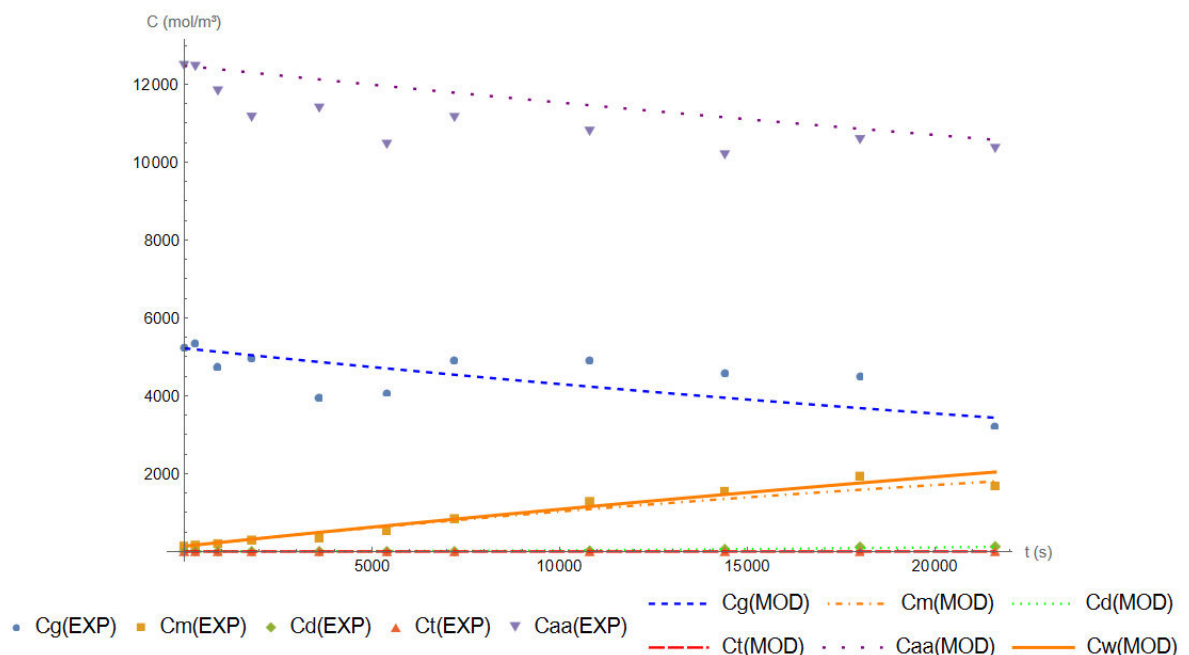


Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L⁻¹ de PSEGDMa.

Fonte: Autor.

Graficamente, não há diferenças visuais entre os modelos de segunda (20) e primeira (10) ordem irreversíveis. Igualmente ao item 4.1.1, o experimento S80 (Figura 12) possui o mesmo deslocamento da curva do ácido acético por causa da posição do primeiro ponto experimental. E similar ao modelo 20, as curvas do ácido e da água foram calculadas pelas Equações (28) e (31). Entretanto, uma vantagem do modelo de primeira ordem é que esse conta com um conjunto de equações integradas já encontradas na literatura (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012; FOGLER, 2016), em contrapartida ao método de integração utilizado no modelo anterior.

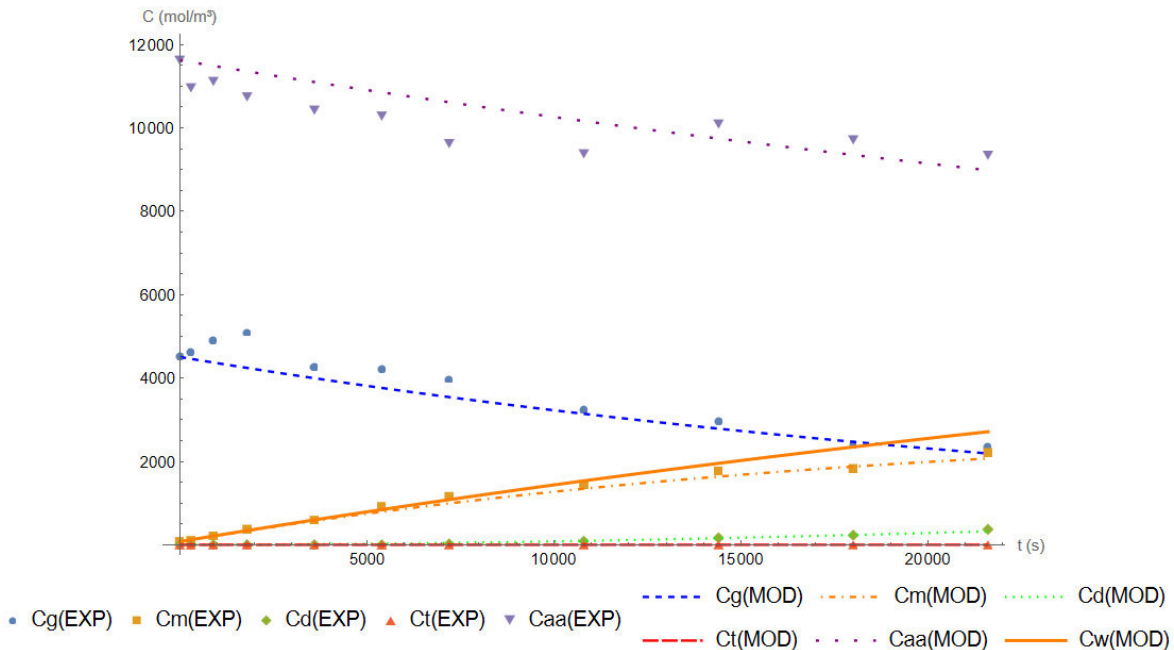
Figura 24 - Ajuste do modelo 10 para o experimento B80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s).

Fonte: Autor.

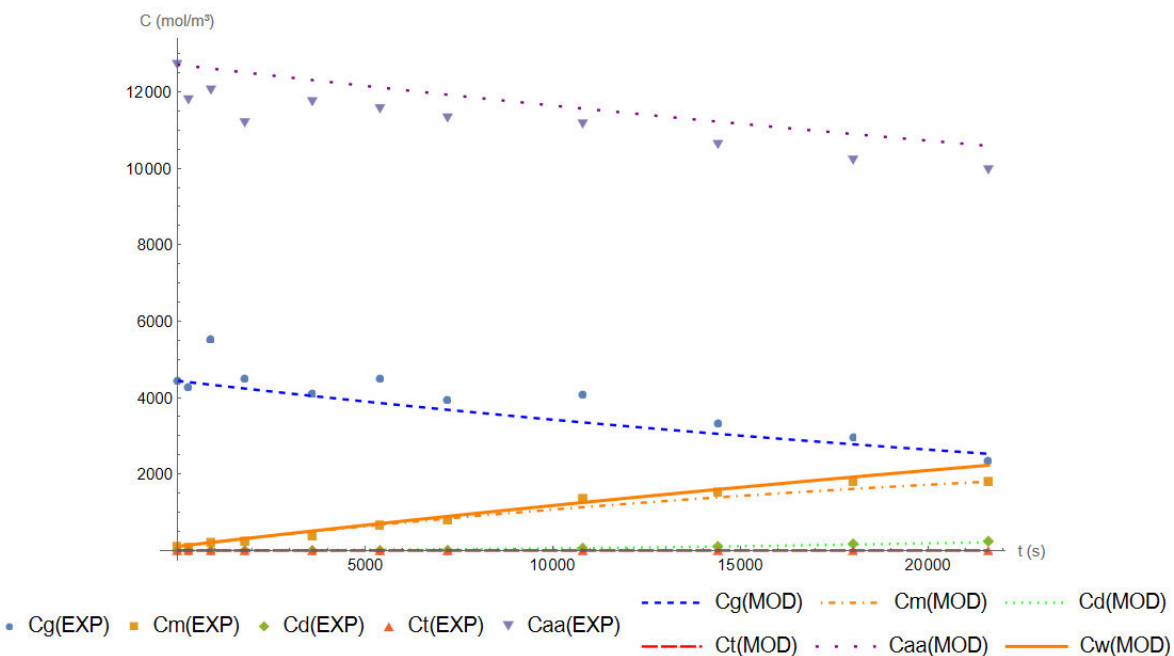
Figura 25 - Ajuste do modelo 10 para o experimento B90.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s).

Fonte: Autor.

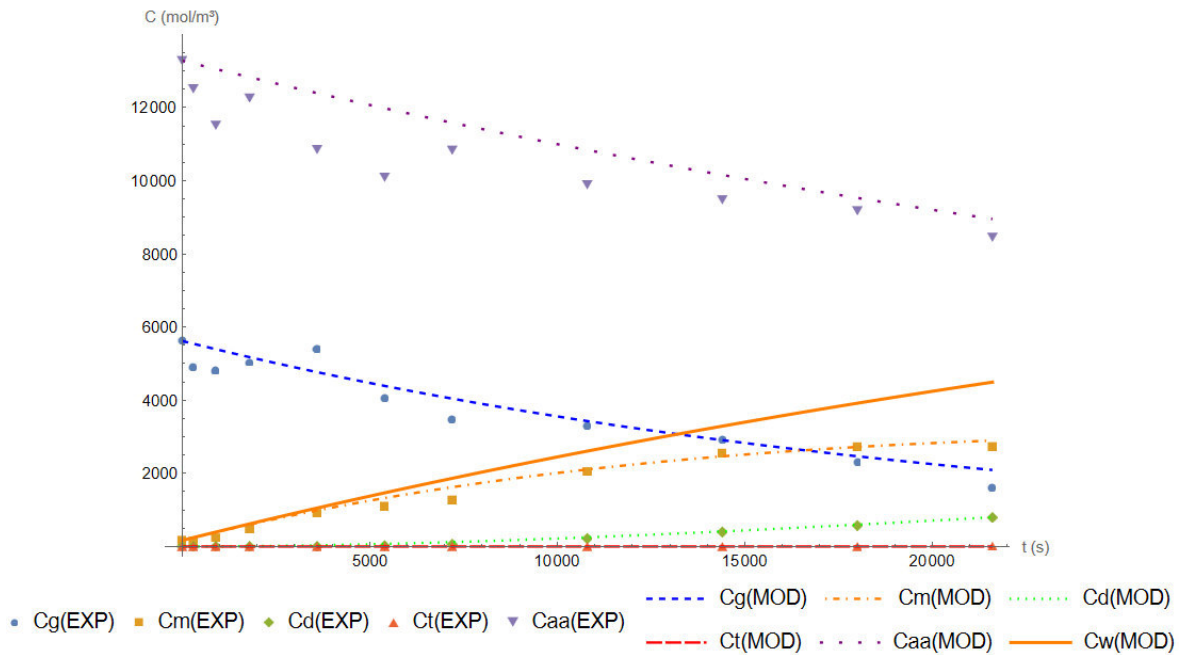
Figura 26 - Ajuste do modelo 10 para o experimento T85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPA-2.

Fonte: Autor.

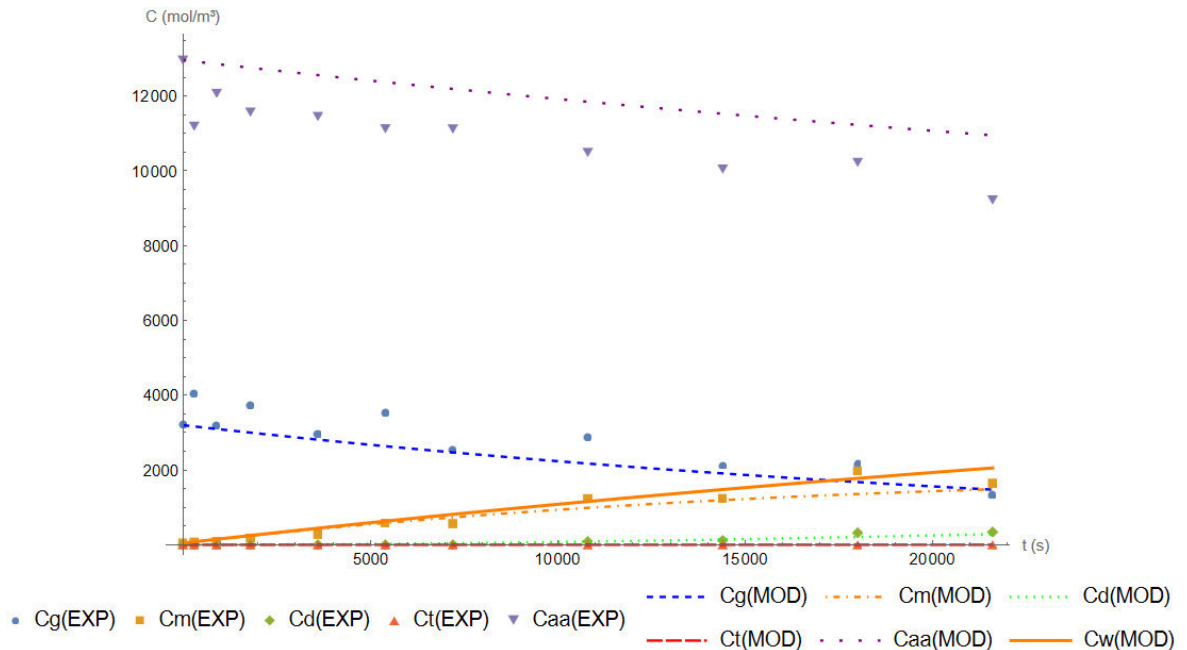
Figura 27 - Ajuste do modelo 10 para o experimento T95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90°C , 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPPTA-2.

Fonte: Autor.

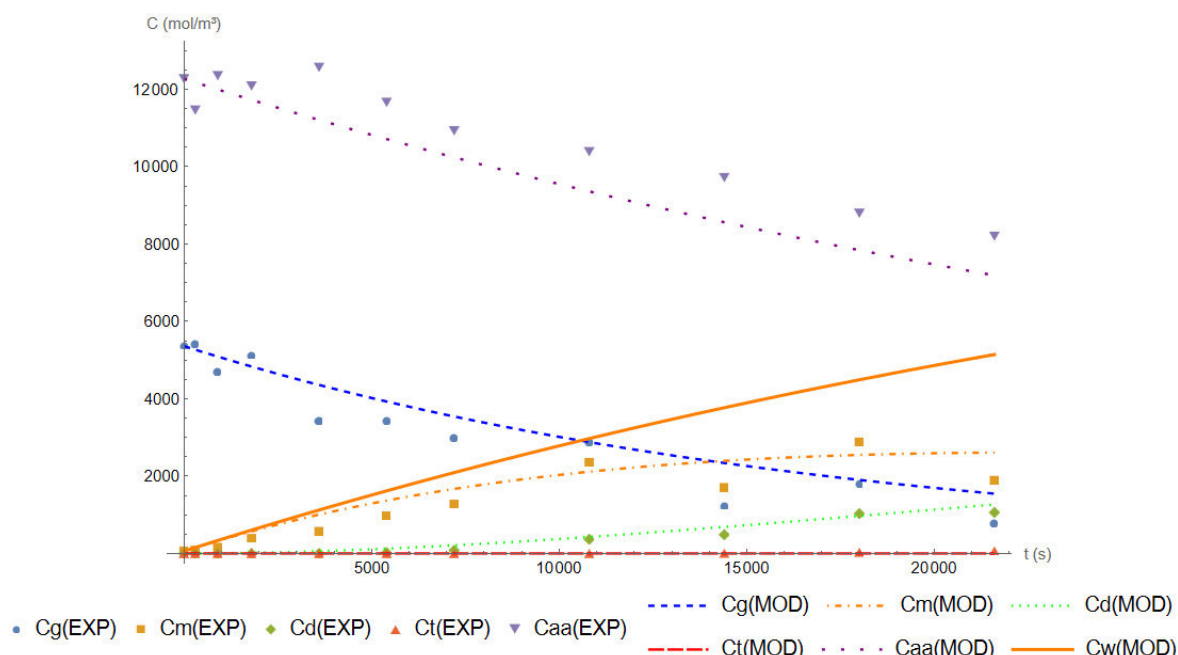
Figura 28 - Ajuste do modelo 10 para o experimento T81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80°C , 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPPTA-2.

Fonte: Autor.

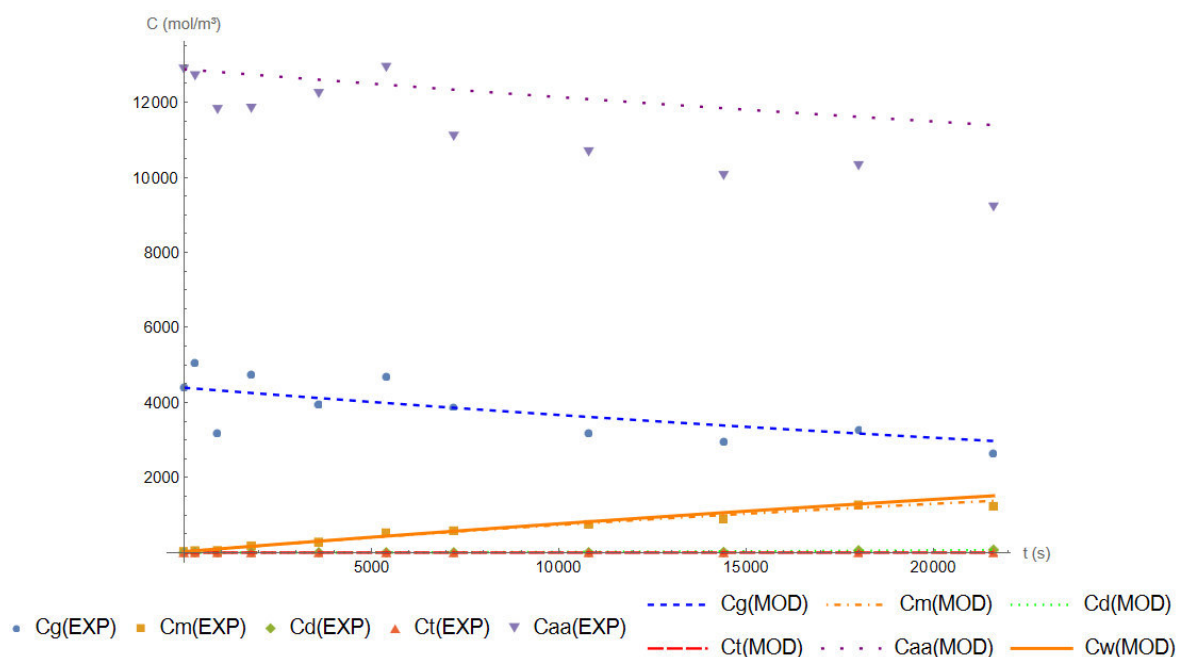
Figura 29 - Ajuste do modelo 10 para o experimento T91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPA-2.

Fonte: Autor.

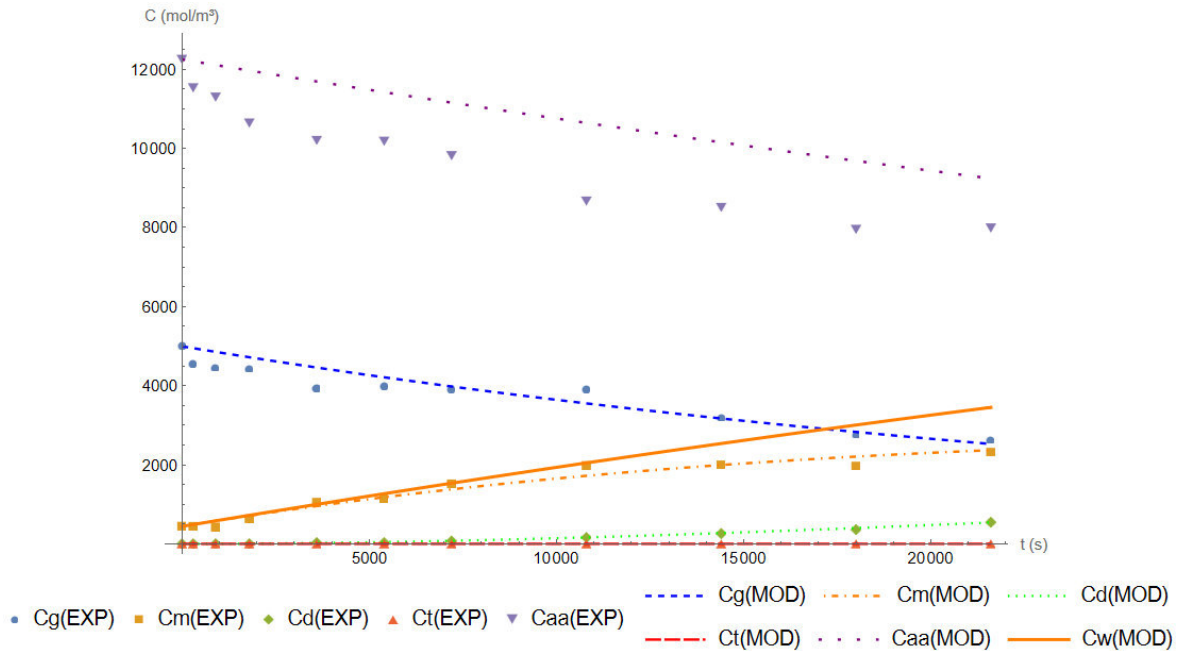
Figura 30 - Ajuste do modelo 10 para o experimento M85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPA-4.

Fonte: Autor.

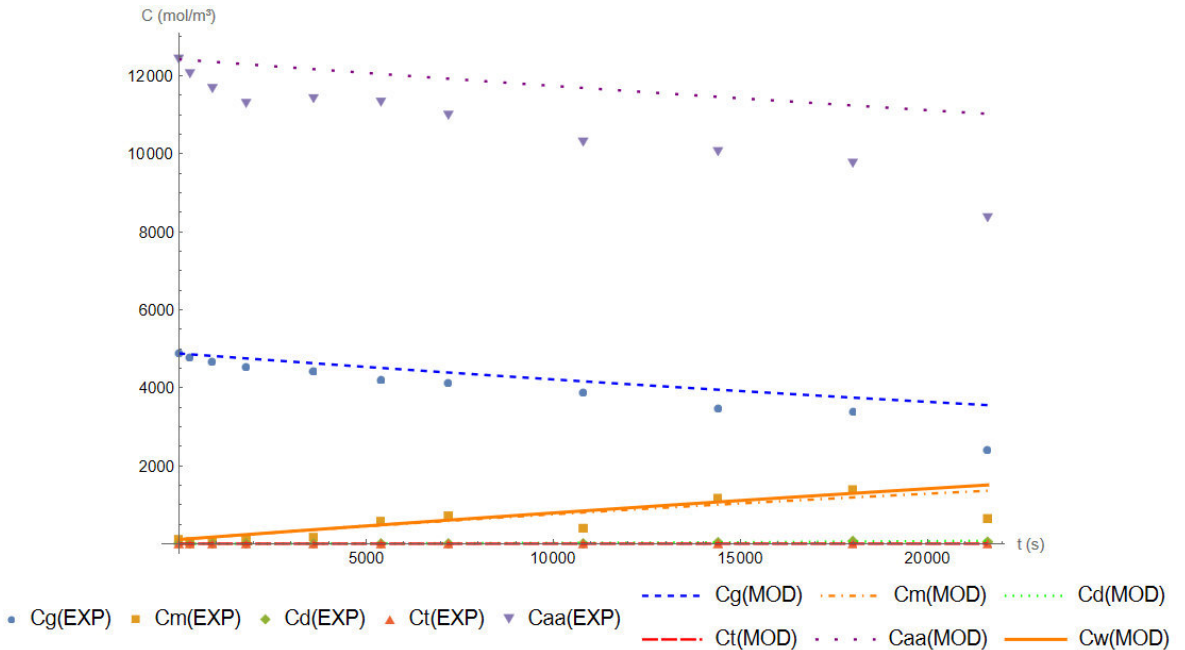
Figura 31 - Ajuste do modelo 10 para o experimento M95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPTA-4.

Fonte: Autor.

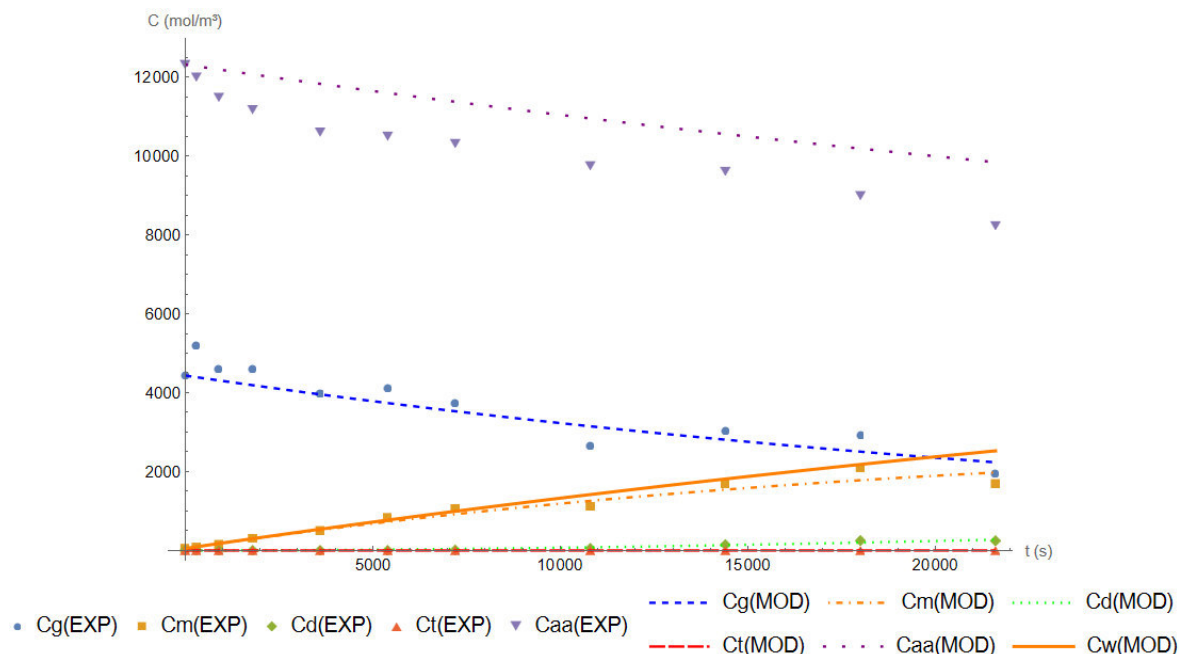
Figura 32 - Ajuste do modelo 10 para o experimento M81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPTA-4.

Fonte: Autor.

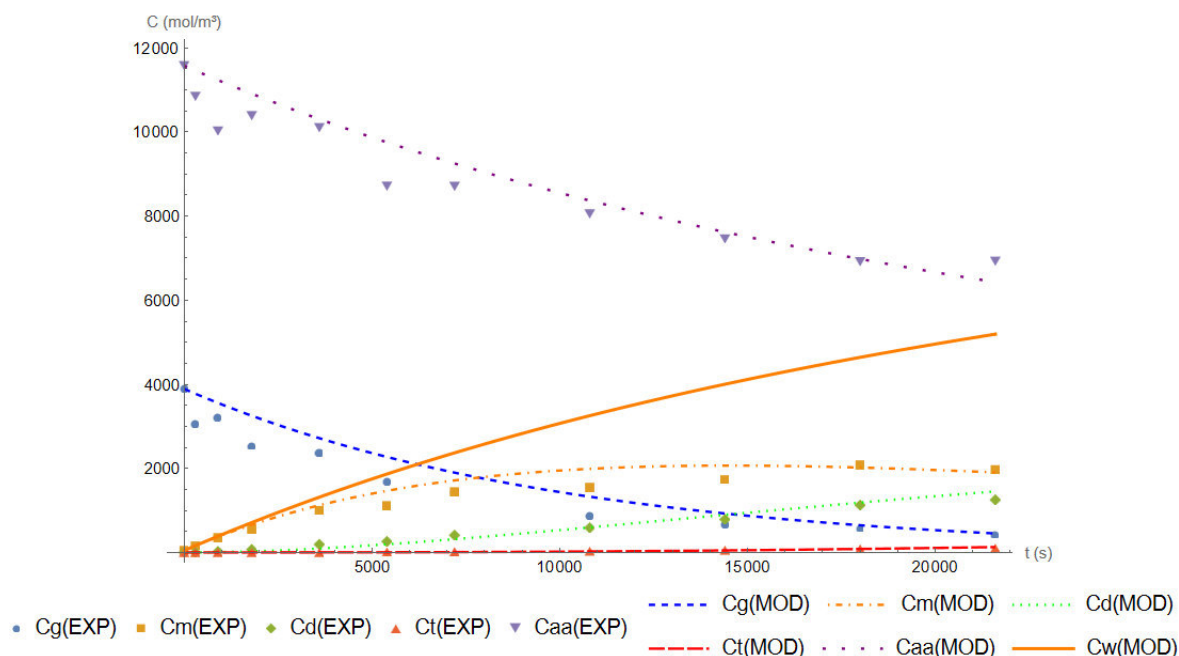
Figura 33 - Ajuste do modelo 10 para o experimento M91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPA-4.

Fonte: Autor.

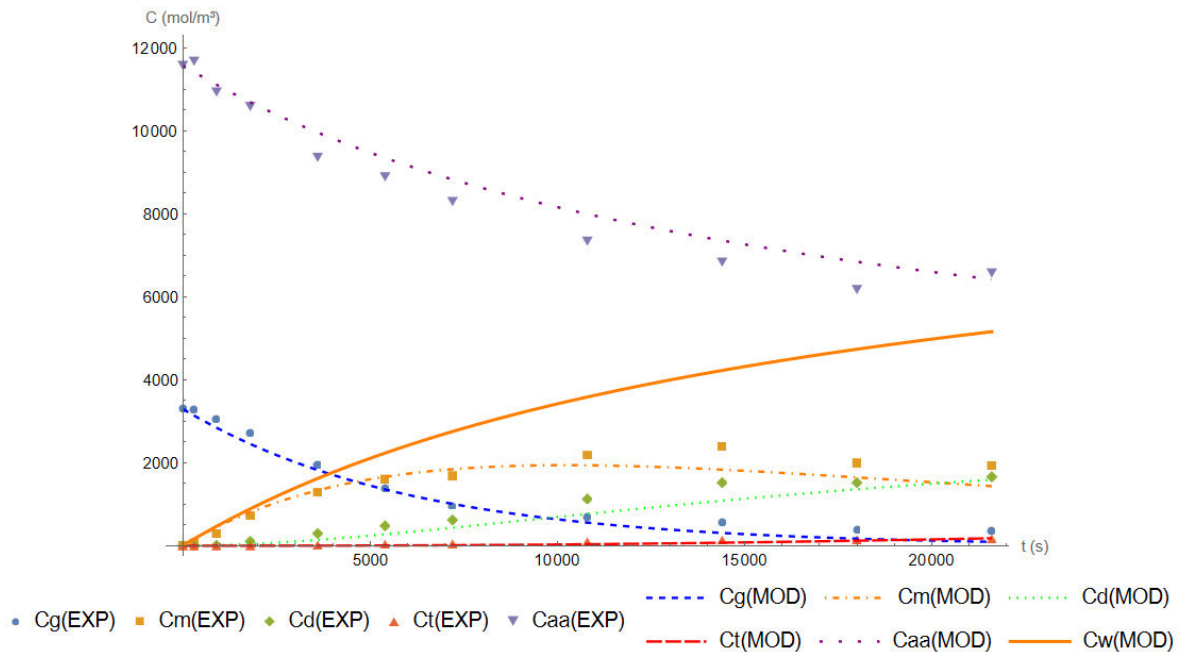
Figura 34 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

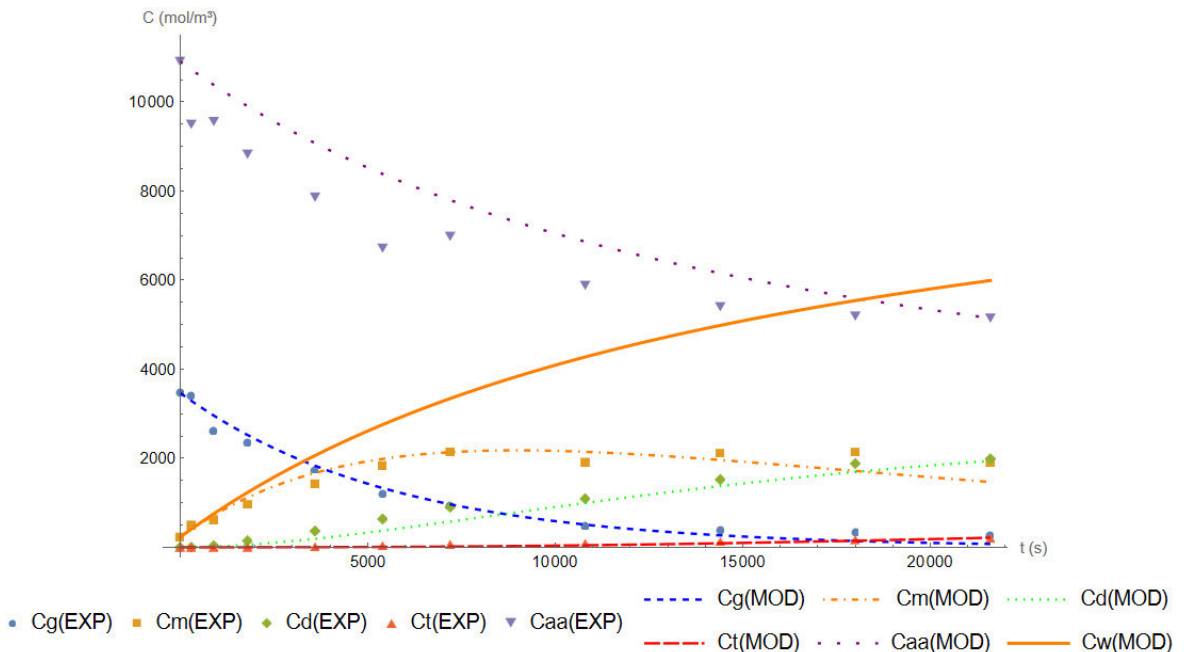
Figura 35 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

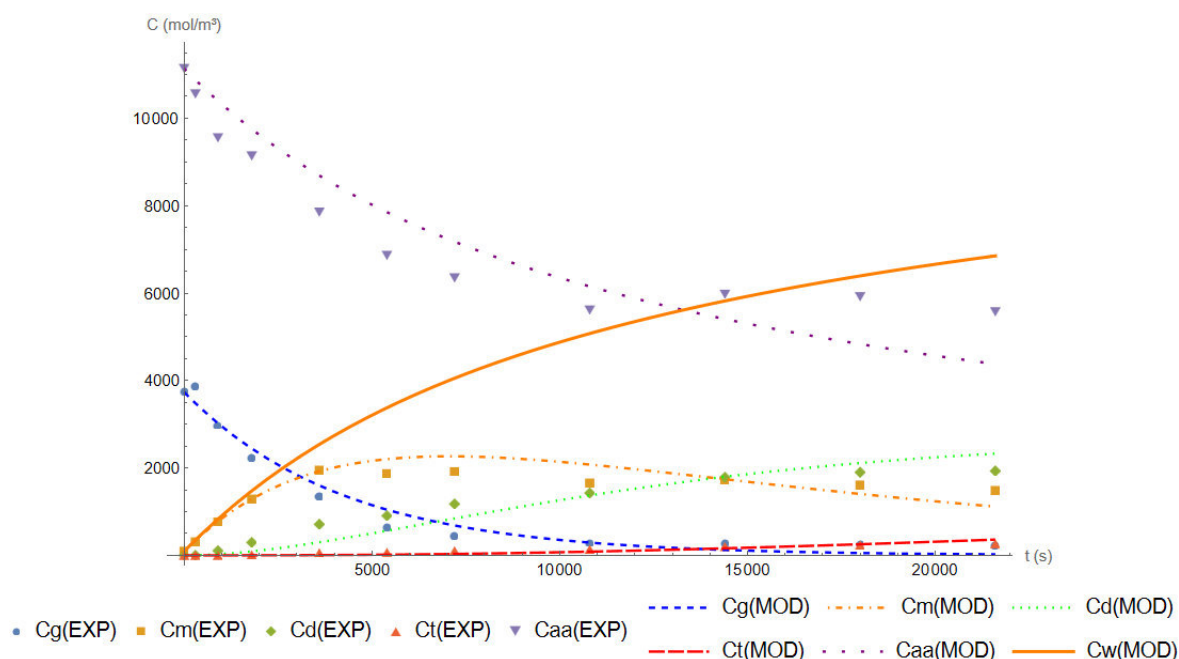
Figura 36 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

Figura 37 - Ajuste do modelo 10 para o experimento A91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L⁻¹ de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

O modelo de primeira ordem irreversível, como os seus predecessores, não ajusta a curva do modelo do ácido acético com a experimental, destacado nas Figuras 24 a 33 e 36. Isso demonstra a conveniência de ter retirado essa substância da comparação dos dados na regressão, por seu alto valor residual afetar nos resultados devido ao deslocamento do ponto inicial com relação ao resto da curva.

Uma comparação mais aprofundada sobre os modelos, com ferramentas estatísticas, foi realizada no item 4.2.

4.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS

Como mencionado no item 4, as Tabelas 11 a 14 equivalem aos *P-values* dos modelos reversíveis, enquanto as Tabelas 15 e 16 são para ambos os modelos irreversíveis. As Tabelas 12, 14 e 16 foram colocadas com o objetivo de demonstrar a influência da variável 'a concentração do ácido acético' nas significâncias dos parâmetros cinéticos.

Tabela 11 – *P-values* para a cinética de segunda ordem reversível (modelo 22).

EXP	k₁	k₂	k₃	k₄	k₅	k₆
B80	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%	0,00%
B90	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%	0,00%
T85	0,00%*	1,05%	63,66%	69,98%	0,00%	0,00%
T95	0,00%*	5,88%	11,50%	24,57%	0,00%	0,00%
T81	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%	0,00%
T91	0,02%	39,44%	16,44%	47,40%	0,00%	0,00%
M85	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%	0,00%
M95	0,00%*	14,58%	8,97%	21,93%	0,00%	0,00%
M81	1,39%	55,87%	85,25%	89,32%	0,00%	0,00%
M91	0,00%*	61,72%	35,23%	54,17%	0,00%	0,00%
A85	0,00%*	95,10%	0,14%	5,38%	47,72%	60,76%
A95	0,00%*	1,51%	0,04%	33,57%	40,55%	59,82%
A81	0,00%*	2,45%	0,00%*	10,73%	17,15%	41,92%
A91	0,00%*	64,23%	0,00%*	0,01%	1,38%	9,03%
A80	0,00%*	0,20%	0,00%*	23,23%	34,70%	43,31%
A90	0,00%*	17,58%	0,00%*	0,40%	6,87%	10,30%
S80	0,00%*	0,53%	0,14%	85,03%	39,17%	75,20%
S90	0,00%*	13,52%	0,00%*	0,13%	11,94%	23,81%

*Os *P-values* equivalentes a 0,00 % são valores extremamente baixos, menores do que 10^{-6} . Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMa; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

A demonstração para a incompatibilidade desse modelo com os experimentos é ressaltada principalmente nos parâmetros pares (reversíveis), com uma porcentagem maior do que o nível de confiança de 95 %, ou seja, 5 %. Para os experimentos B80, B90, T81 e M85, o modelo não convergiu numericamente para uma solução. Os resultados para esses quatro experimentos em específicos podem ser desconsiderados. Há a possibilidade de que como são muitas variáveis, o programa necessita de uma substância a mais para encontrar o resultado da regressão, mesmo que seja incompatível com o experimento.

Tabela 12 – *P-values* para a cinética de segunda ordem reversível (modelo 22) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	k₁	k₂	k₃	k₄	k₅	k₆
B80	0,31%	32,12%	62,87%	94,32%	0,00%	0,00%
B90	0,00%*	76,94%	35,59%	54,19%	0,00%	0,00%
T85	0,00%*	10,14%	62,03%	73,85%	0,00%	0,00%
T95	0,00%*	52,74%	15,26%	99,76%	0,00%	0,00%
T81	1,69%	20,35%	52,44%	77,30%	0,00%	0,00%
T91	0,01%	32,74%	22,27%	31,72%	0,00%	0,00%
M85	0,70%	88,30%	80,79%	86,03%	0,00%	0,00%
M95	0,03%	28,48%	22,21%	88,66%	0,00%	0,00%
M81	4,73%	65,30%	73,56%	90,69%	0,00%	0,00%
M91	0,02%	93,23%	38,94%	84,69%	0,00%	0,00%
A85	0,00%*	64,96%	0,05%	1,99%	46,08%	56,61%
A95	0,00%*	0,39%	0,00%*	10,87%	34,64%	46,42%
A81	0,00%*	8,89%	0,00%*	2,08%	27,14%	37,28%
A91	0,00%*	12,96%	0,00%*	0,00%*	3,50%	9,04%
A80	0,00%*	15,76%	0,02%	16,93%	55,35%	56,96%
A90	0,00%*	56,72%	0,00%*	1,49%	32,74%	35,25%
S80	0,00%*	6,78%	0,87%	87,75%	58,05%	81,53%
S90	0,00%*	4,69%	0,00%*	0,45%	24,27%	38,37%

*Os *P-value* equivalentes a 0,00 % são valores extremamente baixos, menores do que 10^{-6} , Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Igualmente ao ocorrido na Tabela 11, a Tabela 12 apresenta a mesma incompatibilidade do modelo com os experimentos, principalmente nos parâmetros pares (k_2 , k_4 e k_6), como também no parâmetro k_5 . O único ressalvo de alteração significativa nos *P-values* quando comparados com o modelo de segunda ordem reversível sem a inclusão da concentração do reagente ácido acético na regressão são para os quatro experimentos: B80, B90, T81 e M85, os quais o valor para o ponto máximo foi encontrado pela regressão.

Tabela 13 – *P-values* para a cinética de primeira ordem reversível (modelo 11).

EXP	k₁	k₂	k₃	k₄	k₅	k₆
B80	0,05%	81,50%	63,46%	51,82%	0,00%	0,00%
B90	0,00%*	26,99%	22,45%	26,90%	0,00%	0,00%
T85	0,00%*	11,26%	45,70%	28,65%	0,00%	0,00%
T95	0,00%*	28,98%	4,44%	48,33%	0,00%	0,00%
T81	0,18%	1,97%	50,32%	35,53%	0,00%	0,00%
T91	0,00%*	91,56%	8,79%	76,52%	0,00%	0,00%
M85	0,02%	91,10%	73,58%	53,34%	0,00%	0,00%
M95	0,00%*	3,49%	2,30%	26,37%	0,00%	0,00%
M81	0,84%	52,53%	72,32%	77,19%	0,00%	0,00%
M91	0,00%*	92,97%	26,72%	60,53%	0,00%	0,00%
A85	0,00%*	15,23%	0,39%	3,67%	0,05%	81,50%
A95	0,00%*	2,58%	0,01%	2,44%	0,00%*	26,99%
A81	0,00%*	20,76%	0,00%*	0,02%	0,00%*	11,26%
A91	0,00%*	0,76%	0,00%*	0,00%*	0,00%*	28,98%
A80	0,00%*	1,11%	0,00%*	1,33%	89,24%	89,26%
A90	0,00%*	63,55%	0,00%*	0,00%*	52,75%	52,81%
S80	0,00%*	0,78%	0,04%	6,13%	80,04%	81,19%
S90	0,00%*	0,15%	0,00%*	0,00%*	23,55%	29,65%

*Os *P-values* equivalentes a 0,00 % são valores extremamente baixos, menores do que 10^{-6} . Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

A Tabela 13 também denota a incompatibilidade de um modelo reversível para os experimentos realizados e igualmente ao da Tabela anterior, essas incoerências são visíveis nos parâmetros pares (k_2 , k_4 e k_6), como também afetam nos valores de formação da triacetina (k_5), por esses valores estarem maiores do que a confiabilidade de 95 %. Entretanto, o centro desse aumento de valores recaiu no parâmetro k_3 para todos os experimentos os quais não possuem formação de triacetina, demonstrando uma possibilidade de que o último parâmetro é o mais afetado pelo super ajuste do modelo de primeira ordem reversível.

Tabela 14 – *P-values* para a cinética de primeira ordem reversível (modelo 11) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	k₁	k₂	k₃	k₄	k₅	k₆
B80	0,01%	29,14%	58,03%	76,28%	0,00%	0,00%
B90	0,00%*	68,51%	27,29%	66,77%	0,00%	0,00%
T85	0,00%*	33,15%	42,53%	54,23%	0,00%	0,00%
T95	0,00%*	72,21%	10,07%	65,19%	0,00%	0,00%
T81	0,24%	13,27%	48,93%	81,59%	0,00%	0,00%
T91	0,00%*	79,70%	11,74%	41,55%	0,00%	0,00%
M85	0,12%	96,04%	71,61%	73,41%	0,00%	0,00%
M95	0,00%*	10,39%	14,28%	74,08%	0,00%	0,00%
M81	0,96%	59,28%	69,39%	89,73%	0,00%	0,00%
M91	0,00%*	69,07%	32,47%	98,50%	0,00%	0,00%
A85	0,00%*	4,62%	0,29%	2,29%	61,46%	67,72%
A95	0,00%*	0,68%	0,00%*	0,47%	63,91%	67,15%
A81	0,00%*	33,49%	0,00%*	0,05%	64,26%	66,50%
A91	0,00%*	0,02%	0,00%*	0,00%*	17,05%	21,26%
A80	0,00%*	62,77%	0,01%	2,26%	88,15%	88,34%
A90	0,00%*	8,19%	0,00%*	0,21%	94,16%	94,17%
S80	0,00%*	19,73%	0,39%	21,36%	71,05%	77,36%
S90	0,00%*	0,07%	0,00%*	0,04%	31,14%	40,67%

*Os *P-values* equivalentes a 0,00 % são valores extremamente baixos, menores do que 10^{-6} . Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Tabela 15 – *P-values* para as cinéticas de primeira e segunda ordens irreversíveis (modelos 10 e 20).

EXP	Segunda ordem irreversível			Primeira ordem irreversível		
	k_1	k_3	k_5	k_1	k_3	k_5
B80	0,00%*	25,00%	0,00%	0,00%*	0,52%	0,00%
B90	0,00%*	1,44%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
T85	0,00%*	8,45%	0,00%	0,00%*	0,01%	0,00%
T95	0,00%*	0,06%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
T81	0,00%*	15,06%	0,00%	0,00%*	0,10%	0,00%
T91	0,00%*	0,23%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
M85	0,00%*	36,10%	0,00%	0,00%*	2,51%	0,00%
M95	0,00%*	0,01%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
M81	0,15%	41,21%	0,00%	0,00%*	4,68%	0,00%
M91	0,00%*	1,83%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
A85	0,00%*	0,00%*	5,32%	0,00%*	0,00%*	0,15%
A95	0,00%*	0,00%*	4,47%	0,00%*	0,00%*	0,02%
A81	0,00%*	0,00%*	0,21%	0,00%*	0,00%*	0,00%*
A91	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%*	0,00%*
A80	0,00%*	0,00%*	3,60%	0,00%*	0,00%*	0,00%*
A90	0,00%*	0,00%*	0,03%	0,00%*	0,00%*	0,00%*
S80	0,00%*	0,00%*	6,31%	0,00%*	0,00%*	0,03%
S90	0,00%*	0,00%*	0,14%	0,00%*	0,00%*	0,00%*

*Os *P-value* equivalentes a 0,00 % são valores extremamente baixos, menores do que 10^{-6} . Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ e s^{-1} , respectivamente); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor.

Comparando as Tabelas 11 e 13, com a Tabela 15, a qual mostra os valores para os parâmetros cinéticos dos modelos irreversíveis, há uma diminuição nos valores dos *P-values*, principalmente para o k_5 . Uma possibilidade mencionada anteriormente seria que os valores da reversibilidade difundem, ou aumentam a chance de super ajuste, e afetam as substâncias com concentrações menores, como no caso da triacetina.

Tabela 16 – *P-values* para as cinéticas de primeira e segunda ordens irreversíveis (modelos 10 e 20) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	Segunda ordem irreversível			Primeira ordem irreversível		
	k_1	k_3	k_5	k_1	k_3	k_5
B80	0,00%*	22,59%	0,00%	0,00%*	0,47%	0,00%
B90	0,00%*	1,88%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
T85	0,00%*	7,77%	0,00%	0,00%*	0,01%	0,00%
T95	0,00%*	0,19%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
T81	0,00%*	15,59%	0,00%	0,00%*	0,09%	0,00%
T91	0,00%*	0,50%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
M85	0,00%*	39,57%	0,00%	0,00%*	3,35%	0,00%
M95	0,00%*	1,01%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
M81	0,21%	39,35%	0,00%	0,00%*	3,83%	0,00%
M91	0,00%*	3,98%	0,00%	0,00%*	0,00%*	0,00%
A85	0,00%*	0,00%*	4,54%	0,00%*	0,00%*	0,18%
A95	0,00%*	0,00%*	2,62%	0,00%*	0,00%*	0,00%*
A81	0,00%*	0,00%*	0,69%	0,00%*	0,00%*	0,01%
A91	0,00%*	0,00%*	0,01%	0,00%*	0,00%*	0,00%*
A80	0,00%*	0,00%*	8,25%	0,00%*	0,00%*	0,06%
A90	0,00%*	0,00%*	1,05%	0,00%*	0,00%*	0,01%
S80	0,00%*	0,00%*	12,93%	0,00%*	0,00%*	0,33%
S90	0,00%*	0,00%*	0,74%	0,00%*	0,00%*	0,00%*

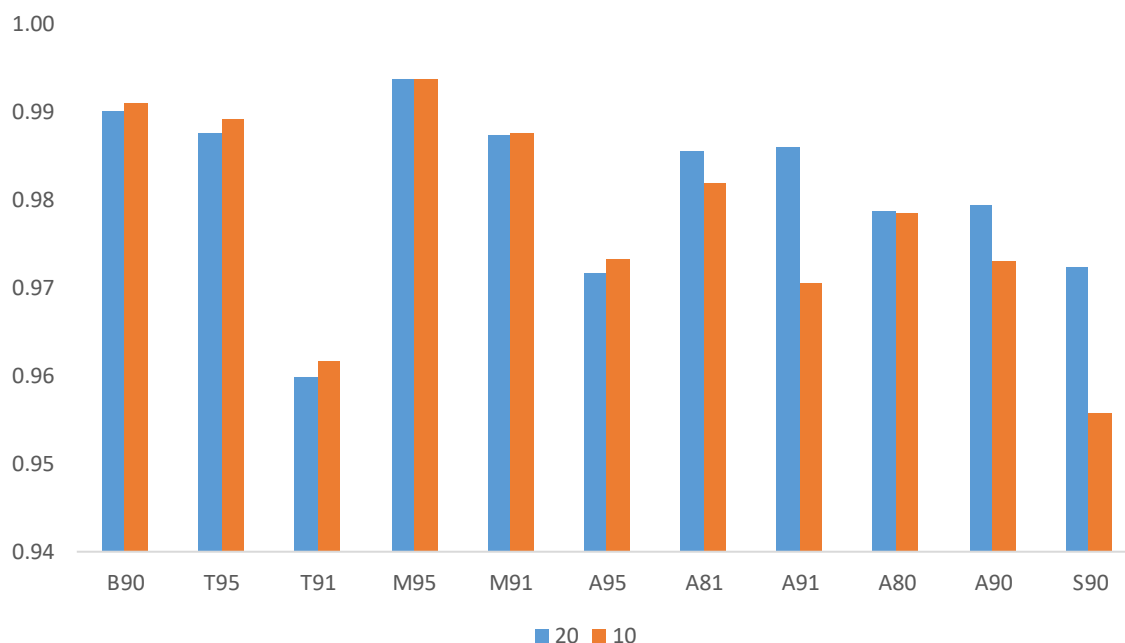
*Os *P-value* equivalentes a 0,00 % são valores extremamente baixos, menores do que 10^{-6} . Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ e s^{-1} , respectivamente); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

As Tabelas 12, 14 e 16 foram propostas com a intenção de averiguar o efeito da concentração do reagente ácido acético na regressão nos parâmetros cinéticos, pois o ponto inicial da curva dessa substância possui uma distância considerável com relação ao restante da curva. Entretanto, quando se compara as Tabelas 11, 13 e 15 com suas contrapartes 12, 14 e 16, a diferença entre os resultados é ínfima, com uma alteração do *P-value* somente para o experimento A80, o qual seu modelo de segunda ordem irreversível seria desconsiderado pelo *P-value* ser maior do que a confiabilidade de 95 % do k_5 , e isso não ocorre com o resultado sem a substância.

Portanto, a Figura 38 demonstra uma aproximação estatística com relação aos dois modelos cinéticos 20 e 10:

Figura 38 - Comparação entre os R^2 ajustados para cada modelo.



Em que: A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; 80 e 90 são as temperaturas em °C; 20 e 10 são respectivamente: segunda e primeira ordem irreversíveis.

Fonte: Autor.

A Figura 38 demonstra uma comparação entre os R^2_{aj} para os modelos irreversíveis. Em geral, os melhores ajustes das curvas (destacando-se que nessas comparações entram somente as substâncias como glicerol, monoacetina, diacetina e triacetina, sendo a última exclusivamente para Amberlyst e PSEGDMA) são relacionados ao modelo de primeira ordem irreversível (10). Para os experimentos B90, T95, T91, M91 e A95, a diferença entre os modelos é ínfima (0,000935, 0,001601, 0,001906, 0,000227 e 0,001585, respectivamente), com uma inclinação para o modelo mais simples (10). Para o restante, o modelo de segunda ordem prevalece com diferenças de 0,000181, 0,003494, 0,015356, 0,000293, 0,006558 e 0,016544 para M95, A81, A91, A80, A90 e S90, respectivamente.

A Tabela a seguir demonstra detalhadamente a diferença entre os mínimos quadrados ajustados dos dois modelos irreversíveis:

Tabela 17 – R^2_{adj} para os modelos de primeira e segunda ordem irreversíveis.

EXP	Modelo 10	Modelo 20
B80	0,984814	*
B90	0,991123	0,990188
T85	0,985400	*
T95	0,989303	0,987702
T81	0,963823	*
T91	0,961748	0,959842
M85	0,981228	*
M95	0,993746	0,993927
M81	0,972792	*
M91	0,987589	0,987362
A85	0,962284	*
A95	0,973274	0,971689
A81	0,982063	0,985557
A91	0,970630	0,985986
A80	0,978544	0,978837
A90	0,973000	0,979558
S80	0,968028	*
S90	0,955828	0,972372

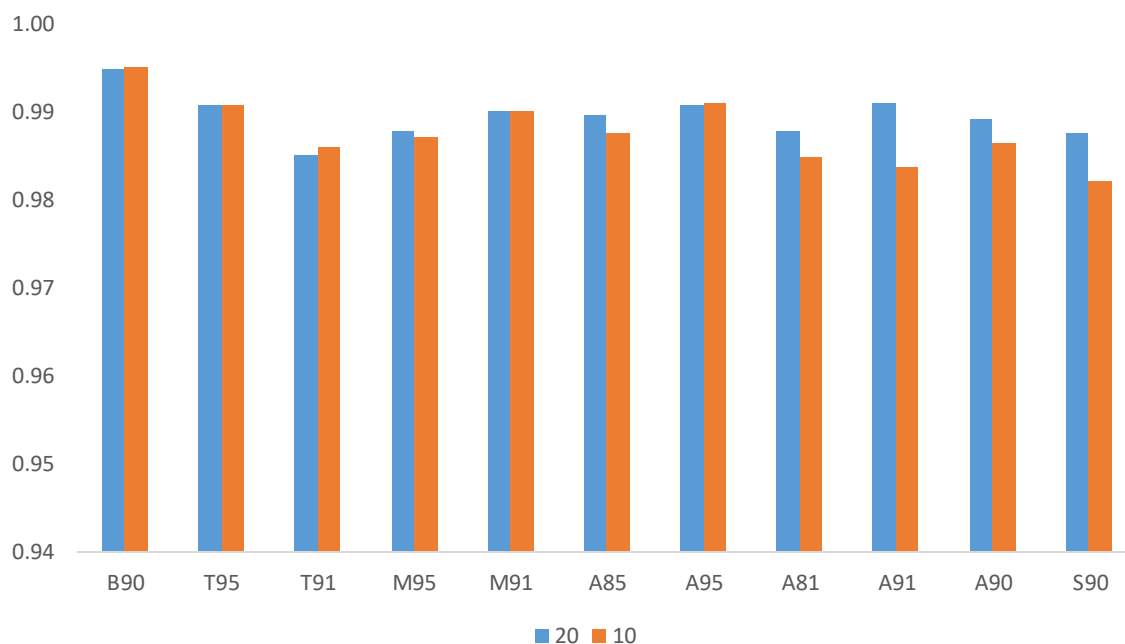
*Os modelos foram rejeitados pela significância dos parâmetros cinéticos, portanto foram omitidos os resultados dos R^2_{adj} . Em que (EXP) é os dados experimentais; A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Os ajustes dos experimentos encontram-se na faixa entre 0,95 até 0,99, levando em consideração que tanto o ácido acético quanto a água não estão presentes no cálculo da média entre os mínimos quadrados ajustados. Os ajustes do modelo de segunda ordem irreversível para os experimentos B80, T85, T81, M85, M81, A85 e S80 foram omitidos por seus parâmetros cinéticos terem sido rejeitados pelo teste de significância. Vale-se notar que todos os experimentos mencionados anteriormente possuem em comum a temperatura de 80 °C, sendo uma possível possibilidade que o consumo de ácido acético é insuficiente para considerar sua influência na reação (reagente em excesso) em dada temperatura.

Com a consideração do ácido acético no equacionamento, os ajustes de R^2_{aj} foram:

Figura 39 - Comparação entre os R^2 ajustados com ácido acético para cada modelo.



Em que: A é Amberlyst 36; S é PSEGDMa; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C; 20 e 10 são respectivamente: segunda e primeira ordem irreversíveis.

Fonte: Autor.

A Figura 39 demonstra uma comparação entre os R^2_{aj} para os modelos irreversíveis com o acréscimo do ácido acético na regressão. Em geral, os melhores ajustes das curvas (destacando-se que não entra a água nem a triacetina para o branco e a duas variações da resina PSTMPTA) são relacionados ao modelo de primeira ordem irreversível (10). Os experimentos B90, T91 e A95, a diferença entre os modelos é ínfima (0,000012, 0,000806 e 0,000273, respectivamente), com uma inclinação para o modelo mais simples (10). O modelo de segunda ordem prevalece com diferenças de 0,000046, 0,000655, 0,000028, 0,002125, 0,002971, 0,007413, 0,002923 e 0,005574 para T95, M95, M91, A85, A81, A91, A90 e S90, respectivamente. Alguns experimentos que antes davam prioridade ao modelo 10, passaram para o modelo 20 com pouca diferença entre os dois (T95 e M91).

A Tabela 18 a seguir demonstra detalhadamente a diferença entre os mínimos quadrados ajustados dos dois modelos irreversíveis considerando o ácido acético no cálculo:

Tabela 18 – R^2_{adj} para os modelos de primeira e segunda ordem irreversíveis com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	Modelo 10	Modelo 20
B80	0,992152	*
B90	0,995124	0,995112
T85	0,993480	*
T95	0,990799	0,990845
T81	0,982716	*
T91	0,986120	0,985314
M85	0,987616	*
M95	0,987260	0,987915
M81	0,983578	*
M91	0,990233	0,990261
A85	0,987666	0,989791
A95	0,991090	0,990817
A81	0,985011	0,987982
A91	0,983771	0,991184
A80	0,992684	*
A90	0,986478	0,989401
S80	0,986385	*
S90	0,982234	0,987808

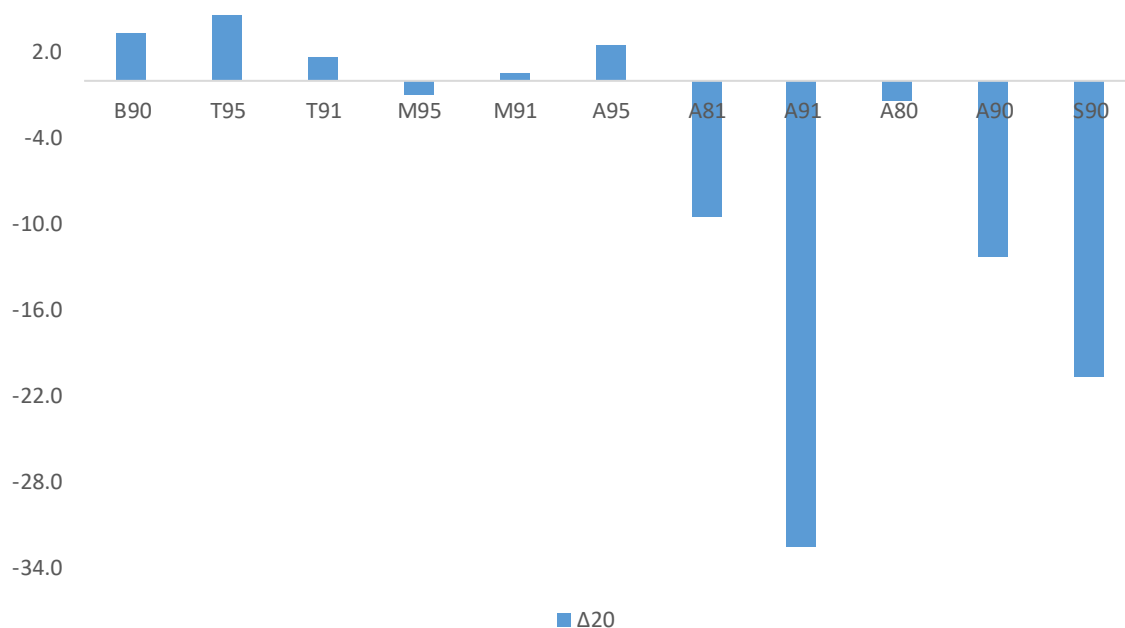
*Os modelos foram rejeitados pela significância dos parâmetros cinéticos, portanto foram omitidos os resultados dos R^2_{adj} . Em que (EXP) é os dados experimentais; A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C. Fonte:

Autor.

Os ajustes dos experimentos encontram-se na faixa entre 0,98 até 0,99, levando em consideração que somente a água não está presente no cálculo da média entre os mínimos quadrados ajustados. Os ajustes do modelo de segunda ordem irreversível para os experimentos B80, T85, T81, M85, M81, A80 e S80 foram omitidos por seus parâmetros cinéticos terem sido rejeitados pelo teste de significância. Similarmente à regressão sem a concentração do ácido acético, os experimentos anteriores estão na faixa de 80 °C, corroborando a teoria do consumo do reagente ácido acético.

A Figura 40 demonstra a diferença entre os AICc dos modelos irreversíveis, de acordo com o cálculo da Equação (12).

Figura 40 - Comparação entre os AICc para cada modelo.



Em que: A é Amberlyst 36; S é PSEGDMa; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$. $\Delta 20$ é a diferença entre o modelo de segunda e o de primeira ordem irreversíveis.

Fonte: Autor.

Para a Figura 40, os 7 experimentos: B90, T95, T91, M95, M91, A95 e A80 encontram-se na faixa de um ΔAIC_c de ± 7 , o que consta que ambas as ordens dos modelos cinéticos podem ser aplicadas para o ajuste com os dados experimentais, com preferência para o modelo menos complexo (de primeira ordem). Os experimentos A91 e S90 estão abaixo dos -20, demonstrando que somente para esses dois é válido o ajuste para segunda ordem irreversível. Para A81 e A90, é impossível determinar o melhor ajuste entre os modelos.

A Tabela 19 representa os valores de AIC_c .

Tabela 19 – AIC_c para os modelos de primeira e segunda ordem irreversíveis.

EXP	Modelo 10	Modelo 20
B80	432,84	*
B90	422,10	425,40
T85	431,02	*
T95	442,89	447,49
T81	452,68	*
T91	482,67	484,27
M85	418,24	*
M95	417,41	416,44
M81	434,18	*
M91	425,63	426,23
A85	571,34	*
A95	572,49	575,02
A81	559,30	549,77
A91	585,14	552,58
A80	566,82	566,22
A90	577,63	565,39
S80	599,25	*
S90	602,25	581,60

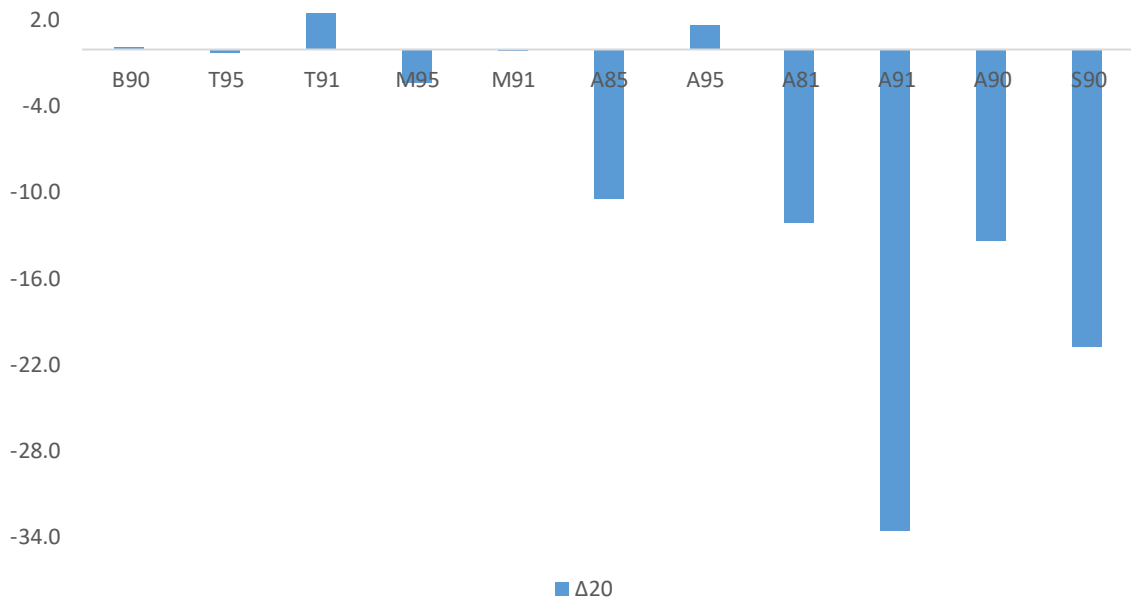
*Os modelos foram rejeitados pela significância dos parâmetros cinéticos, portanto foram omitidos os resultados dos AIC_c. Em que (EXP) é os dados experimentais; A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Os valores de AIC_c omitidos para os experimentos B80, T85, T81, M85, M81, A85 e S80 para o modelo 20 foram rejeitados pelo teste de significância no parâmetro k_3 para os 5 primeiros experimentos e k_5 para os dois últimos. Ao acrescentar esses 7 experimentos omitidos na Figura 40, o modelo de primeira ordem irreversível obteve um bom ajuste para 14 dos 18 experimentos. Enquanto, para o modelo de segunda ordem irreversível, houve somente um bom ajuste para 2 experimentos. E 2 experimentos obtiveram resultado não conclusivo.

A Figura 41 demonstra a diferença entre os AIC_c dos modelos irreversíveis com o ácido acético, de acordo com o cálculo da Equação (12).

Figura 41 - Comparação entre os AICc para cada modelo com a concentração do reagente ácido acético na regressão.



Em que: A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$. $\Delta 20$ é a diferença entre o modelo de segunda e o de primeira ordem irreversíveis.

Fonte: Autor.

Para a Figura 41, os experimentos B90, T95, T91, M95, M91 e A95, como estão na faixa do ± 7 , possuem ajuste excelente para ambos os modelos cinéticos. Para A91 e S90, só poderá ser considerado o modelo cinético de segunda ordem irreversível e para A85, A81 e A90, o resultado é inconclusivo.

Ao comparar a figura anterior com a Figura 40, houve a exclusão do experimento A80 pelo teste de significância e a inclusão do A85 pelo mesmo teste estatístico. Como também houve 3 experimentos (A85, A81 e A90) com resultados não conclusivos ao invés de somente dois (A81 e A90).

Tabela 20 – AIC_c para os modelos de primeira e segunda ordem irreversíveis com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	Modelo 10	Modelo 20
B80	611,58	*
B90	597,57	597,69
T85	607,77	*
T95	638,90	638,68
T81	647,02	*
T91	660,36	662,85
M85	617,24	*
M95	642,49	640,17
M81	628,43	*
M91	622,31	622,18
A85	743,24	732,84
A95	735,77	737,43
A81	756,80	744,65
A91	766,30	732,73
A80	740,80	*
A90	768,50	755,10
S80	779,29	*
S90	787,06	766,35

*Os modelos foram rejeitados pela significância dos parâmetros cinéticos, portanto foram omitidos os resultados dos AIC_c. Em que (EXP) é os dados experimentais; A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Os valores de AIC_c omitidos para os experimentos B80, T85, T81, M85, M81, A80 e S80 para o modelo 20 foram rejeitados pelo teste de significância no parâmetro k_3 para os 5 primeiros experimentos e k_5 para os dois últimos. Ao acrescentar esses 7 experimentos omitidos na Figura 41, o modelo de primeira ordem irreversível obteve um bom ajuste para 13 dos 18 experimentos. Enquanto, para o modelo de segunda ordem irreversível, houve somente um bom ajuste para 2 experimentos. E 3 experimentos obtiveram resultado não conclusivo.

5 CONCLUSÃO

Entre os quatro modelos cinéticos estudados (segunda ordem reversível, segunda ordem irreversível, primeira ordem reversível e primeira ordem irreversível), somente os dois modelos irreversíveis (modelos 20 e 10) não foram rejeitados pelo teste de significância dos parâmetros cinéticos. Esse resultado demonstra que a reversibilidade é um fator que não possui peso no equacionamento, podendo ser descartada para futuros modelos que se baseiam nas condições experimentais deste trabalho.

Para todos os 18 experimentos, modelo de primeira ordem irreversível sem o ácido acético se ajustou para 14 experimentos e, com o reagente, 13 experimentos. Com a ressalva de que 7 dos experimentos mencionados dentre esses dois valores obtiveram os modelos de segunda ordem rejeitados pelo teste de significância sem o reagente (B80, T85, T81, M85, M81, A85 e S80) e com o mesmo (B80, T85, T81, M85, M81, A80 e S80). O acréscimo da substância alterou significativamente o resultado para 2 experimentos (A85 e A80), tanto no teste de significância quanto para a não conclusão do resultado para o A85 com o acréscimo dessa concentração.

Ao verificar a influência da concentração do reagente nos ajustes de curvas, há ainda a possibilidade de se retirar essa concentração da regressão sem alterações significativas ou incoerências nos resultados dos parâmetros cinéticos, com exceção dos experimentos M85 e M81.

Para as resinas, o branco e as duas variantes de PSTMPTA possuem baixo consumo de ácido acético e nenhuma formação de triacetina, o que pode ter contribuído para melhor ajuste ao modelo de primeira ordem. Por outro lado, PSEGDMMA e Amberlyst 36 que apresentaram cinéticas similares e formação de triacetina, ou obtiveram resultados não conclusivos ou, principalmente a 90 °C, colaborou para uma tendência ao modelo de segunda ordem irreversível.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesse trabalho não foi verificado o comportamento da água durante o processo de reação. Como não há esses dados experimentais, as curvas dos modelos predizem um estilo ideal de comportamento para a substância. Entretanto, por causa das temperaturas de 80 e 90 °C estarem próximas do ponto de ebulição da água, isso pode culminar em uma mudança de fase e por consequência alterar a quantidade de mols em estado líquido, o que também altera o estilo do modelo a ser utilizado. Sugere-se que os dados experimentais de umidade sejam levantados em equipamentos do tipo Karl Fisher.

Caso haja a mudança de fase da água, torna-se necessário verificar se esses novos quatro modelos (de segunda e primeira ordem com e sem reversibilidade) teriam seus resultados alterados e possivelmente a reversibilidade ainda seria desconsiderada. Portanto, com os novos resultados, sugere-se refazer as comparações de AICc e *P-value*, pois, mesmo com a inclusão de uma possível mudança de fase, ela possivelmente não seja necessária ao resultado (ou seja, super ajuste).

Por causa da mudança de reticulante entre as resinas utilizadas nesse trabalho, é imprescindível verificar se a seletividade está relacionada a como os reticulantes se comportam na reação e se esse seria o fator da alteração de ordens nos ajustes cinéticos.

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, 2011.
- ALBUQUERQUE, G. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I.M.G. FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Avaliação reológica e caracterização físico-química do biodiesel de canola e misturas. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. **Anais ...** Brasília: 2006.
- ARCE, P. F.; GUIMARÃES, D. H. P.; AGUIRRE, L. R. Experimental data and prediction of the physical and chemical properties of biodiesel. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 10, p. 1273-1285, 2019.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Elements of Physical Chemistry**. 5th. ed. Great Britain: W. H. Freeman and Company, 2009.
- AZEREDO, V. B. **Produção de biodiesel a partir do cultivo de microalgas: estimativa de custo e perspectivas para o Brasil**. 2012. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- BANU, I.; BUMBAC, G.; BOMBOS, D.; VELEA, S.; GĂLAN, A.-M.; BOZGA, G. Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275. Product yields and process kinetics. **Renewable Energy**, v. 148, p. 548–557, 2020.
- BARBOSA, A. L. P. B. **Biodiesel de mamona em trator agrícola na operação de preparo do solo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). UNESP, Jaboticabal, 2007.
- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 13, n. 6-7, p. 1628– 1634, 2009.
- BOSE, D.; SRIDHARAN, S.; DHAWAN, H.; VIJAY, P.; GOPINATH, M. Biomass derived activated carbon cathode performance for sustainable power generation from Microbial Fuel Cells. **Fuel**, v. 236, p. 325–337, 2019.
- BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1–4, p. 190–192, 2005.
- BRENDEL, M.; BONVIN, D.; MARQUARDT, W. Incremental identification of kinetic models for homogeneous reaction systems. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 16, p. 5404–5420, 2006.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R.; HUYVAERT, K. P. AIC model selection and multimodel inference in behavioral ecology: some background, observations, and comparisons. **Behavioral Ecology and Sociobiology**, v. 65, n. 1, p. 23–35, 2011.

CARPEGIANI, J. A.; GODOY, W. M.; GUIMARÃES, D. H. P.; AGUIAR, L. G. Glycerol acetylation catalyzed by an acidic styrene-co-dimethacrylate resin: experiments and kinetic modeling. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 130, n. 1, p. 447–461, 2020.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, 2000.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DHARMARAJA, J.; NGUYEN, D. D.; SHOBANA, S.; SARATALE, G. D.; ARVINDNARAYAN, S.; ATABANI, A. E.; CHANG, S. W.; KUMAR, G. Engine performance, emission and bio characteristics of rice bran oil derived biodiesel blends. **Fuel**, v. 239, p. 153-161, 2019.

DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering**. 1st. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

DOGARIS, I.; GKOUNTA, O.; MAMMA, D.; KEKOS, D. Bioconversion of dilute-acid pretreated sorghum bagasse to ethanol by *Neurospora crassa*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 95, n. 2, p. 541–550, 2012.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19–23, 2005.

FITZPATRICK, M.; CHAMPAGNE, P.; CUNNINGHAM, M. F.; WHITNEY, R. A. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 8915–8922, 2010.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5th. ed. London: Pearson Education, Inc, 2016.

GALAN, M.; BONET, J.; SIRE, R.; RENEAUME, J.; PLEȘU, A. E. From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 15, p. 3775–3778, 2009.

GODOY, W. M. **Síntese e Caracterização De Catalisadores Poliméricos a Base De Estireno, e a Aplicação na Acetilação do Glicerol**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena - EEL/USP, 2021.

GODOY, W. M.; CARPEGIANI, J. A.; GUIMARÃES, D. H. P.; PEREIRA, F. M.; AGUIAR, L. G. Acetilação do Glicerol Catalisada por uma Resina Estirênica Sulfonada Reticulada com EGDMA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. **Anais...** Gramado. 2021.

GODOY, W. M.; CARPEGIANI, J. A.; GUIMARÃES, D. H. P.; PEREIRA, F. M.; AGUIAR, L. G. Kinetic modeling of glycerol acetylation catalyzed by styrene-divinylbenzene and styrene-trimethylolpropane triacrylate sulfonated resins. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. v. 135, p. 233–245, 2022.

GODOY, W. M.; CASTRO, G.; NÁPOLIS, L.; CARPEGIANI, J. A.; GUIMARÃES, D. H. P.; AGUIAR, L. G. Synthesis of Sulfonated Poly[Styrene-co-(Trimethylolpropane Triacrylate)] and Application in the Catalysis of Glycerol Acetylation. **Macromolecular Symposia**, v. 394, n. 1, p. 1900169, 2020.

GOMES, F. M.; PEREIRA, F. M.; SILVA, A. F.; SILVA, M. B. Multiple response optimization: Analysis of genetic programming for symbolic regression and assessment of desirability functions. **Knowledge-Based Systems**, v. 179, p. 21–33, 2019.

HANGOS, K. M.; CAMERON, I. T. **Process Modelling and Model Analysis**. 1st. ed. New York, London: Academic Press, 2001.

HARRELL, F. E. J. **Regression Modeling Strategies**. 2nd ed. New York: Springer International Publishing, 2015.

HOGG, R. V.; MCKEAN, J. W.; CRAIG, A. T. **Introduction to Mathematical Statistics**. 8th ed. Boston: Pearson, 2019.

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.

KIM, I.; KIM, J.; LEE, D. A comparative study on catalytic properties of solid acid catalysts for glycerol acetylation at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 295–303, 2014.

KULKARNI, R. M.; ARVIND, N. Acetalization of glycerol and benzaldehyde to synthesize biofuel additives using SO₄²⁻/CeO₂-ZrO₂ catalyst. **Heliyon**, v. 7, n. 1, 2021.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd. ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

LIAO, X.; ZHU, Y.; WANG, S.-G.; CHEN, H.; LI, Y. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 1–2, p. 64–70, 2010.

LIAO, X.; ZHU, Y.; WANG, S. G.; LI, Y. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two

steps: Esterification and acetylation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7–8, p. 988–993, 2009.

LIU, X.; MA, H.; WU, Y.; WANG, C.; YANG, M.; YAN, P.; WELZ-BIERMANN, U. Esterification of glycerol with acetic acid using double SO₃H-functionalized ionic liquids as recoverable catalysts. **Green Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 697, 2011.

MEKALA, M.; THAMIDA, S. K.; GOLI, V. R. Pore diffusion model to predict the kinetics of heterogeneous catalytic esterification of acetic acid and methanol. **Chemical Engineering Science**, v. 104, p. 565–573, 2013.

MELERO, J. A.; VAN GRIEKEN, R.; MORALES, G.; PANIAGUA, M. Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1782–1791, 2007.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 7th. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.

MUFRODI, Z.; ROCHMADI, S.; BUDIMAN, A. Chemical Kinetics for Synthesis of Triacetin from Biodiesel Byproduct. **International Journal of Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 101–107, 2012.

MYUNG, I. J.; PITT, M. A.; KIM, W. Model Evaluation, Testing and Selection. In: LAMBERT, K; GOLDSTONE, R. **Handbook of Cognition**. London: SAGE Publications Inc., 2003.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. Synthesis of oxygenated fuel additives via glycerol esterification with acetic acid over bio-derived carbon catalyst. **Fuel**, v. 209, p. 538–544, 2017.

OSORIO-VIANA, W.; DUQUE-BERNAL, M.; FONTALVO, J.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. 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.

PENARIOL, J. L.; THEODORO, T. R.; DIAS, J. R.; CARPEGIANI, J. A.; AGUIAR, L. G. Application of a Sulfonated Styrene–(Ethylene Glycol Dimethacrylate) Resin as Catalyst. **Kinetics and Catalysis**, v. 60, n. 5, p. 650–653, 2019.

ROTHENBERG, G. **Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. v. 22.

SANTANA, H. S.; TORTOLA, D. S.; SILVA, J. L; TARANTO, O. P. Biodiesel synthesis in micromixer with static elements. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 28–39, 2017.

SETYANINGSIH, L.; SIDDIQ, F.; PRAMEZY, A. Esterification of glycerol with acetic

acid over Lewatit catalyst. **MATEC Web of Conferences**, v. 154, p. 01028, 2018.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355–2373, 2008.

SILVA FILHO, J. B. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

SILVA, H. A.; AGUIAR, L. G. Mathematical modeling of heterogeneous catalysis involving polymer-supported catalysts. **Kinetics and Catalysis**, v. 58, n. 2, p. 211–217, 2017.

SILVA, V. F. L.; PENARIOL, J. L.; DIAS, J. R.; THEODORO, T. R.; CARPEGIANI, J. A.; AGUIAR, L. G. Sulfonated Styrene–Dimethacrylate Resins with Improved Catalytic Activity. **Kinetics and Catalysis**, v. 60, n. 5, p. 654–660, 2019.

SIMASATITKULA, L.; ARPORNWICHANOP, A. Feasibility study of using waste cooking oil and byproduct from palm oil refinery for green diesel production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 74, p. 1–6, 2019.

SOLOMON, J. **Numerical Algorithms: Methods for Computer Vision, Machine Learning, and Graphics**. New York: CRC Press, 2015.

TRAN, T. T. V.; MAYTINEE, O.; SUWADEE, K.; SURACHAI, K.; PRASERT, R.; GUOQING, G.; NARONG, C.; CHANATIP, S. Glycerol valorization through production of di-glyceryl butyl ether with sulfonic acid functionalized KIT-6 catalyst. **Carbon Resources Conversion**, v. 3, p. 182–189, 2020.

XIE, W.; Han, W.; Tai, S. Biodiesel production using biguanide-functionalized hydroxyapatite-encapsulated- γ -Fe₂O₃ nanoparticles. **Fuel**, v. 210, p. 83-90, 2017.

ZHOU, L.; AL-ZAINI, E.; ADESINA, A. A. Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. **Fuel**, v. 103, p. 617–625, 2013.

ZHOU, L.; NGUYEN, T.; ADESINA, A. A. The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 310–318, 2012.

ANEXOS

ANEXOS A1 MODELOS CINÉTICOS DETALHADOS E RESULTADOS

ANEXOS A1.1 Dedução das fórmulas algébricas das concentrações do ácido acético e da água

As equações algébricas tanto para a concentração da água quanto a do ácido acético são provenientes do cálculo do balanço material.

Para a concentração da água, as Equações (24) e (25) demonstram que ela é o inverso do consumo do ácido acético, matematicamente representado a seguir:

$$\frac{dC_w}{dt} = -\frac{dC_{aa}}{dt} = -(r_1 + r_2 + r_3) \quad (51)$$

Como o objetivo é fazer com que a concentração da água seja em função das concentrações de glicerol (C_g), monoacetina (C_m) e diacetina (C_d), é necessário expandir a Equação (51) para ficar próxima ao descrito nas Equações (20-22). Desse modo:

$$\frac{dC_w}{dt} = -[3(r_1) + 2(r_2 - r_1) + (r_3 - r_2)] \quad (52)$$

Portanto, ao se substituir a equação anterior pelas concentrações das Equações (20-22), há-se que:

$$\frac{dC_w}{dt} = -\left[3\frac{dC_g}{dt} + 2\frac{dC_m}{dt} + \frac{dC_d}{dt}\right] \quad (53)$$

Considerando que $\frac{dC_j}{dt} = C_j$, tem-se:

$$C_w = -[3C_g + 2C_m + C_d] + \mathbb{C} \quad (54)$$

Em que \mathbb{C} é uma constante. Para os experimentos, a condição inicial era somente as concentrações dos reagentes (C_{g0} e C_{aa0}), porém se averiguou concentrações também para os produtos (C_{m0} , C_{d0} , C_{t0} e C_{w0}) na leitura do cromatógrafo.

Portanto, ao colocar-se a Equação (54) em $t=0$:

$$\begin{cases} C_{w0} = -[3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + \mathbb{C} \\ \mathbb{C} = C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] \end{cases} \quad (55)$$

Resumindo, ao substituir o \mathbb{C} da Equação (54) pelo da Equação (55), obtém-se a equação algébrica para a concentração da água em um determinado instante:

$$C_w = C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d] \quad (56)$$

Além da concentração da água, o equacionamento desenvolvido até o presente momento foi aplicado também para a do ácido acético. O objetivo foi testar a possibilidade de o ruído produzido por esse reagente interferir nos ajustes das outras substâncias, por sua alta concentração no meio reacional. Portanto, substituindo a Equação (57) na (54), há-se que:

$$C_{aa} = [3C_g + 2C_m + C_d] + \mathbb{C}_2 \quad (57)$$

Em que \mathbb{C}_2 é uma constante. Ao colocar-se a Equação (57) no tempo inicial, em que $C_{aa}(0) = C_{aa0}$, há a solução para a constante \mathbb{C}_2 :

$$\begin{cases} C_{aa0} = [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + \mathbb{C}_2 \\ \mathbb{C}_2 = C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] \end{cases} \quad (58)$$

Portanto, a concentração de ácido acético em um determinado instante resulta na Equação (59):

$$C_{aa} = C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d] \quad (59)$$

ANEXOS A1.2 Modelo Base (Segunda Ordem Reversível)

Para o modelo segunda ordem reversível (22) com a concentração do ácido acético incluído na regressão, foram substituídos os $(r_{i(22\ C_{aa})})$ das Equações (27-29) nas Equações (20-24):

$$\frac{dC_g}{dt} = k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_1 C_g C_{aa} \quad (60)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_m}{dt} = & k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_3 C_m C_{aa} \\ & - k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_1 C_g C_{aa} \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_d}{dt} = & k_6 C_t \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_5 C_d C_{aa} \\ & - k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_3 C_m C_{aa} \end{aligned} \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_t}{dt} = & -k_6 C_t \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_5 C_d C_{aa} \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{aa}}{dt} = & k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_1 C_g C_{aa} \\ & + k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_3 C_m C_{aa} \\ & + k_6 C_t \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_5 C_d C_{aa} \end{aligned} \quad (64)$$

Deve-se notar que esse modelo é somente para as resinas Amberlyst 36 e PSEGDMa. Para as demais, foram utilizadas somente as Equações (60-62) e (64), com $r_{3(2)C_{aa}}=0$:

$$\frac{dC_g}{dt} = k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_1 C_g C_{aa} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_m}{dt} = & k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_3 C_m C_{aa} \\ & - k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_1 C_g C_{aa} \end{aligned} \quad (66)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_d}{dt} = & -k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_3 C_m C_{aa} \end{aligned} \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{aa}}{dt} = & k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_1 C_g C_{aa} \\ & + k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_3 C_m C_{aa} \end{aligned} \quad (68)$$

Para o modelo 22 sem a concentração do ácido acético na regressão, o C_{aa} das Equações (60-63) foi substituído pela Equação (59) e a Equação (64) foi omitida do sistema de balanço material:

$$\frac{dC_g}{dt} = k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (69)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_m}{dt} = & k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_d}{dt} = & k_6 C_t \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_5 C_d \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \end{aligned} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_t}{dt} = & -k_6 C_t \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_5 C_d \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \end{aligned} \quad (72)$$

Enquanto para o branco e as duas resinas PSTMPTA, o modelo 22 sem a concentração do ácido acético é:

$$\frac{dC_g}{dt} = k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} - k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_m}{dt} = & k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & - k_2 C_m \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \end{aligned} \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_d}{dt} = & -k_4 C_d \{C_{w0} + [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] - [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \end{aligned} \quad (75)$$

As Tabelas de 21 a 24 mostram os parâmetros cinéticos k_i obtidos no estudo de modelagem, quando considerada cinética de segunda ordem reversível sem (Tabelas 21 e 22) e com (Tabelas 23 e 24) a concentração do reagente ácido acético na regressão.

Tabela 21 - Parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para segunda ordem reversível (modelo 22).

EXP	k_1 (10^9)	k_2 (10^9)	k_3 (10^9)
B80	1,7±0,0	0,79±0,00	0,22±0,00
B90	2,6±0,0	- 10±0	0,56±0,00
T85	1,8±0,0	-15±6	0,53±1,10
T95	3,4±0,5	-5,8±3,0	1,3±0,8
T81	2,1±0,0	-31±0	1,1±0,0
T91	4,9±1,1	-4,3±4,9	2,6±1,8
M85	1,5±0,0	1,9±0,0	0,16±0,00
M95	3,2±0,5	4,8±3,2	0,93±0,53
M81	1,4±0,5	11±19	0,20±1,09
M91	2,7±0,5	-3,2±6,3	0,73±0,78
A85	11±1	0,20±3,16	8,4±2,4
A95	15±2	-6,6±2,6	8,1±2,1
A81	19±1	-3,8±1,6	9,9±1,4
A91	29±2	0,75±1,61	16±1
A80	13±1	-6,8±2,1	8,7±1,7
A90	18±1	-2,8±2,1	14±2
S80	13±2	-7,5±2,5	8,9±2,6
S90	17±1	3,9±2,5	14±2

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_1 é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor.

Tabela 22 - Parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para segunda ordem reversível (modelo 22).

EXP	k_4 (10^9)	k_5 (10^9)	k_6 (10^9)
B80	-62±0	0±0	0±0
B90	-51±0	0±0	0±0
T85	-41±105	0±0	0±0
T95	-13±11	0±0	0±0
T81	-18±0	0±0	0±0
T91	-9,1±12,5	0±0	0±0
M85	-94±0	0±0	0±0
M95	-17±13	0±0	0±0
M81	-63±467	0±0	0±0
M91	-22±35	0±0	0±0
A85	18±9	1,9±2,7	31±60
A95	5,5±5,7	2,4±2,8	23±43
A81	4,8±2,9	2,5±1,8	19±23
A91	8,5±2,0	3,8±1,5	22±13
A80	4,5±3,7	3,2±3,3	29±37
A90	9,3±3,0	6,4±3,4	48±29
S80	0,89±4,67	2,3±2,7	8,6±27,1
S90	11±3	3,1±2,0	21±17

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor.

Tabela 23 - Parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para segunda ordem reversível (modelo 22) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	k_1 (10^9)	k_2 (10^9)	k_3 (10^9)
B80	2,1±0,7	11±11	0,42±0,87
B90	3,1±0,6	-1,6±5,5	0,83±0,89
T85	2,0±0,4	-12±7	0,56±1,12
T95	4,0±0,7	-2,2±3,5	1,9±1,3
T81	2,6±1,0	-22±17	1,3±2,0
T91	4,4±1,0	-4,9±4,9	2,1±1,7
M85	1,6±0,6	-2,2±15,1	0,25±1,01
M95	4,1±1,0	6,2±5,7	1,7±1,4
M81	1,6±0,8	8,5±18,8	0,36±1,06
M91	3,2±0,8	-0,62±7,23	0,98±1,13
A85	12±1	1,3±2,9	9,2±2,5
A95	16±1	-6,4±2,1	9,1±2,0
A81	23±2	-3,5±2,0	13±2
A91	31±2	2,7±1,7	17±2
A80	12±1	-3,6±2,5	8,3±2,1
A90	17±2	1,8±3,2	13±3
S80	12±2	-5,5±2,9	7,5±2,7
S90	17±2	6,2±3,1	13±2

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor.

Tabela 24 - Parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para segunda ordem reversível (modelo 22) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	k_4 (10^9)	k_5 (10^9)	k_6 (10^9)
B80	-5,7±79,3	0±0	0±0
B90	-21±34	0±0	0±0
T85	-38±113	0±0	0±0
T95	0,04±13,58	0±0	0±0
T81	-15±52	0±0	0±0
T91	-15±15	0±0	0±0
M85	-55±310	0±0	0±0
M95	2,8±19,2	0±0	0±0
M81	-16±138	0±0	0±0
M91	-7,0±36,1	0±0	0±0
A85	21±9	2,1±2,8	36±63
A95	8,3±5,1	3,0±3,1	34±46
A81	9,8±4,1	3,8±3,4	36±40
A91	12±2	4,7±2,2	34±20
A80	7,1±5,1	3,7±6,2	48±84
A90	13±5	6,7±6,7	68±73
S80	0,95±6,10	2,0±3,6	11±46
S90	12±4	2,8±2,4	20±23

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em $m^3 mol^{-1} s^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é $5 g L^{-1}$ e 1 é $10 g L^{-1}$ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Os valores das Tabelas de 21 a 24 foram colocados para demonstrar a inconsistência desse modelo para os respectivos experimentos, demonstrados pelos altos valores dos desvios padrões comparados aos parâmetros cinéticos, principalmente para k_5 e k_6 . Os valores dos parâmetros para as resinas Amberlyst 36 e PSEGDMMA encontram-se dentro da mesma faixa, principalmente quando se coloca a concentração do reagente ácido acético na regressão.

Tabela 25 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para segunda ordem reversível (modelo 22).

EXP	$k_1 (10^9)$				$k_2 (10^9)$				$k_3 (10^9)$			
	*		**		*		**		*		**	
B80	1,67	1,67	0,74	3,38	0,79	0,79	-10,72	31,91	0,22	0,22	-1,33	2,17
B90	2,62	2,62	1,97	4,25	-10,16	-10,16	-12,72	9,47	0,56	0,56	-0,97	2,64
T85	1,78	1,81	1,20	2,76	-26,34	-3,80	-25,56	2,38	-1,72	2,78	-1,70	2,82
T95	2,34	4,40	2,57	5,52	-11,85	0,23	-9,25	4,81	-0,34	2,96	-0,73	4,54
T81	2,07	2,07	0,49	4,71	-31,46	-31,46	-56,26	12,36	1,06	1,06	-2,82	5,44
T91	2,58	7,25	2,41	6,33	-14,37	5,83	-14,78	5,05	-1,14	6,37	-1,30	5,41
M85	1,50	1,50	0,48	2,81	1,90	1,90	-32,78	28,31	0,16	0,16	-1,80	2,30
M95	2,26	4,14	1,98	6,14	-1,76	11,32	-5,35	17,74	-0,15	2,02	-1,06	4,41
M81	0,30	2,42	0,02	3,17	-27,10	49,16	-29,42	46,42	-2,03	2,43	-1,77	2,49
M91	1,56	3,74	1,60	4,72	-16,10	9,72	-15,23	13,99	-0,85	2,32	-1,30	3,26
A85	8,23	13,68	9,10	14,15	-6,21	6,60	-4,43	7,03	3,48	13,38	4,23	14,21
A95	11,69	18,58	13,01	18,96	-11,88	-1,35	-10,67	-2,16	3,88	12,36	5,06	13,05
A81	16,47	22,18	18,71	26,83	-7,11	-0,52	-7,46	0,55	6,98	12,75	8,17	17,19
A91	25,80	32,01	27,62	34,45	-2,50	4,01	-0,81	6,18	12,78	18,28	13,71	20,23
A80	10,24	15,08	9,77	15,17	-10,98	-2,65	-8,67	1,45	5,14	12,17	4,11	12,45
A90	14,94	20,33	13,73	21,05	-6,98	1,32	-4,58	8,26	10,07	17,43	7,96	18,83
S80	9,44	16,22	8,33	15,12	-12,66	-2,37	-11,37	0,42	3,65	14,06	1,99	13,01
S90	13,87	19,74	13,64	20,39	-1,26	8,98	0,09	12,36	9,54	17,67	8,43	17,94

Em que EXP é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^\circ\text{C}$; * são os intervalos de confiança com a exclusão da concentração de ácido acético na regressão e ** são os intervalos com a inclusão da concentração do reagente na regressão.

Fonte: Autor.

Tabela 26 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para segunda ordem reversível (modelo 22).

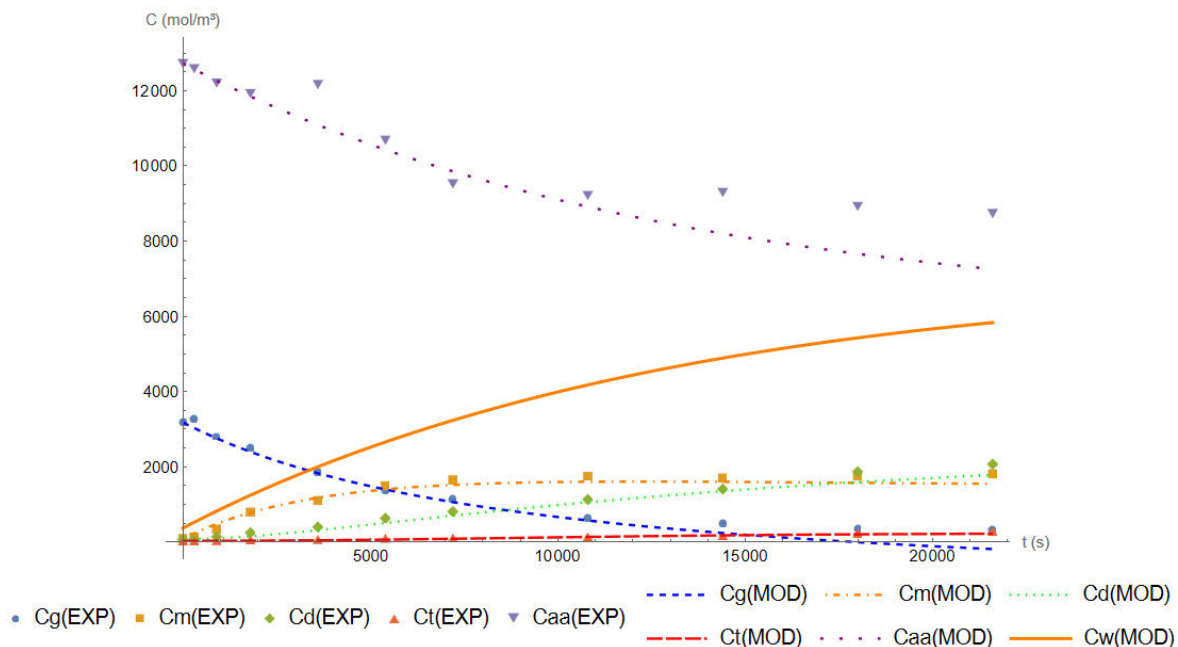
EXP	$k_4 (10^9)$				$k_5 (10^9)$				$k_6 (10^9)$				
	*		**		*		**		*		**		
B80	-62,25	-62,25	-165,89	154,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B90	-50,69	-50,69	-89,33	47,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T85	-256,59	174,51	-266,56	190,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T95	-36,70	9,78	-27,40	27,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T81	-17,94	-17,94	-121,19	90,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T91	-34,70	16,53	-45,88	15,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M85	-93,83	-93,83	-682,07	572,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M95	-44,46	10,63	-36,08	41,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M81	-1018,58	892,10	-295,46	262,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M91	-94,31	50,57	-79,98	65,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A85	-0,30	35,52	3,51	39,01	-3,50	7,34	-3,55	7,72	-91,07	153,67	-90,42	163,39	
A95	-5,94	16,98	-1,91	18,51	-3,35	8,10	-3,31	9,27	-64,63	110,64	-58,69	126,76	
A81	-1,10	10,77	1,56	18,09	-1,13	6,11	-3,10	10,77	-27,68	65,12	-44,83	117,47	
A91	4,54	12,49	6,87	16,48	0,83	6,85	0,35	9,11	-3,68	48,40	-5,56	73,70	
A80	-3,01	12,01	-3,14	17,38	-3,55	9,85	-8,75	16,13	-45,39	103,76	-120,90	217,23	
A90	3,15	15,45	2,75	24,24	-0,51	13,28	-6,87	20,19	-10,11	105,54	-77,96	214,64	
S80	-8,56	10,34	-11,32	13,21	-3,12	7,78	-5,28	9,33	-46,21	63,45	-82,35	104,16	
S90	4,78	18,16	4,00	20,61	-0,84	7,08	-1,99	7,68	-14,28	55,71	-25,84	66,01	

Em que EXP é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$; * são os intervalos de confiança com a exclusão da concentração de ácido acético na regressão e ** são os intervalos com a inclusão da concentração do reagente na regressão.

Fonte: Autor.

As Figuras 42-59 apresentaram os resultados de ajuste de curva para cinética de segunda ordem reversível.

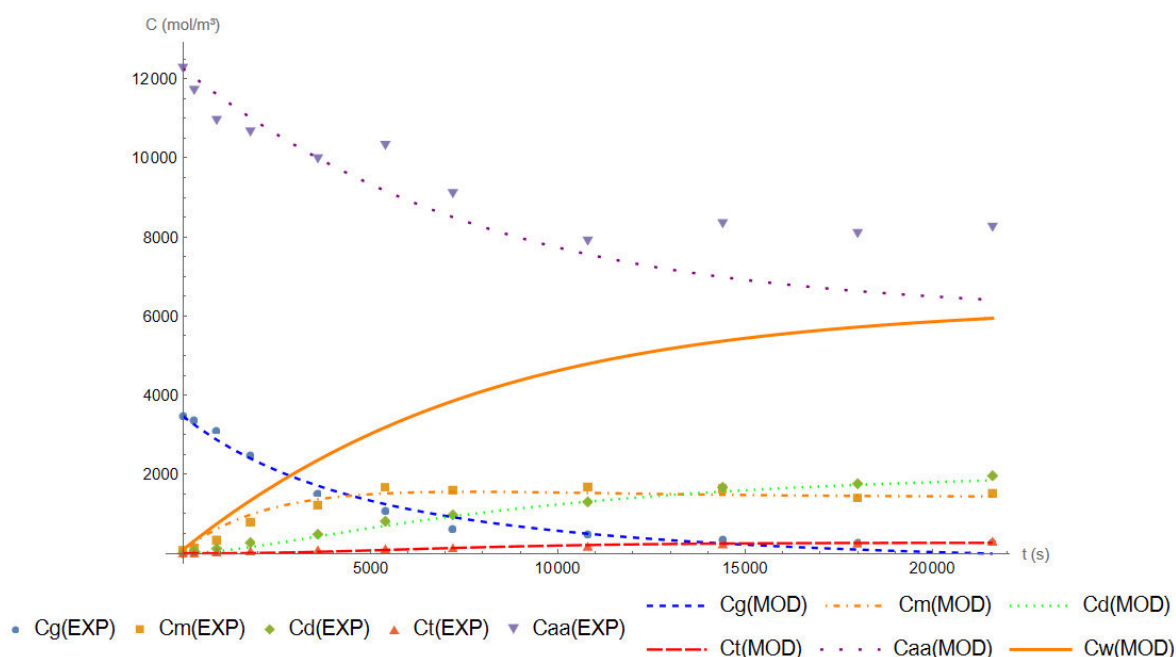
Figura 42 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

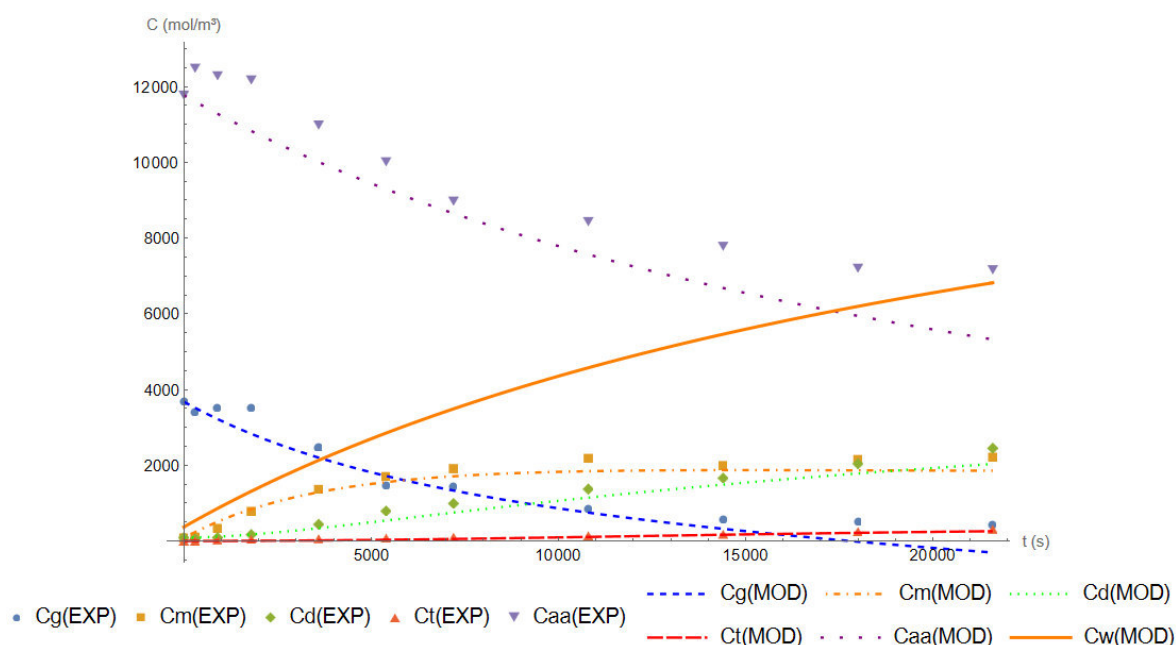
Figura 43 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A90.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

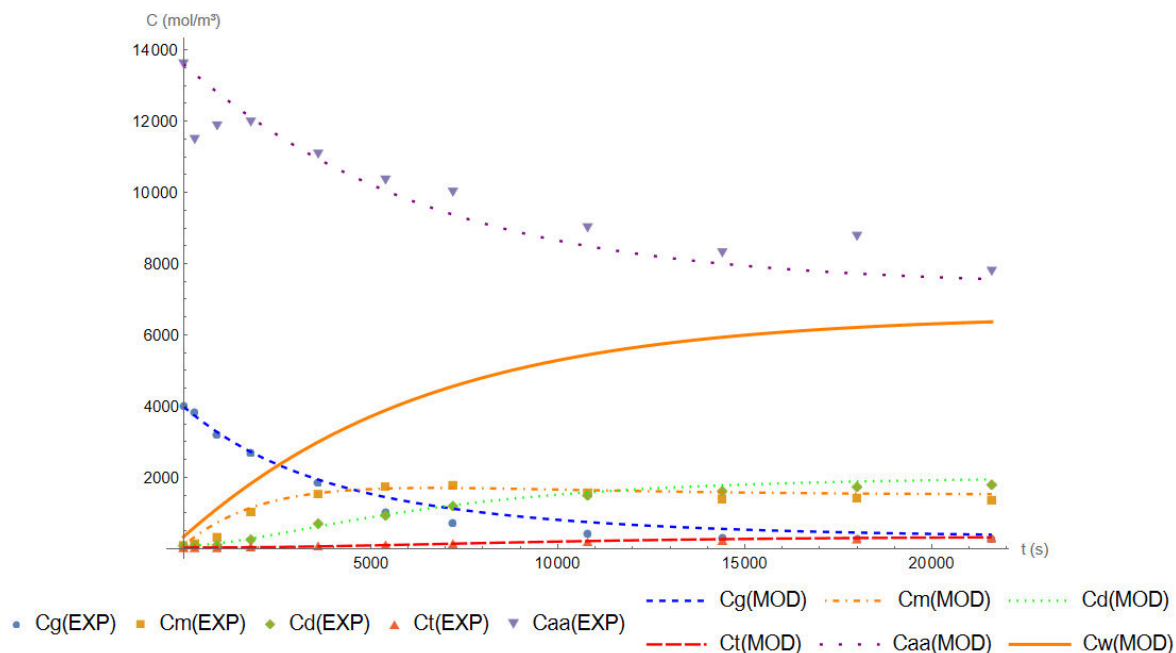
Figura 44 - Ajuste do modelo 22 para o experimento S80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSEGDM.

Fonte: Autor.

Figura 45 - Ajuste do modelo 22 para o experimento S90.

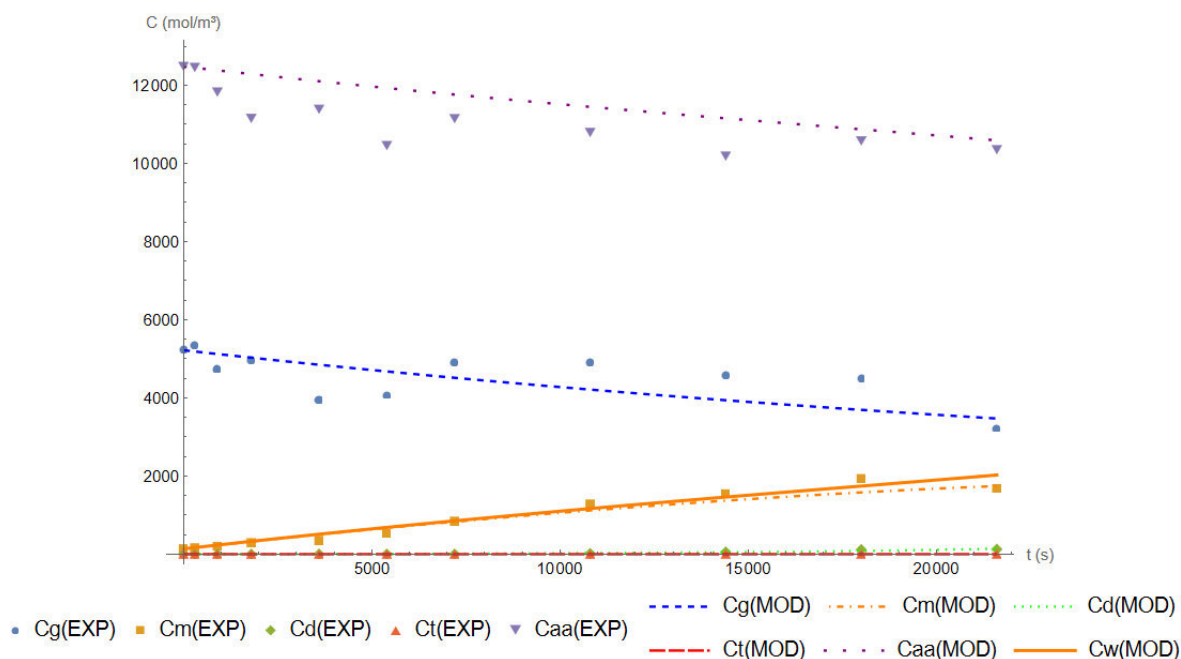


Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSEGDMA.

Fonte: Autor.

Mesmo com um bom ajuste para as curvas, houve inconsistências visuais, principalmente para o Glicerol nas Figuras 42 e 44, em que a sua concentração atingiu valores negativos. Uma possibilidade seria os baixos valores do parâmetro k_2 para ambos os experimentos (-6,82 e -7,51, respectivamente) descritos na Tabela 17. Ressalta-se que o plote do ácido acético é de acordo com a Equação (31).

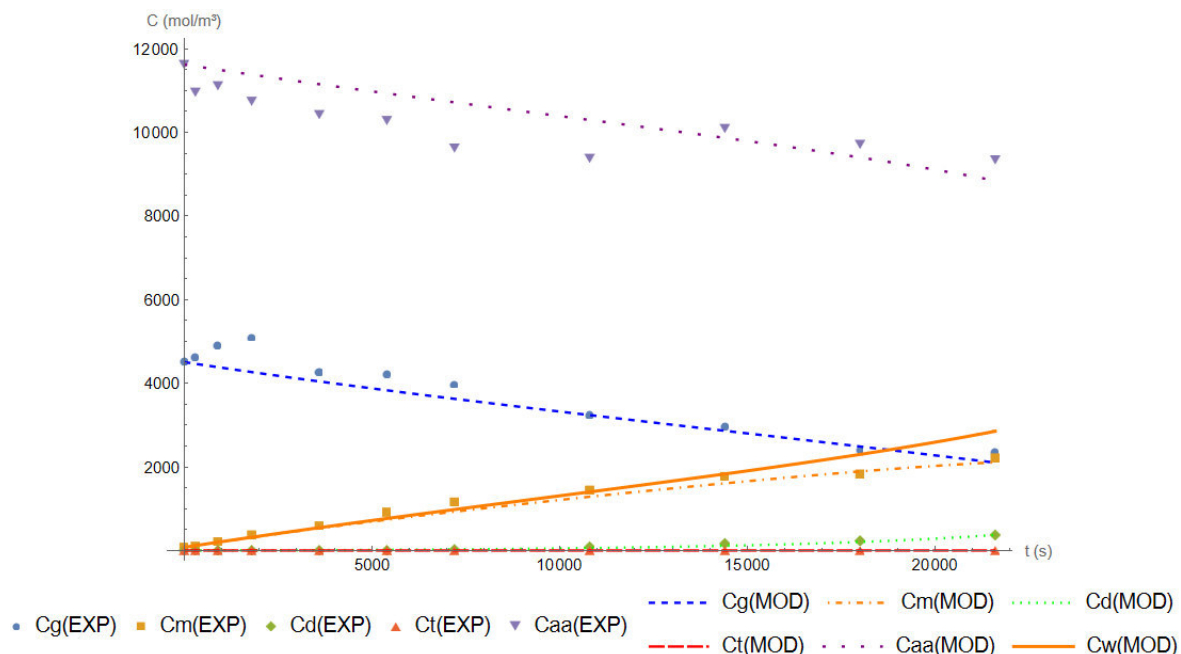
Figura 46 - Ajuste do modelo 22 para o experimento B80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s).

Fonte: Autor.

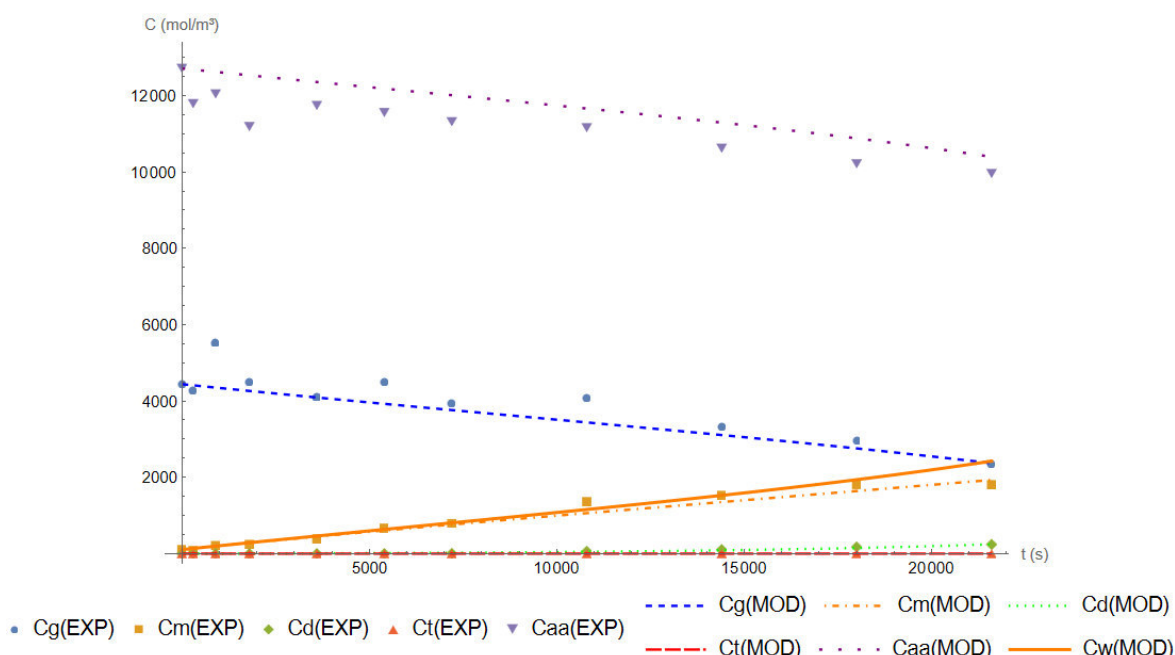
Figura 47 - Ajuste do modelo 22 para o experimento B90.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s).

Fonte: Autor.

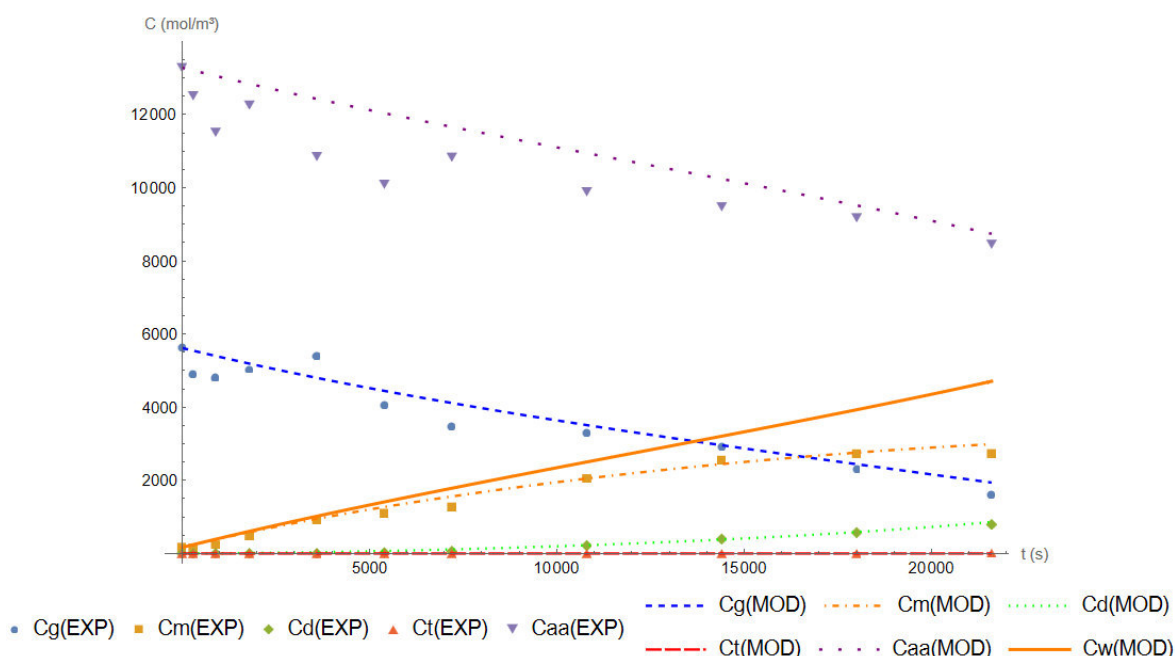
Figura 48 - Ajuste do modelo 22 para o experimento T85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L⁻¹ de PSTMPTA-2.

Fonte: Autor.

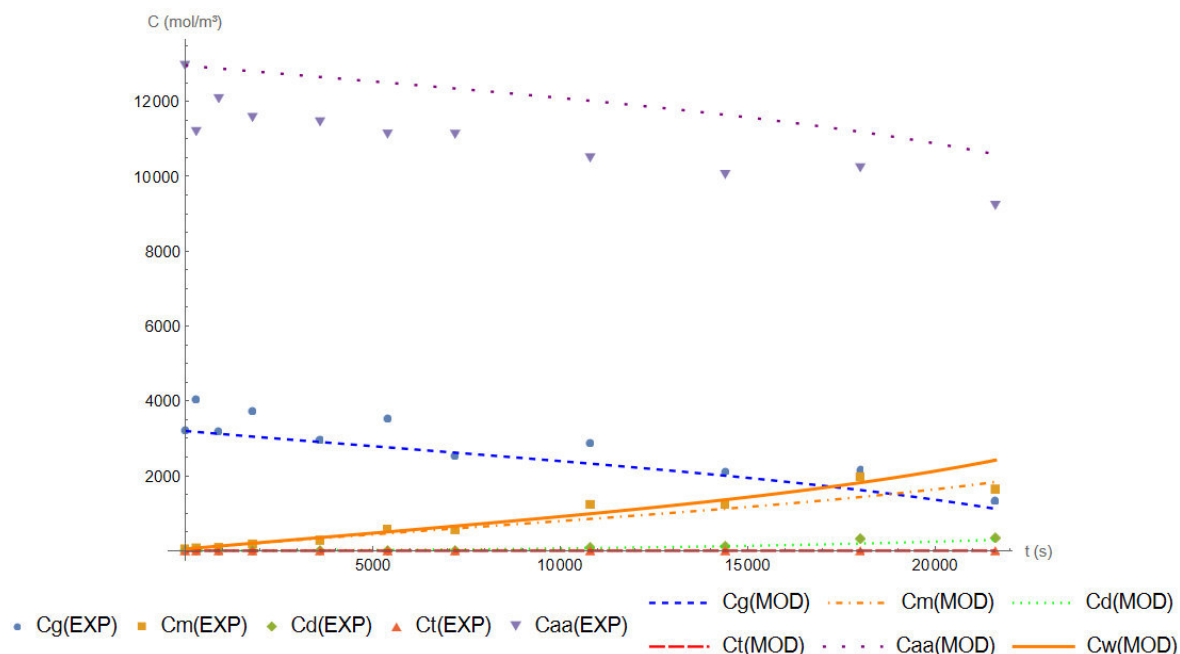
Figura 49 - Ajuste do modelo 22 para o experimento T95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L⁻¹ de PSTMPTA-2.

Fonte: Autor.

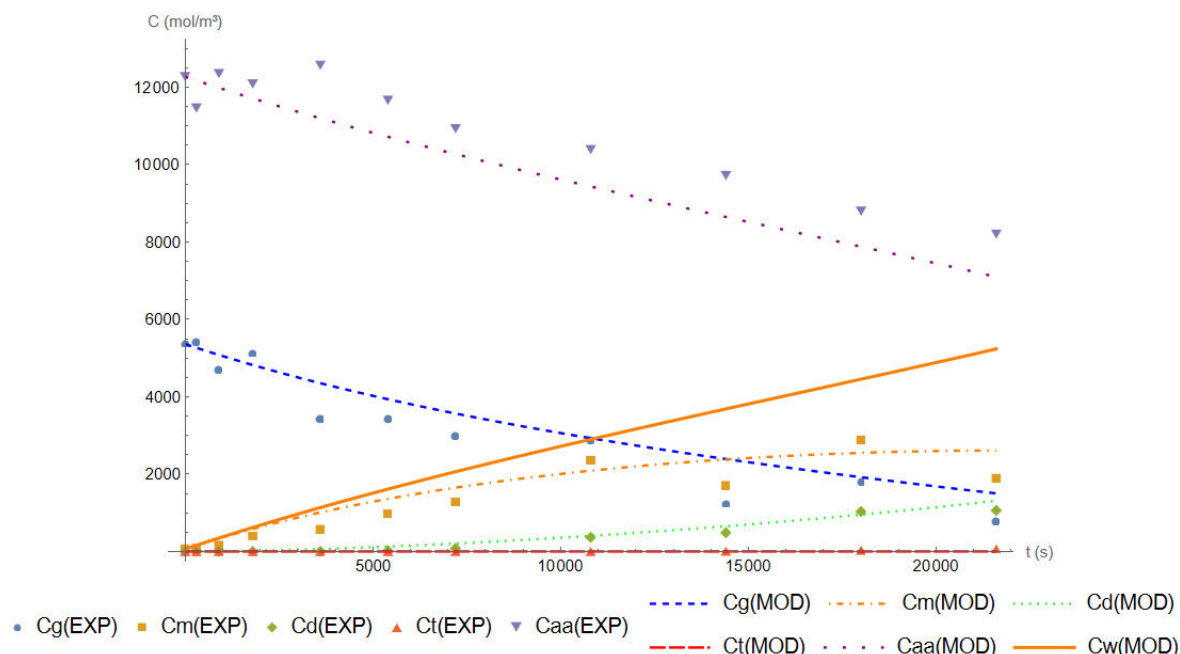
Figura 50 - Ajuste do modelo 22 para o experimento T81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPTA-2.

Fonte: Autor.

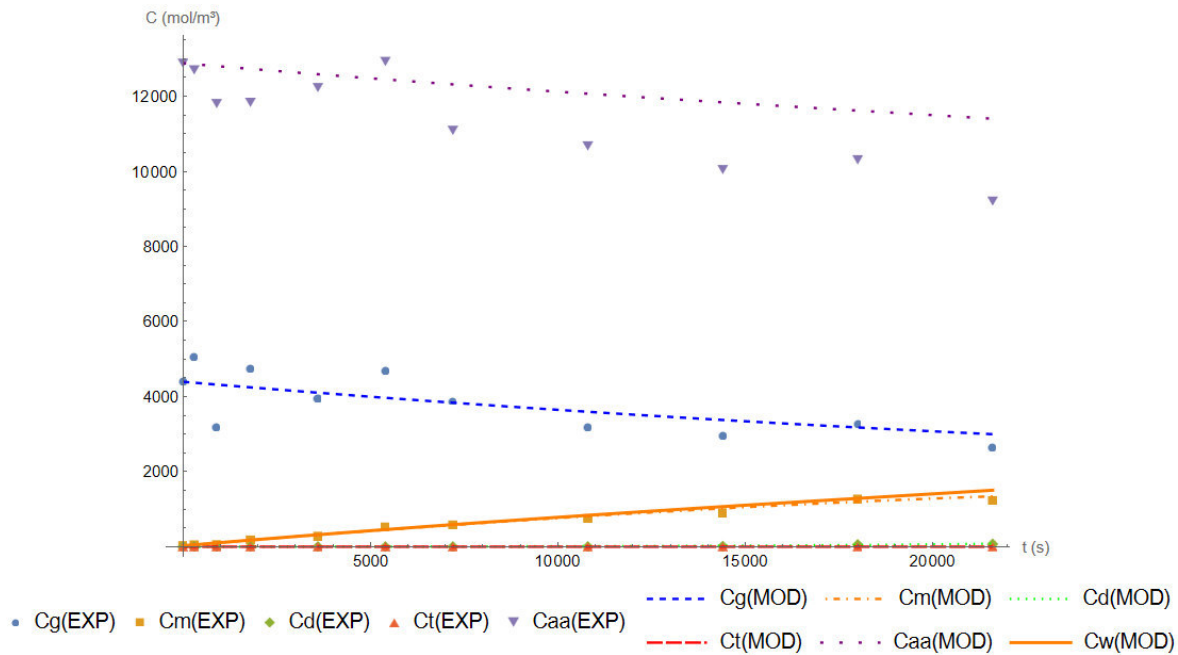
Figura 51 - Ajuste do modelo 22 para o experimento T91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPTA-2.

Fonte: Autor.

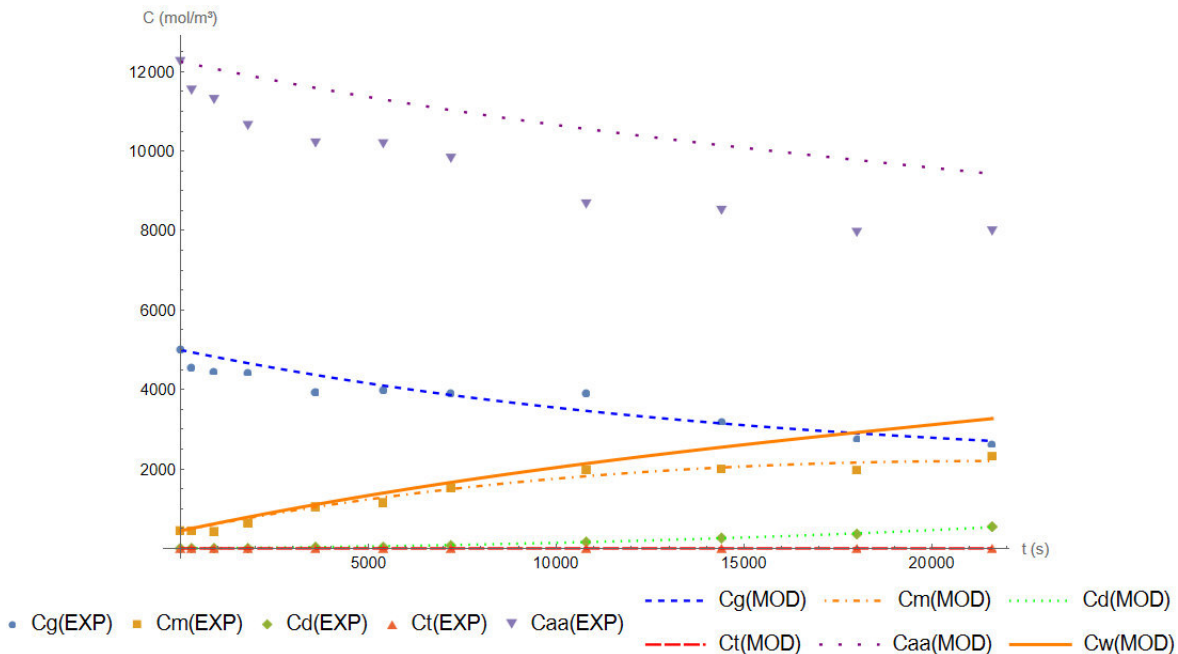
Figura 52 - Ajuste do modelo 22 para o experimento M85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPTA-4.

Fonte: Autor.

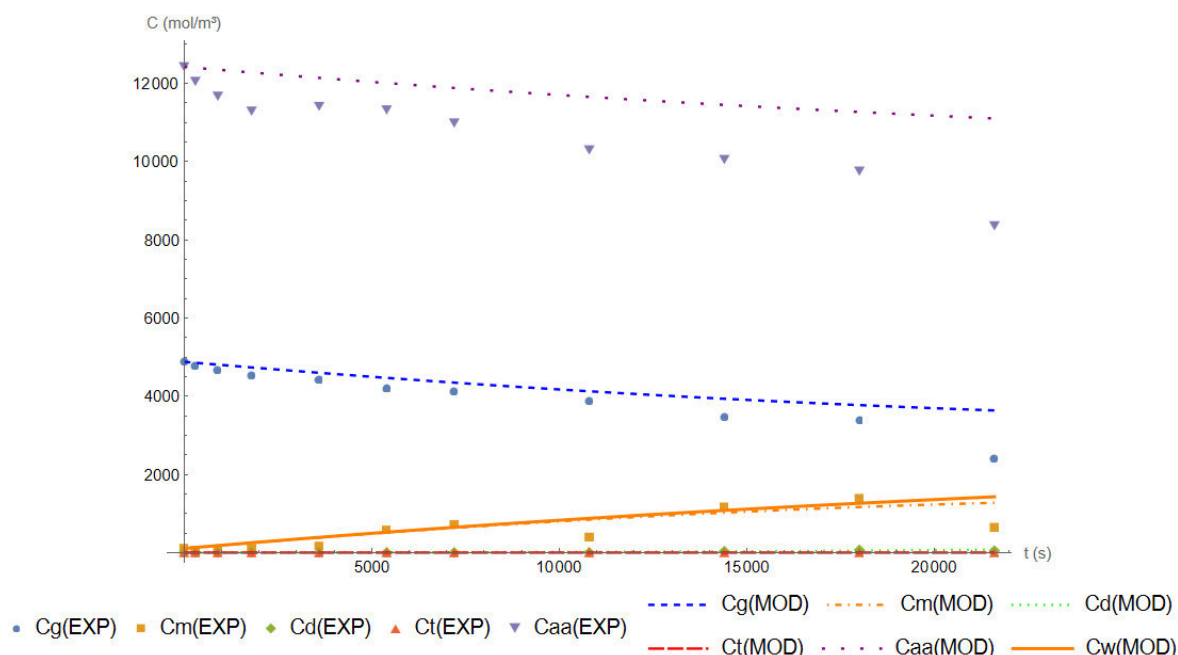
Figura 53 - Ajuste do modelo 22 para o experimento M95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPTA-4.

Fonte: Autor.

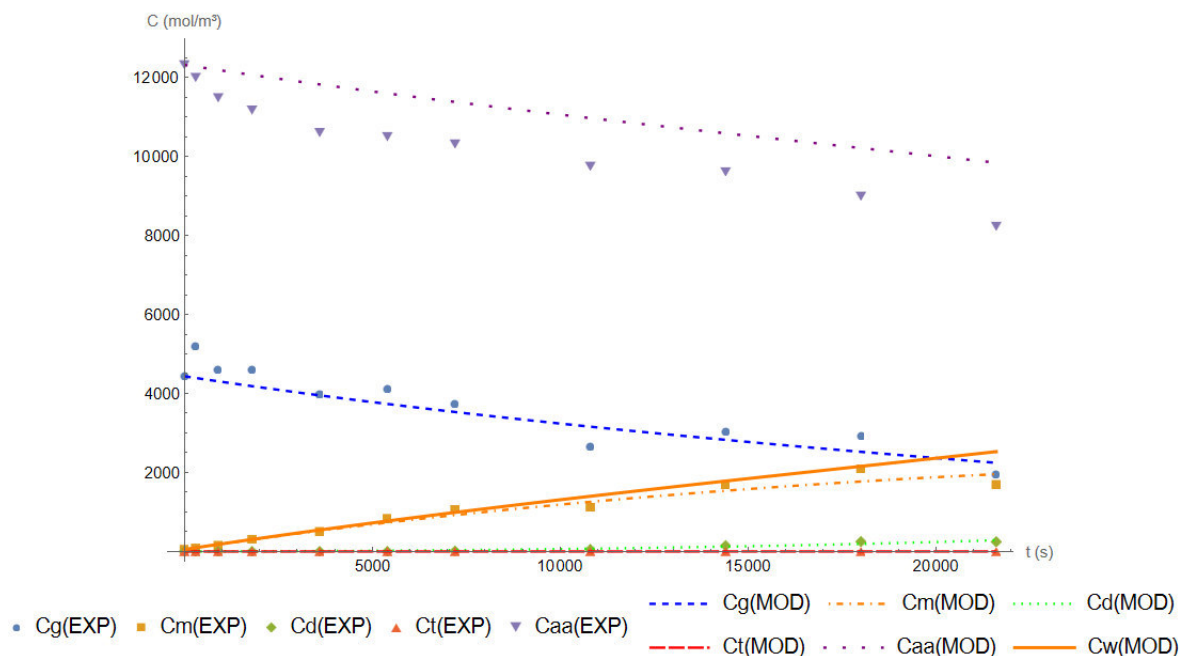
Figura 54 - Ajuste do modelo 22 para o experimento M81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L⁻¹ de PSTMPTA-4.

Fonte: Autor.

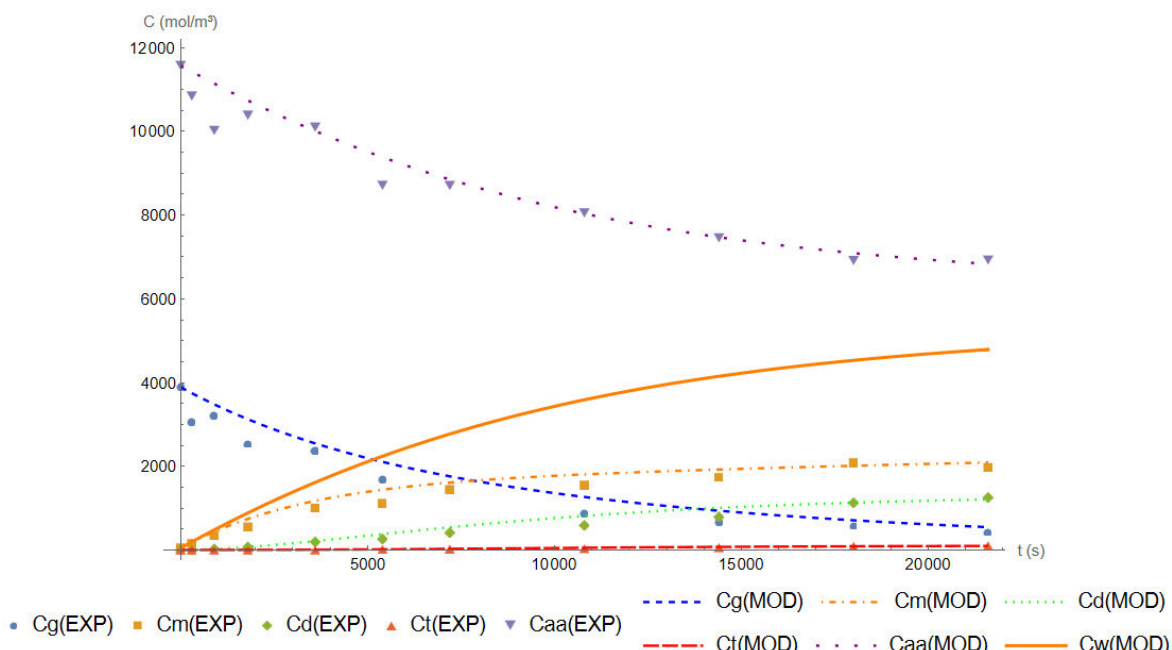
Figura 55 - Ajuste do modelo 22 para o experimento M91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L⁻¹ de PSTMPTA-4.

Fonte: Autor.

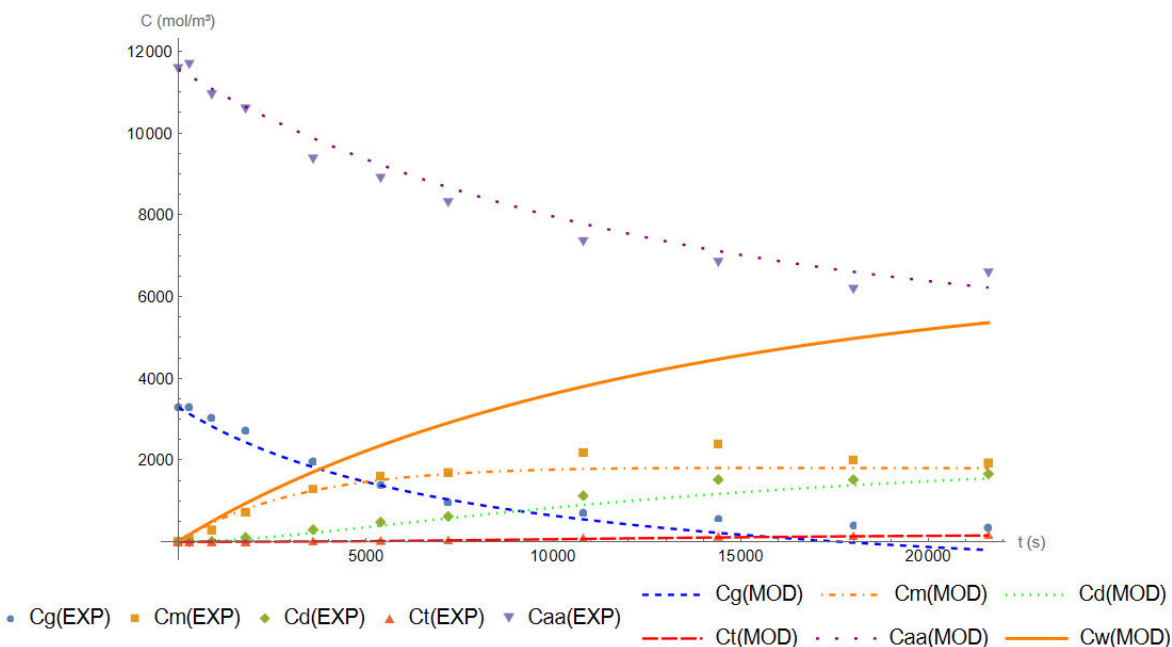
Figura 56 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

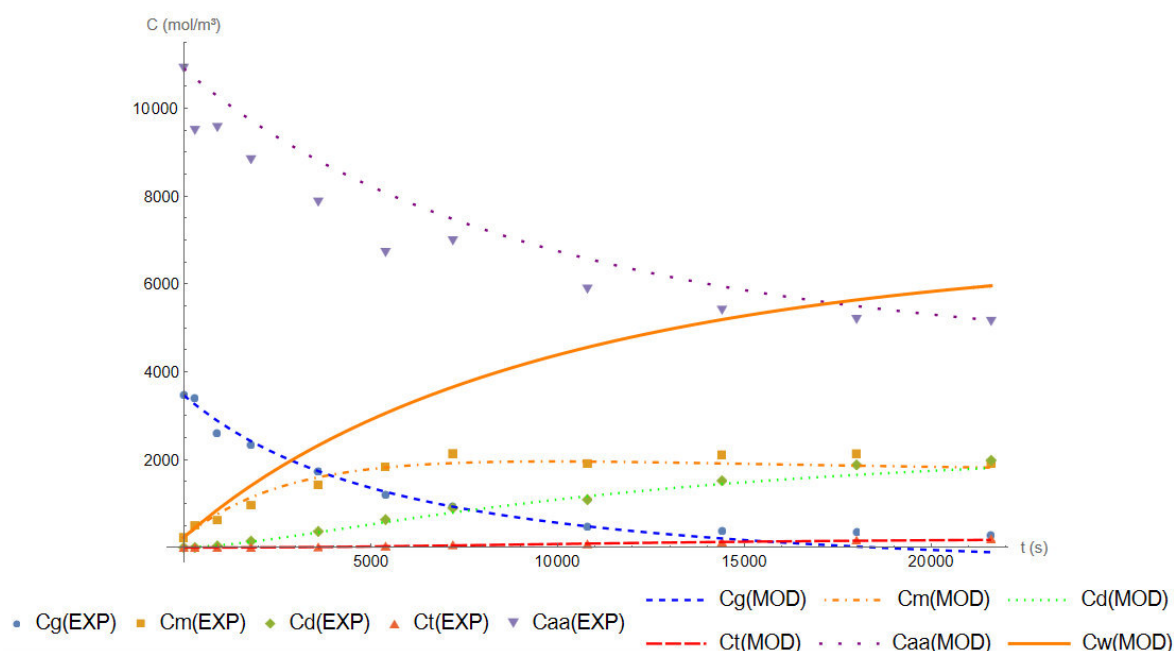
Figura 57 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

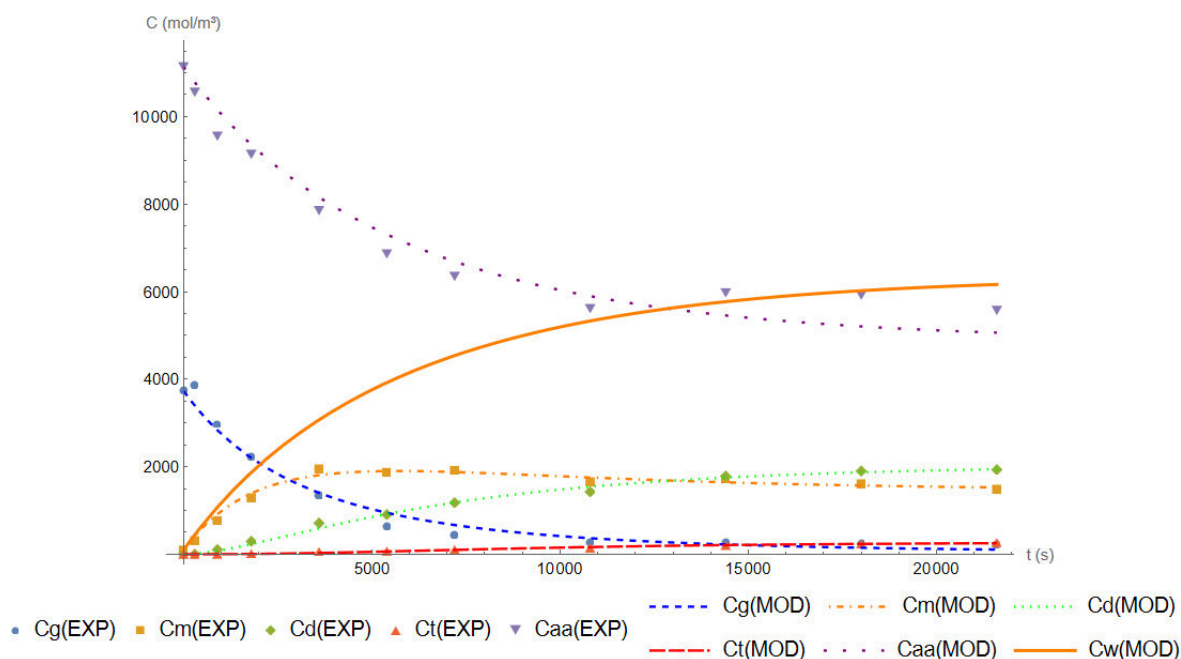
Figura 58 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

Figura 59 - Ajuste do modelo 22 para o experimento A91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

Igualmente aos experimentos com a PSEGDMA, todos os dados envolvendo as duas resinas PSTMPPTA (da Figura 48 a 55), como também a Amberlyst na temperatura de 80 °C a 10 gL⁻¹ (A81, Figura 58) possuem a curva do modelo ácido acético deslocada em relação aos dados experimentais devido a colocação do primeiro ponto experimental. Para as Figuras 56, 57 e 59, a curva dos modelos se ajustam coerentemente aos dados providos.

ANEXOS A1.3 Segunda Ordem Irreversível

No modelo segunda ordem irreversível (20) com a concentração do ácido acético incluso na regressão, os ($r_{i(20\ C_{aa})}$) das Equações (37-39) foram substituídos nas Equações (20-24):

$$\frac{dC_g}{dt} = -k_1 C_g C_{aa} \quad (76)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = -k_3 C_m C_{aa} + k_1 C_g C_{aa} \quad (77)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = -k_5 C_d C_{aa} + k_3 C_m C_{aa} \quad (78)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = k_5 C_d C_{aa} \quad (79)$$

$$\frac{dC_{aa}}{dt} = -(k_1 C_g C_{aa} + k_3 C_m C_{aa} + k_5 C_d C_{aa}) \quad (80)$$

Para os experimentos nos quais a concentração de triacetina é nula, o modelo 20 com a concentração de ácido acético na regressão é:

$$\frac{dC_g}{dt} = -k_1 C_g C_{aa} \quad (81)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = -k_3 C_m C_{aa} + k_1 C_g C_{aa} \quad (82)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = k_3 C_m C_{aa} \quad (83)$$

$$\frac{dC_{aa}}{dt} = -(k_1 C_g C_{aa} + k_3 C_m C_{aa}) \quad (84)$$

Para o modelo 20 sem a concentração do ácido acético na regressão, o C_{aa} foi substituído pela Equação (59) nas Equações de (76-79) e a Equação (80) foi retirada do sistema diferencial, de tal maneira que:

$$\frac{dC_g}{dt} = -k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (85)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_m}{dt} = & -k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \end{aligned} \quad (86)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_d}{dt} = & -k_5 C_d \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \end{aligned} \quad (87)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = k_5 C_d \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (88)$$

Enquanto para a duas resinas PSTMPTA e o branco:

$$\frac{dC_g}{dt} = -k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (89)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_m}{dt} = & -k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \\ & + k_1 C_g \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \end{aligned} \quad (90)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = k_3 C_m \{C_{aa0} - [3C_{g0} + 2C_{m0} + C_{d0}] + [3C_g + 2C_m + C_d]\} \quad (91)$$

ANEXOS A1.4 Primeira Ordem Reversível

O modelo de primeira ordem reversível para cada substância inserida na regressão foi descrito pelas Equações (92-96):

$$\frac{dC_g}{dt} = k_2 C_m - k_1 C_g \quad (92)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = k_4 C_d - k_3 C_m - k_2 C_m + k_1 C_g \quad (93)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = k_6 C_t - k_5 C_d - k_4 C_d + k_3 C_m \quad (94)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = k_5 C_d - k_6 C_t \quad (95)$$

$$\frac{dC_{aa}}{dt} = k_2 C_m - k_1 C_g + k_4 C_d - k_3 C_m + k_6 C_t - k_5 C_d \quad (96)$$

Esse modelo contém a concentração do ácido acético na regressão para as resinas PSEGDMA e Amberlyst 36. Para o modelo sem essa concentração, foi somente desconsiderada a Equação (96). Enquanto isso, para os demais experimentos, foi utilizado o modelo a seguir:

$$\frac{dC_g}{dt} = k_2 C_m - k_1 C_g \quad (97)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = k_4 C_d - k_3 C_m - k_2 C_m + k_1 C_g \quad (98)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = -k_4 C_d + k_3 C_m \quad (99)$$

$$\frac{dC_{aa}}{dt} = k_2 C_m - k_1 C_g + k_4 C_d - k_3 C_m \quad (100)$$

Vale-se denotar que a Equação (100) foi desconsiderada para o modelo 11 sem a concentração do ácido acético na regressão.

Os parâmetros cinéticos para o modelo 11 foram representados nas Tabelas 27 a 30.

Tabela 27 - Parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para primeira ordem reversível (modelo 11).

EXP	k_1 (10^5)	k_2 (10^5)	k_3 (10^5)
B80	2,1±0,5	0,58±2,45	0,17±0,36
B90	2,9±0,4	-1,4±1,2	0,58±0,47
T85	1,9±0,4	-2,8±1,7	0,32±0,43
T95	4,1±0,5	-1,1±1,0	1,5±0,7
T81	2,0±0,6	-5,5±2,2	0,58±0,86
T91	5,6±1,0	-0,21±1,94	2,7±1,5
M85	1,9±0,4	0,28±2,48	0,10±0,29
M95	4,2±0,5	2,6±1,2	0,92±0,38
M81	1,9±0,7	2,5±3,8	0,20±0,56
M91	3,2±0,5	0,14±1,58	0,71±0,63
A85	12±1	1,9±1,3	12±4
A95	15±1	-2,3±1,0	10±2
A81	18±1	-0,97±0,76	11±1
A91	29±1	2,5±0,9	16±1
A80	14±1	-2,5±0,9	12±2
A90	19±1	-0,46±0,97	19±2
S80	13±1	-3,2±1,1	12±3
S90	23±2	5,3±1,6	21±3

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Tabela 28 - Parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para primeira ordem reversível (modelo 11).

EXP	k_4 (10^5)	k_5 (10^5)	k_6 (10^5)
B80	-12±19	0±0	0±0
B90	-9,3±8,2	0±0	0±0
T85	-13±12	0±0	0±0
T95	-4,0±5,6	0±0	0±0
T81	-13±14	0±0	0±0
T91	-2,1±6,9	0±0	0±0
M85	-16±25	0±0	0±0
M95	-5,0±4,4	0±0	0±0
M81	-8,3±28,4	0±0	0±0
M91	-5,4±10,2	0±0	0±0
A85	18±8	2,7±5,3	30±76
A95	9,5±4,0	4,2±7,8	39±87
A81	9,5±2,3	3,4±3,6	33±42
A91	13±2	4,8±2,3	36±20
A80	8,7±3,4	531±3903	4109±30225
A90	14±2	348±545	2330±3659
S80	8,4±4,3	12±48	100±418
S90	16±3	6,7±5,5	40±38

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

Tabela 29 - Parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para primeira ordem reversível (modelo 11) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	k_1 (10^5)	k_2 (10^5)	k_3 (10^5)
B80	2,7±0,6	2,8±2,6	0,32±0,57
B90	3,6±0,5	0,60±1,48	0,80±0,72
T85	2,3±0,5	-1,8±1,8	0,54±0,67
T95	5,2±0,7	0,50±1,40	2,7±1,6
T81	2,8±0,9	-4,0±2,6	1,3±1,9
T91	5,0±0,9	-0,47±1,81	1,9±1,2
M85	2,1±0,6	0,15±2,99	0,22±0,61
M95	5,4±1,1	3,8±2,3	2,1±1,4
M81	2,1±0,8	2,1±4,0	0,35±0,89
M91	3,9±0,7	0,79±1,98	1,1±1,1
A85	13±1	2,5±1,2	13±4
A95	16±1	-2,3±0,8	11±2
A81	21±2	-0,96±0,98	14±3
A91	32±1	4,1±1,0	18±2
A80	15±1	-0,54±1,10	12±3
A90	20±2	3,1±1,8	17±3
S80	12±1	-1,7±1,3	9,3±3,1
S90	23±2	7,2±2,0	19±3

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_1 é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor.

Tabela 30 - Parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para primeira ordem reversível (modelo 11) com a concentração do reagente ácido acético na regressão.

EXP	k_4 (10^5)	k_5 (10^5)	k_6 (10^5)
B80	-6,0±19,6	0±0	0±0
B90	-4,6±10,5	0±0	0±0
T85	-8,1±13,1	0±0	0±0
T95	4,2±9,3	0±0	0±0
T81	-4,2±17,8	0±0	0±0
T91	-5,5±6,7	0±0	0±0
M85	-9,6±28,2	0±0	0±0
M95	3,2±9,6	0±0	0±0
M81	-3,9±30,1	0±0	0±0
M91	-0,26±13,78	0±0	0±0
A85	21±9	2,9±5,7	34±81
A95	11±4	6,2±13,0	60±141
A81	14±4	7,4±15,7	76±173
A91	15±2	6,5±4,7	53±42
A80	9,5±4,0	38±251	316±2142
A90	15±5	264±3588	1987±27021
S80	6,4±5,1	3,6±9,8	29±100
S90	15±4	4,7±4,6	28±33

Em que (EXP) é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético com seu desvio padrão (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C.

Fonte: Autor.

As Tabelas 28 e 30 demonstram valores inconsistentes para os últimos parâmetros cinéticos (k_5 e k_6), principalmente quando analisados em conjunto com os respectivos desvios padrões. Essas inconsistências verificam a veracidade de anular os modelos com reversibilidade do corpo principal do trabalho.

Tabela 31 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos (k_1 a k_3) para primeira ordem reversível (modelo 11).

EXP	$k_1 (10^5)$				$k_2 (10^5)$				$k_3 (10^5)$			
	*		**		*		**		*		**	
B80	0,98	3,12	1,41	3,97	-4,43	5,58	-2,47	8,03	-0,57	0,91	-0,84	1,47
B90	2,11	3,71	2,54	4,61	-3,94	1,14	-2,38	3,59	-0,37	1,53	-0,66	2,26
T85	1,10	2,76	1,34	3,28	-6,29	0,70	-5,45	1,88	-0,55	1,19	-0,82	1,90
T95	3,16	5,04	3,76	6,57	-3,27	1,01	-2,33	3,34	0,04	2,87	-0,54	5,86
T81	0,81	3,22	1,06	4,60	-10,13	-0,95	-9,27	1,27	-1,17	2,33	-2,55	5,24
T91	3,61	7,69	3,29	6,72	-4,18	3,77	-4,13	3,19	-0,43	5,82	-0,50	4,32
M85	0,95	2,75	0,87	3,29	-4,80	5,36	-5,89	6,19	-0,49	0,69	-1,01	1,45
M95	3,16	5,16	3,20	7,66	0,20	4,99	-0,82	8,45	0,14	1,71	-0,72	4,82
M81	0,51	3,21	0,54	3,69	-5,38	10,32	-5,87	10,13	-0,95	1,35	-1,44	2,14
M91	2,20	4,22	2,41	5,31	-3,09	3,38	-3,21	4,79	-0,57	1,99	-1,17	3,44
A85	9,55	14,25	10,45	14,82	-0,75	4,63	0,04	4,93	3,96	19,21	4,70	21,45
A95	12,81	17,92	13,90	18,26	-4,23	-0,29	-3,87	-0,65	5,49	14,50	6,73	15,61
A81	16,05	20,41	17,92	24,10	-2,50	0,56	-2,94	1,02	8,00	13,71	9,22	19,46
A91	26,66	31,71	28,75	34,75	0,70	4,29	2,01	6,14	13,98	18,99	14,74	21,11
A80	11,89	16,46	12,14	17,10	-4,38	-0,60	-2,76	1,68	7,36	17,19	6,30	17,08
A90	17,16	21,67	16,69	24,03	-2,42	1,50	-0,41	6,63	14,11	23,03	10,56	24,14
S80	10,43	15,52	9,49	14,89	-5,46	-0,89	-4,27	0,90	5,64	17,74	3,14	15,54
S90	19,27	25,80	19,16	27,25	2,19	8,50	3,18	11,18	14,63	26,53	12,43	26,26

Em que EXP é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L⁻¹ e 1 é 10 g L⁻¹ de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em °C; * são os intervalos de confiança com a exclusão da concentração de ácido acético na regressão e ** são os intervalos com a inclusão da concentração do reagente na regressão.

Fonte: Autor.

Tabela 32 – Intervalo de confiança para os parâmetros cinéticos (k_4 a k_6) para primeira ordem reversível (modelo 11).

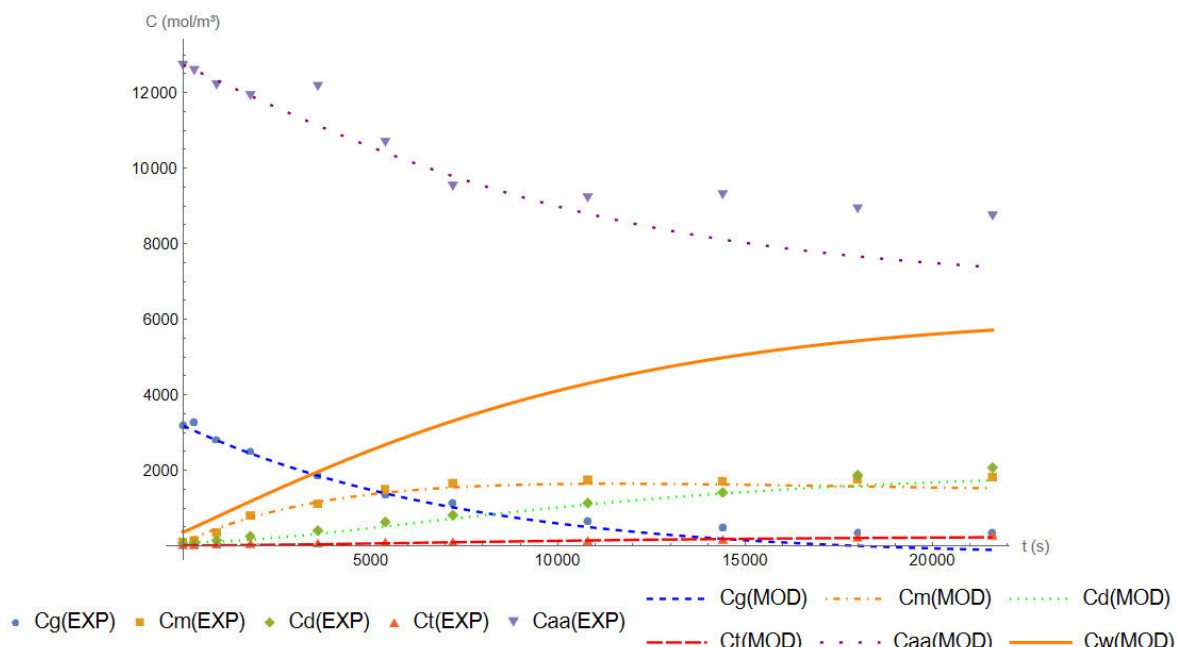
EXP	$k_4 (10^5)$				$k_5 (10^5)$				$k_6 (10^5)$			
	*		**		*		**		*		**	
B80	-50,81	26,18	-45,61	33,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B90	-26,11	7,56	-25,84	16,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T85	-37,89	11,61	-34,65	18,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T95	-15,40	7,46	-14,62	23,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T81	-41,85	15,51	-40,13	31,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T91	-16,08	11,95	-19,13	8,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M85	-67,51	35,70	-66,65	47,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M95	-13,98	3,97	-16,16	22,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M81	-66,40	49,78	-64,73	56,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M91	-26,30	15,60	-28,12	27,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A85	1,16	34,62	3,05	39,09	-8,12	13,45	-8,58	14,37	-123,60	184,30	-128,12	195,58
A95	1,29	17,69	3,68	19,23	-11,63	20,04	-20,05	32,35	-136,37	214,90	-223,16	343,47
A81	4,84	14,12	6,70	22,13	-3,79	10,59	-24,29	39,00	-51,79	116,87	-273,00	424,11
A91	9,75	15,89	11,12	19,04	0,12	9,41	-2,90	15,93	-5,03	76,54	-31,34	137,36
A80	1,93	15,56	1,38	17,54	-7370,05	8432,87	-467,48	542,79	****	***	-3988,15	4619,65
A90	9,09	18,89	5,64	23,88	-755,56	1450,56	-6945,25	7473,95	-5076,71	9736,15	****	***
S80	-0,42	17,15	-3,83	16,73	-85,75	110,42	-15,98	23,27	-745,67	945,95	-172,52	230,54
S90	9,19	22,46	7,17	23,12	-4,53	17,86	-4,53	13,92	-36,63	116,92	-38,85	94,30

Em que EXP é os dados experimentais; k_i é o parâmetro cinético (em s^{-1}); A é Amberlyst 36; S é PSEGDMA; T e M são PSTMPTA 2 e 4, respectivamente; B é o branco; 5 é 5 g L^{-1} e 1 é 10 g L^{-1} de catalisador; 80 e 90 são as temperaturas em $^{\circ}\text{C}$; * são os intervalos de confiança com a exclusão da concentração de ácido acético na regressão e ** são os intervalos com a inclusão da concentração do reagente na regressão; *** são valores maiores do que 10^5 e **** são valores menores do que -10^5 .

Fonte: Autor.

As Figuras 60-63 apresentaram os resultados de ajuste de curva para cinética de primeira ordem reversível.

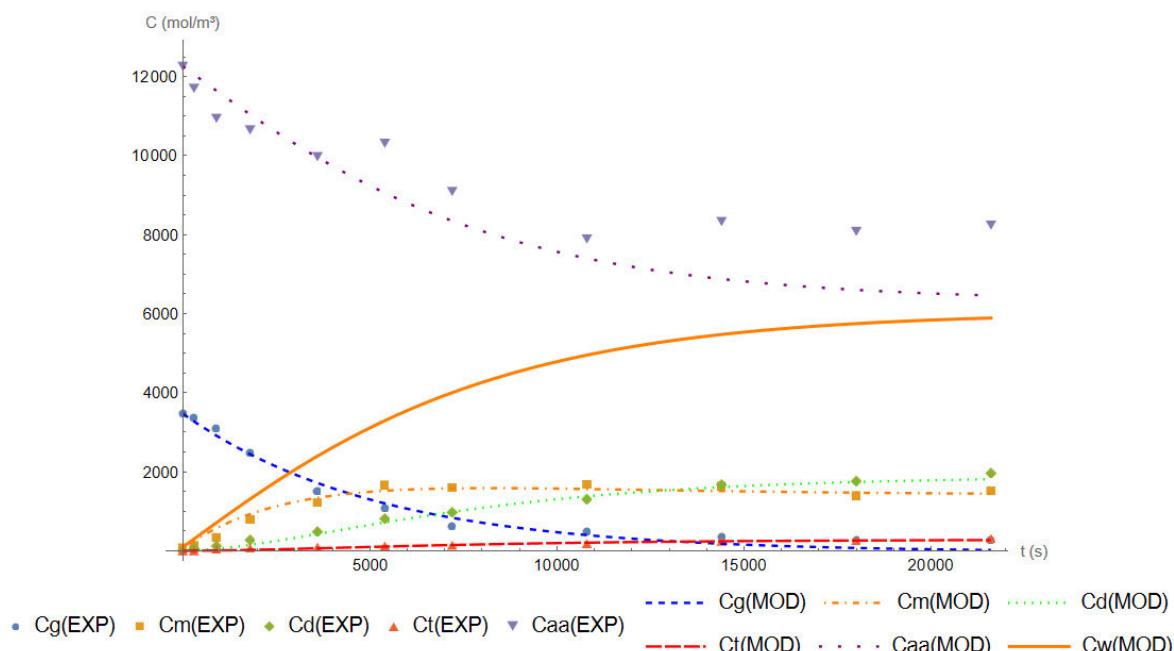
Figura 60 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

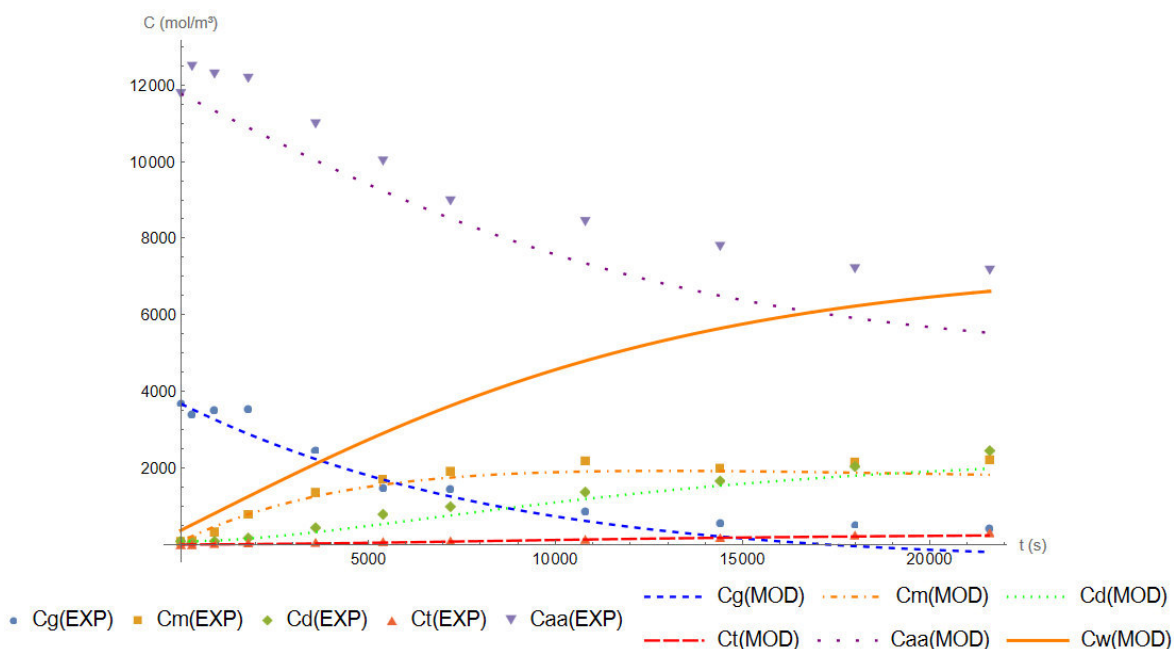
Figura 61 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A90.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

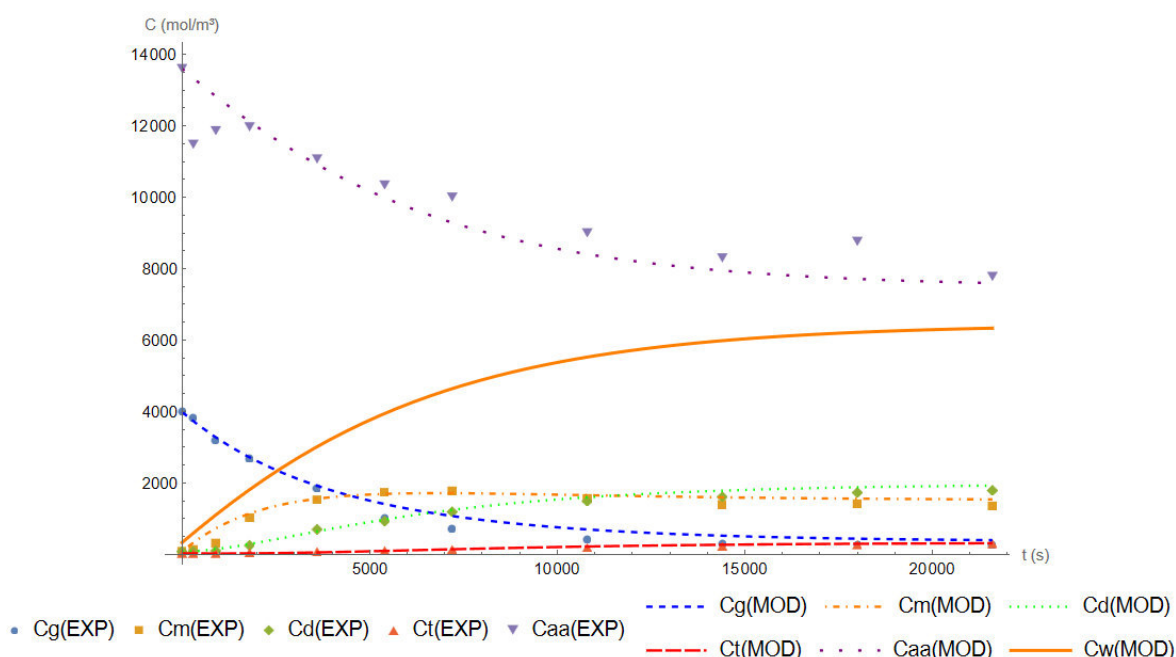
Figura 62 - Ajuste do modelo 11 para o experimento S80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSEGDMA.

Fonte: Autor.

Figura 63 - Ajuste do modelo 11 para o experimento S90.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSEGDMA.

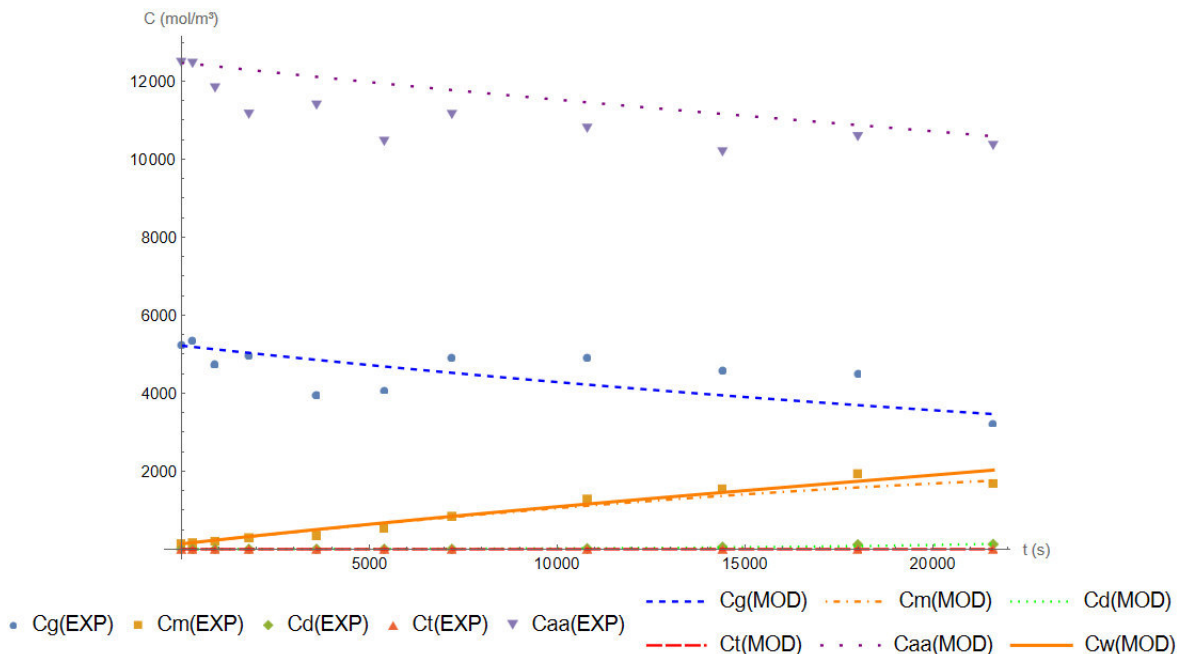
Fonte: Autor.

Igualmente ao modelo 22 (segunda ordem reversível), as Figuras 60 e 62 possuem inconsistências na curva do Glicerol, com a mesma possibilidade dos baixos valores para o parâmetro reversível k_2 (-2,49 e -3,17, respectivamente) descritos na Tabela 22.

Como descrito no item A.2.1, os modelos reversíveis foram apresentados para demonstrar as incoerências dos valores dos parâmetros, no caso o modelo de primeira ordem reversível (modelo 11). Isso é visível principalmente com a comparação dos parâmetros cinéticos com seus altos desvios padrões para k_2 (B80, T91, M85, M81 e M91), k_3 (B80, T85, T81, M85 e M81), k_4 (B80, T95, T81, T91, M85, M81 e M91), k_5 (A85, A95 e A81) e k_6 (A85, A95 e A81).

As Figuras 64 a 77 apresentaram os resultados de ajuste de curva para cinética de primeira ordem reversível.

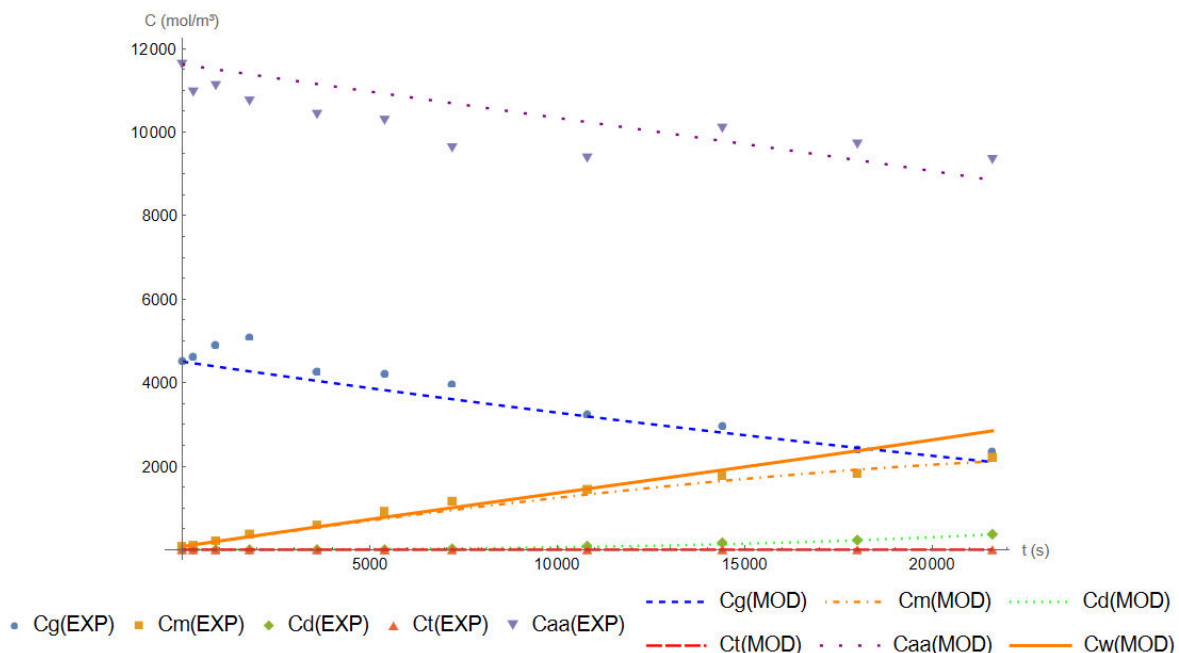
Figura 64 - Ajuste do modelo 11 para o experimento B80.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s).

Fonte: Autor.

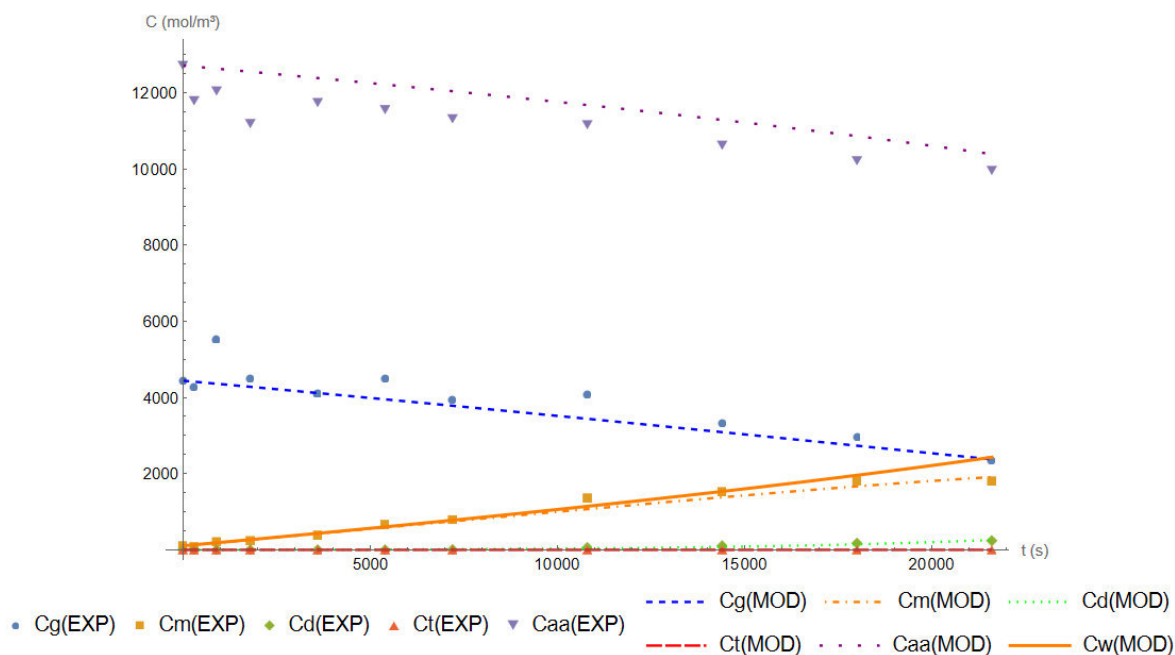
Figura 65 - Ajuste do modelo 11 para o experimento B90.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s).

Fonte: Autor.

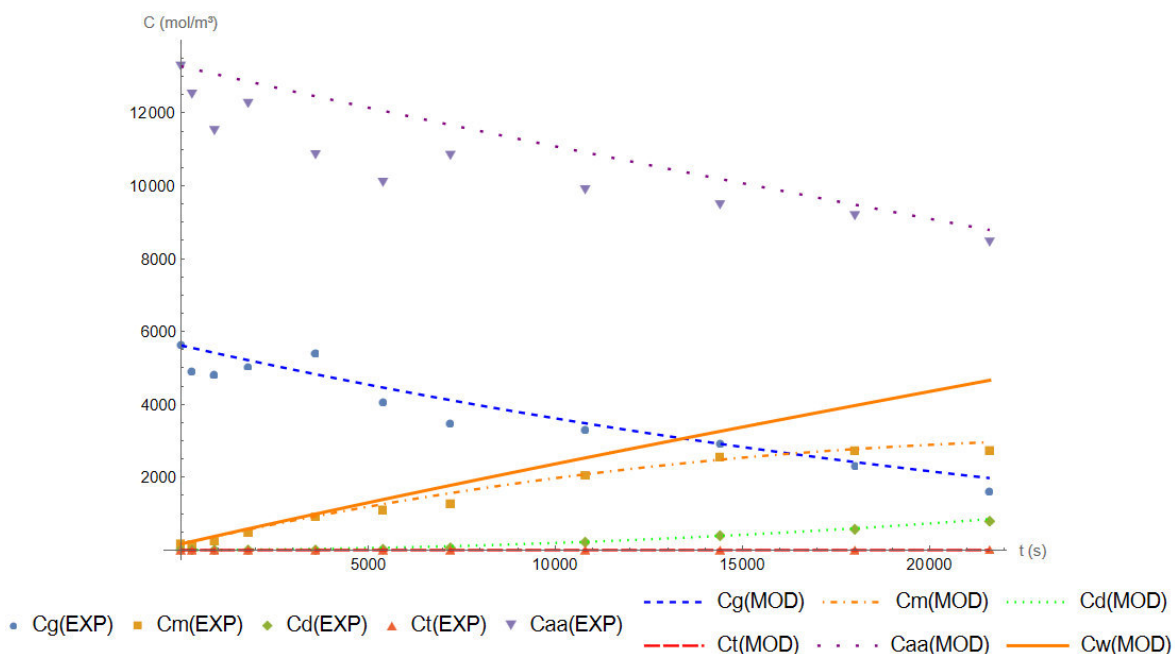
Figura 66 - Ajuste do modelo 11 para o experimento T85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L⁻¹ de PSTMPA-2.

Fonte: Autor.

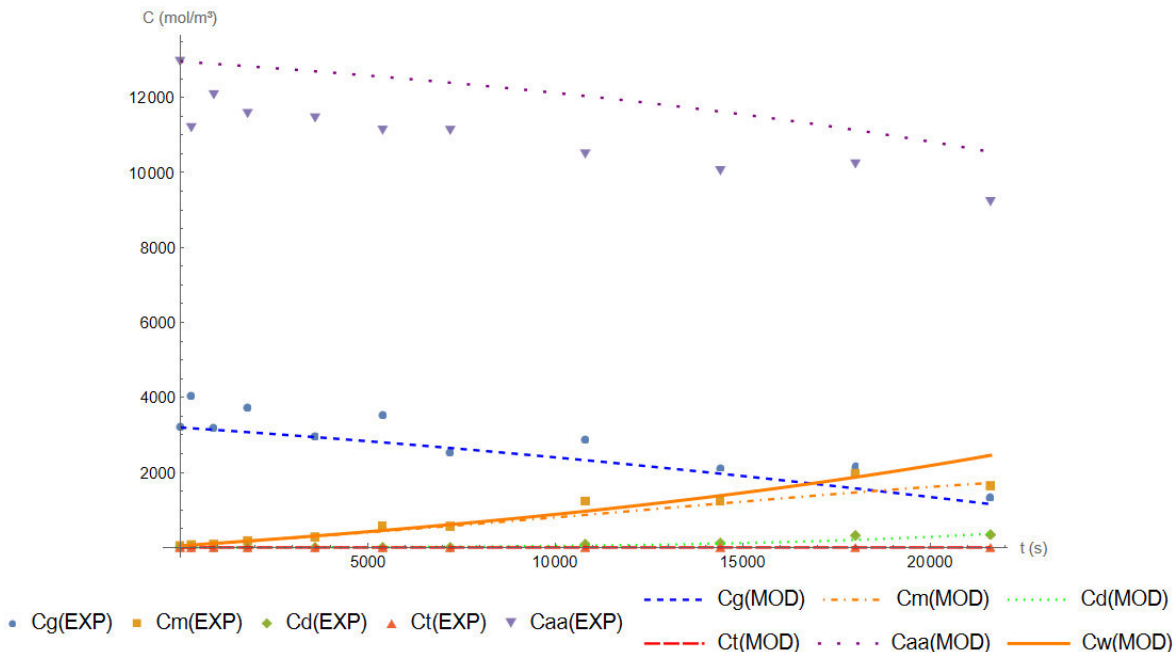
Figura 67 - Ajuste do modelo 11 para o experimento T95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L⁻¹ de PSTMPA-2.

Fonte: Autor.

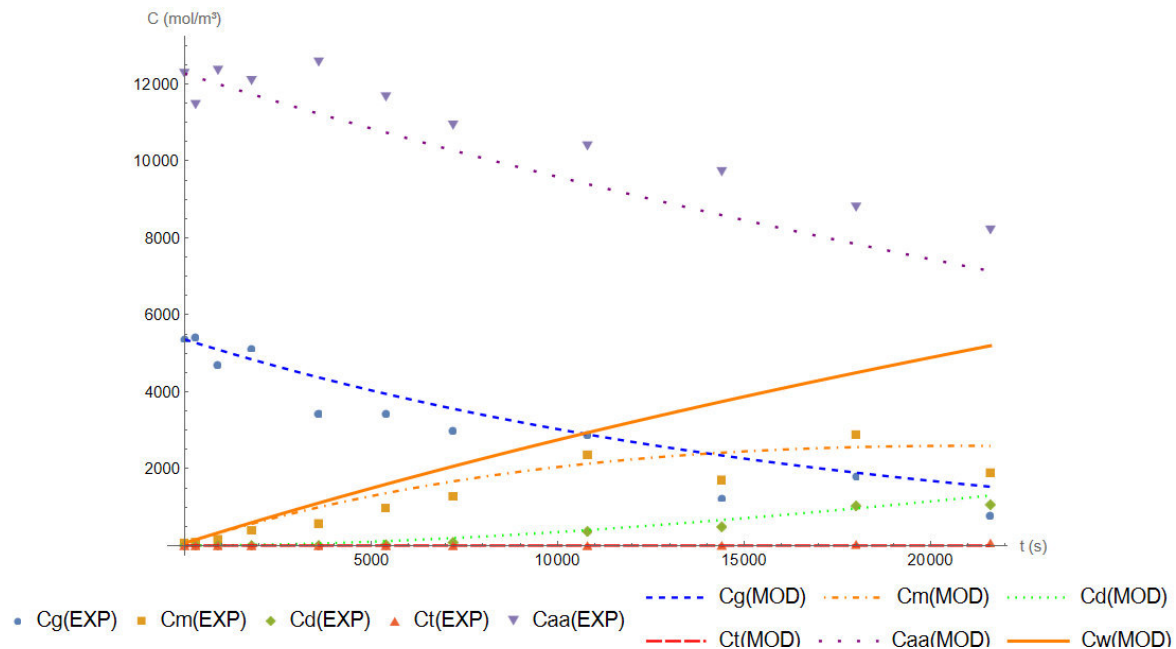
Figura 68 - Ajuste do modelo 11 para o experimento T81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPA-2.

Fonte: Autor.

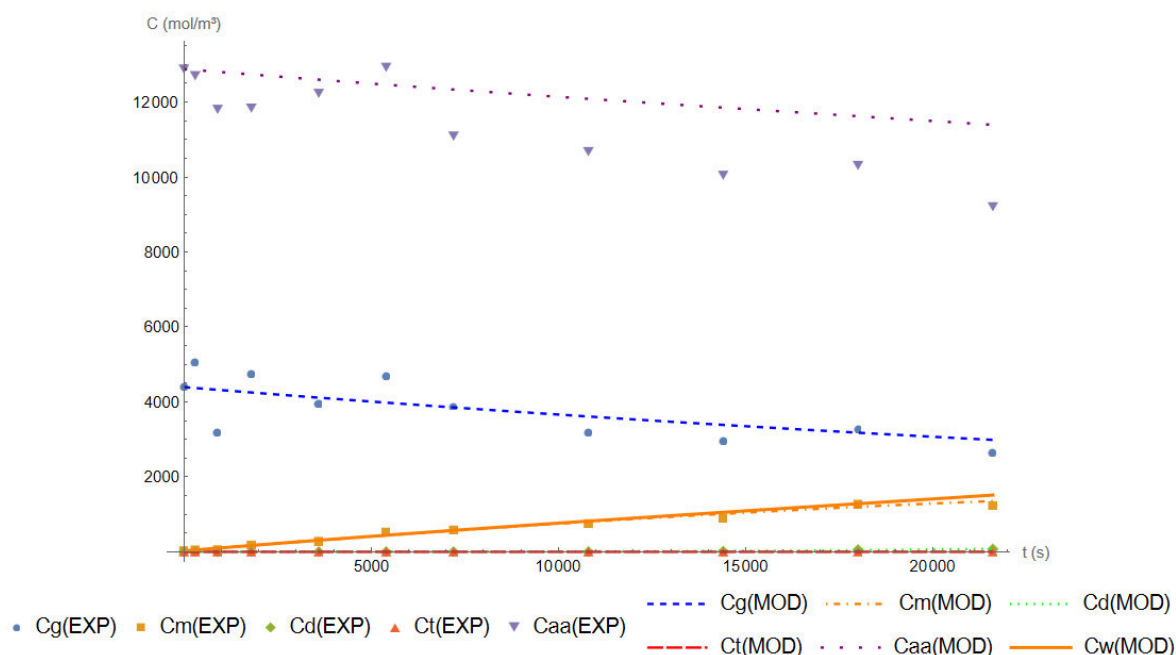
Figura 69 - Ajuste do modelo 11 para o experimento T91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPA-2.

Fonte: Autor.

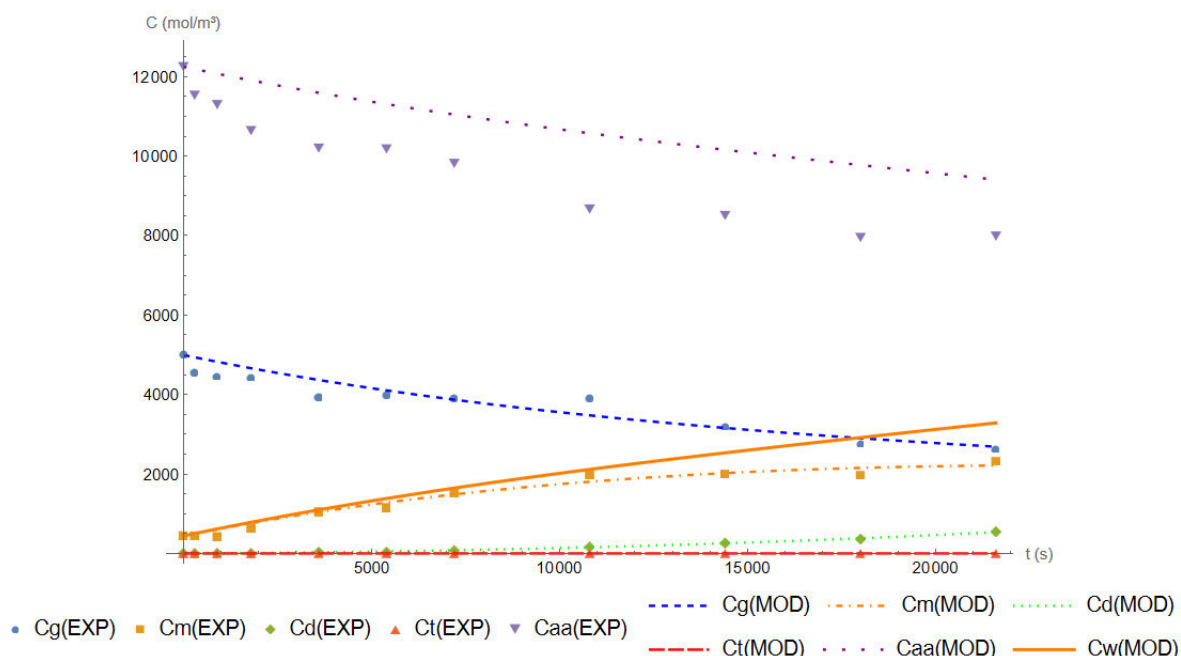
Figura 70 - Ajuste do modelo 11 para o experimento M85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPA-4.

Fonte: Autor.

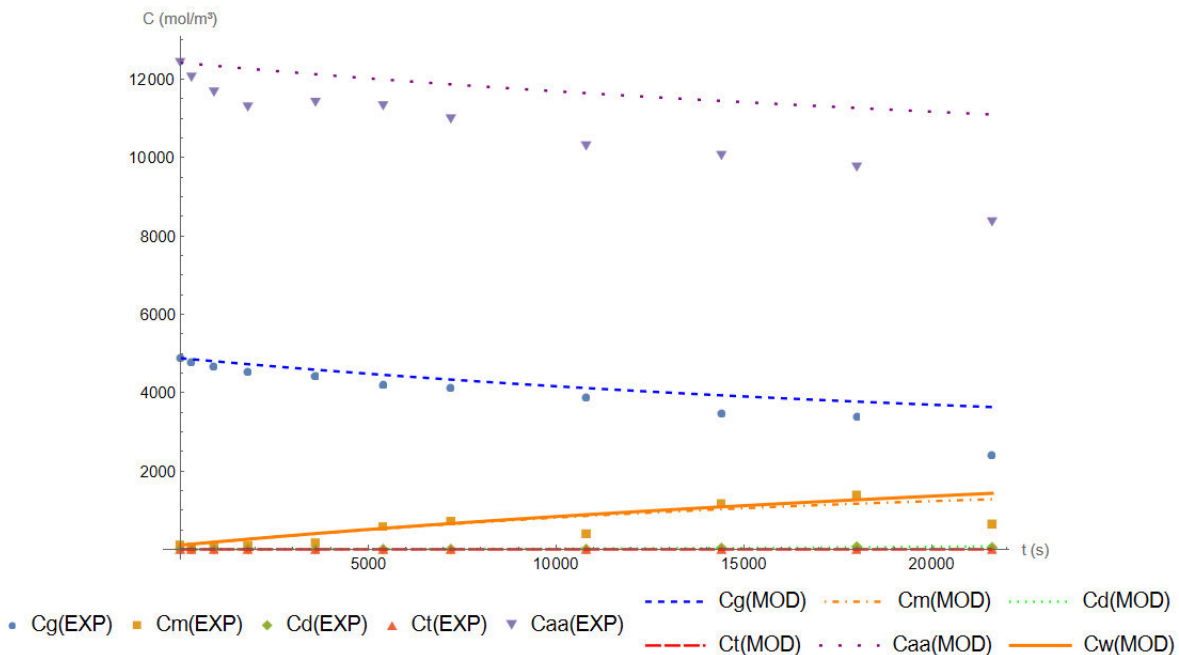
Figura 71 - Ajuste do modelo 11 para o experimento M95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L^{-1} de PSTMPA-4.

Fonte: Autor.

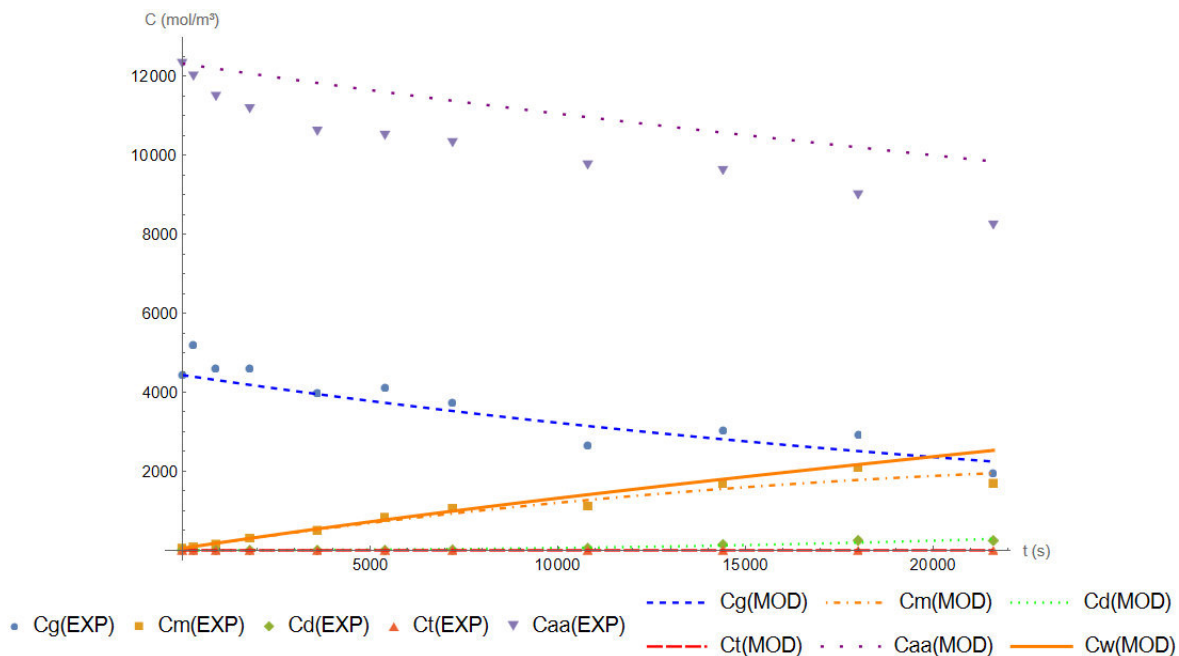
Figura 72 - Ajuste do modelo 11 para o experimento M81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPA-4.

Fonte: Autor.

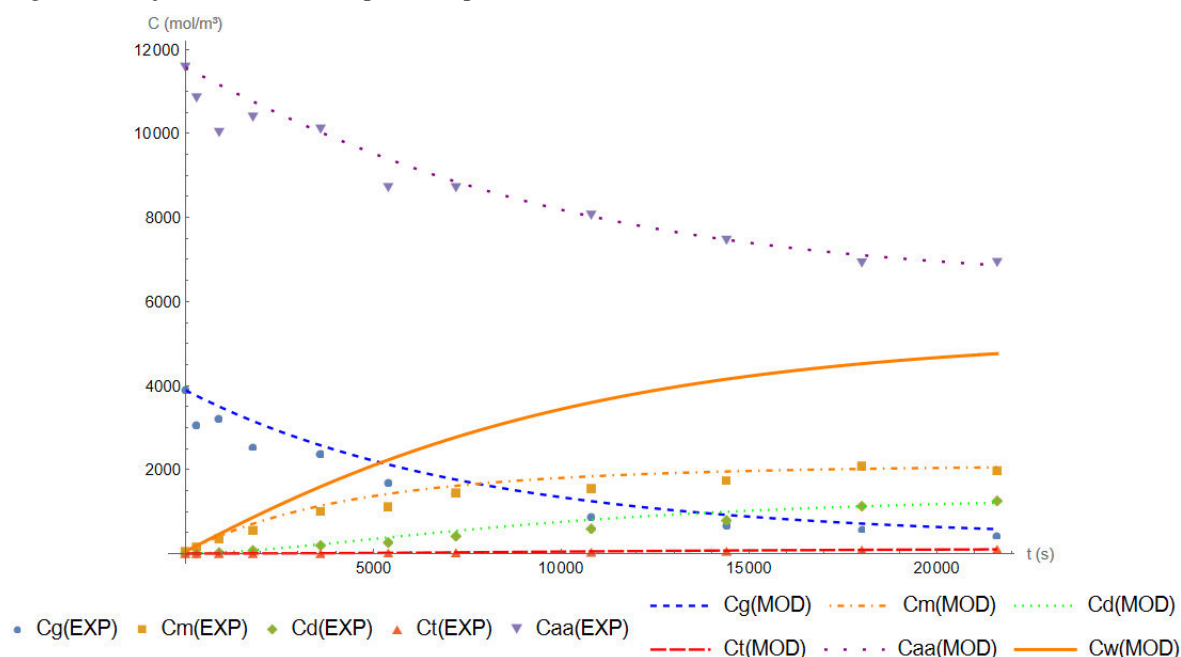
Figura 73 - Ajuste do modelo 11 para o experimento M91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de PSTMPA-4.

Fonte: Autor.

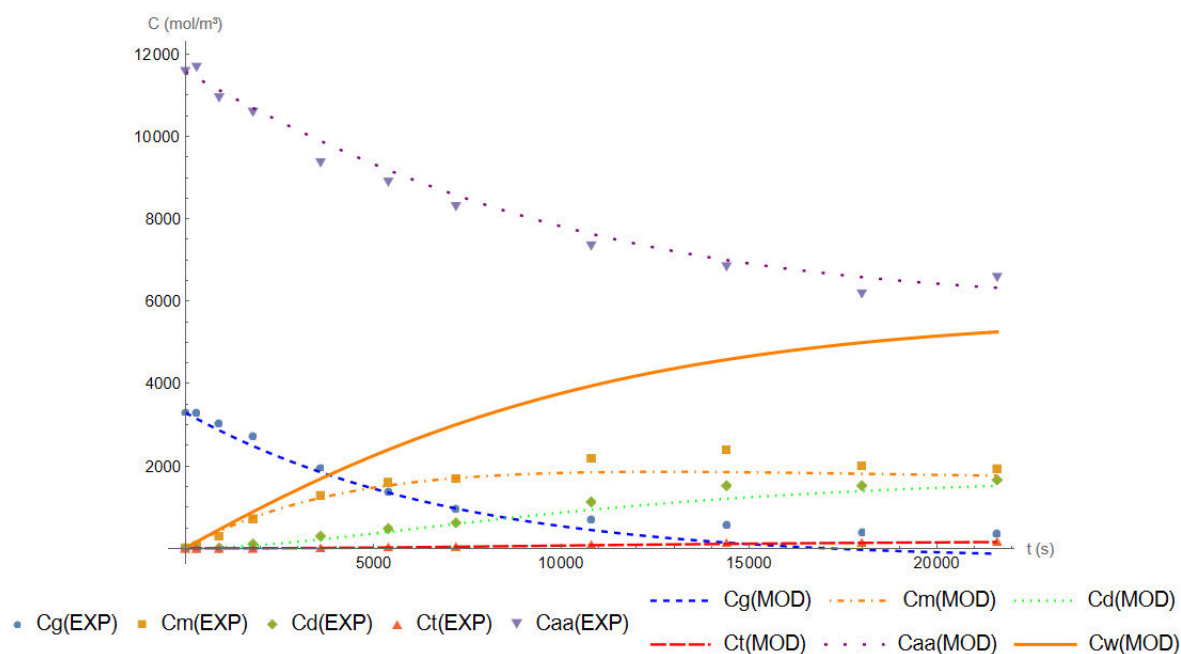
Figura 74 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A85.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L⁻¹ de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

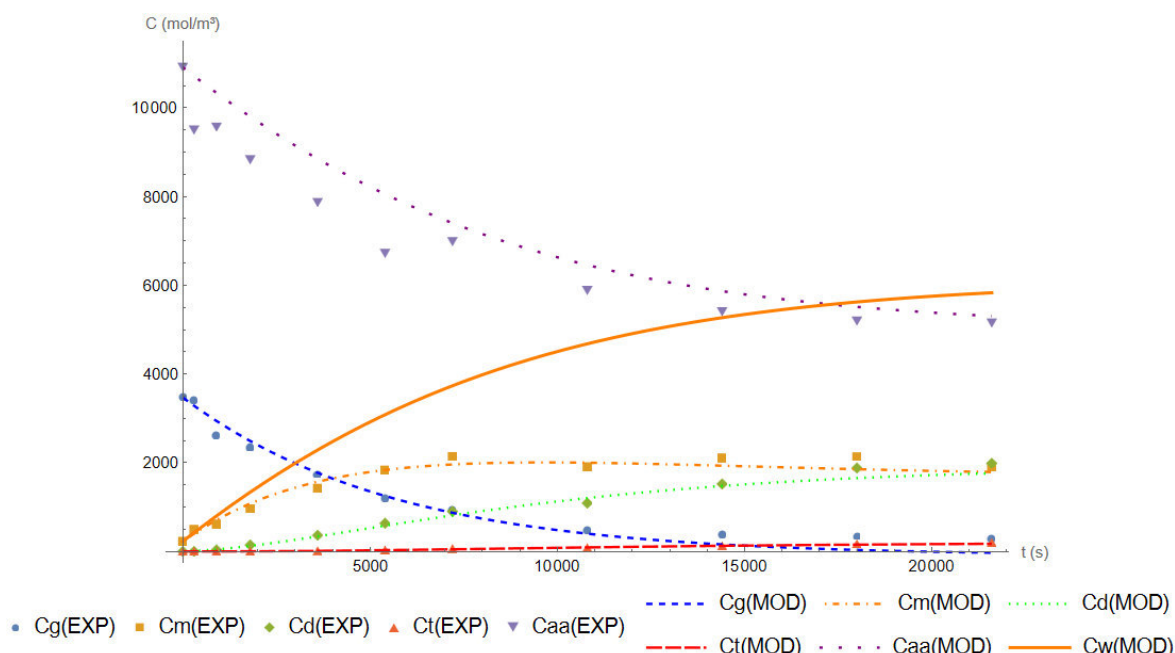
Figura 75 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A95.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 5 g L⁻¹ de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

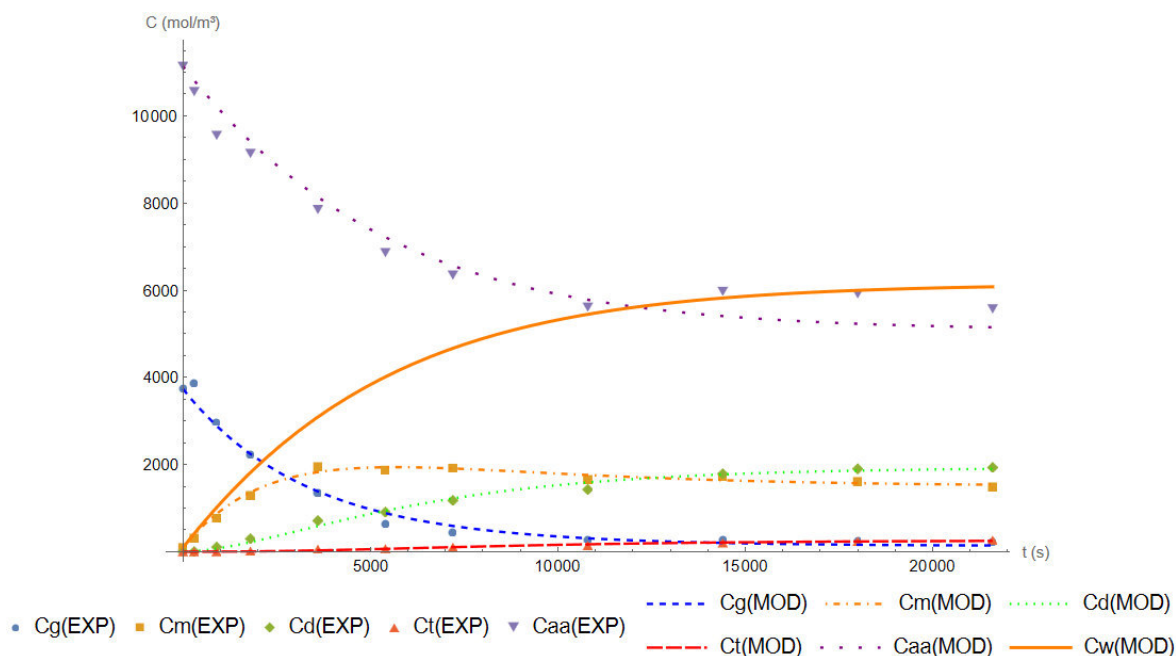
Figura 76 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A81.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 80 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

Figura 77 - Ajuste do modelo 11 para o experimento A91.



Em que: c_j é a concentração molar da substância 'j' em mol m^{-3} ; G, AA, M, D, T e W são respectivamente: glicerol, ácido acético, mono, di, triacetina e água; t é tempo em s; (EXP) é os dados experimentais; e (MOD) é o ajuste do modelo. Experimento realizado nas condições: 4:1 RM (AA:G), 90 °C, 360 minutos (21600 s), 10 g L^{-1} de Amberlyst 36.

Fonte: Autor.

Similar ao modelo 22 e ao 20, as Figuras de 64 a 73 e 76 possuem o deslocamento da curva do ácido acético pelo menos motivo citado anteriormente nos itens A.2.1 e A.2.2. Não há uma diferença visual expressiva entre os modelos anteriores e o um menos complexo, afirmando que há a possibilidade de seu uso sem perdas de acuracidade.

ANEXOS A1.5 Modelo de primeira ordem irreversível

As Equações (45-47) foram incluídas nas Equações (20-22) e integradas. Todas as Equações (101-104) encontram-se na literatura (ZHOU; NGUYEN; ADESINA, 2012; FOGLER, 2016).

$$C_g = C_{g0}e^{-k_1 t} \quad (101)$$

$$C_m = C_{m0} - \frac{C_{g0}(e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t})k_1}{k_1 - k_3} \quad (102)$$

$$C_d = C_{d0} + C_{g0} \frac{k_1 k_3}{(k_1 - k_3)} \left[\frac{e^{-k_3 t} - e^{-k_5 t}}{(k_5 - k_3)} - \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_5 t}}{(k_5 - k_1)} \right] \quad (103)$$

$$C_t = C_{t0} + (C_{g0} + C_{m0} + C_{d0}) - (C_g + C_m + C_d) \quad (104)$$

$$C_{aa} = C_{aa0} - 3C_{g0} + 3C_{g0}e^{-k_1 t} - 2 \frac{C_{g0}(e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t})k_1}{k_1 - k_3} + C_{g0} \frac{k_1 k_3}{(k_1 - k_3)} \left[\frac{e^{-k_3 t} - e^{-k_5 t}}{(k_5 - k_3)} - \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_5 t}}{(k_5 - k_1)} \right] \quad (105)$$

As concentrações iniciais para os ésteres foram introduzidas para garantir que as curvas das respectivas substâncias coincidisse junto com os dados experimentais. O sistema de equações algébricas anterior é para o modelo de primeira ordem irreversível com a concentração do ácido acético na regressão para as resinas Amberlyst 36 e PSEGDM. Para o modelo sem a concentração do regente, foi somente excluída a Equação (105), enquanto o modelo para os demais experimentos possui a Equação (104) omitida.

ANEXOS A1.6 Código modelo 20 sem a concentração de ácido acético

```
ClearAll["Global`*"]
(*20 sem Caa sem k5*)
mod[cat_,temp_]:=Module[{graph},
(*Dados Experimentais*)
```

```

te={0,5,15,30,60,90,120,180,240,300,360};
(*B180*)
cg1[0,80]={5.31,5.24,4.83,4.67,4.33,4.22,5.33,5.48,4.89,4.63,3.51};
cm1[0,80]={0.10,0.13,0.17,0.24,0.37,0.53,0.91,1.39,1.65,1.98,1.80};
cd1[0,80]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.06,0.12,0.14};
ct1[0,80]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[0,80]={12.31,12.11,11.37,10.92,11.00,10.21,11.27,10.20,9.73,10.14,10.19};
cw1[0,80]=cm1[0,80]+2*cd1[0,80]+3*ct1[0,80];
(*B280*)
cg2[0,80]={5.13,5.45,4.62,5.25,3.57,3.91,4.45,4.31,4.25,4.36,2.92};
cm2[0,80]={0.17,0.19,0.22,0.34,0.33,0.53,0.77,1.17,1.43,1.88,1.55};
cd2[0,80]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.05,0.11,0.11};
ct2[0,80]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[0,80]={12.65,12.80,12.28,11.38,11.77,10.70,11.02,11.38,10.64,11.01,10.51};
cw2[0,80]=cm2[0,80]+2*cd2[0,80]+3*ct2[0,80];
(*B190*)
cg1[0,90]={4.19,4.07,4.12,4.09,3.41,3.48,2.99,2.80,2.54,2.31,1.91};
cm1[0,90]={0.04,0.05,0.12,0.25,0.44,0.72,0.85,1.21,1.51,1.77,1.72};
cd1[0,90]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.06,0.14,0.23,0.28};
ct1[0,90]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[0,90]={12.92,12.54,12.74,11.71,11.31,11.78,10.52,10.45,9.93,9.88,9.29};
cw1[0,90]=cm1[0,90]+2*cd1[0,90]+3*ct1[0,90];
(*B290*)
cg2[0,90]={4.82,5.15,5.68,6.08,5.10,4.93,4.93,3.65,3.37,2.47,2.78};
cm2[0,90]={0.11,0.15,0.29,0.49,0.73,1.11,1.46,1.67,2.02,1.88,2.70};
cd2[0,90]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.04,0.11,0.19,0.23,0.46};
ct2[0,90]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[0,90]={10.32,9.37,9.48,9.77,9.53,8.78,8.72,8.30,10.25,9.54,9.39};
cw2[0,90]=cm2[0,90]+2*cd2[0,90]+3*ct2[0,90];
(*T185*)
cg1[1,85]={3.46,3.47,3.24,3.05,3.25,3.05,3.21,3.19,2.59,2.55,2.17};
cm1[1,85]={0.02,0.01,0.04,0.10,0.24,0.35,0.52,0.82,0.90,1.15,1.19};
cd1[1,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.05,0.08};
ct1[1,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[1,85]={13.25,11.55,12.39,11.30,12.09,11.26,12.20,11.11,10.98,10.55,10.36};
cw1[1,85]=cm1[1,85]+2*cd1[1,85]+3*ct1[1,85];
(*T285*)
cg2[1,85]={5.42,5.04,7.78,5.94,4.92,5.94,4.65,4.95,4.04,3.37,2.50};
cm2[1,85]={0.19,0.15,0.38,0.38,0.53,0.98,1.05,1.90,2.15,2.47,2.42};
cd2[1,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.12,0.19,0.30,0.40};
ct2[1,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[1,85]={12.17,12.02,11.69,11.07,11.38,11.84,10.42,11.20,10.25,9.87,9.55};
cw2[1,85]=cm2[1,85]+2*cd2[1,85]+3*ct2[1,85];
(*T195*)
cg1[1,95]={5.36,4.69,5.28,5.32,4.79,3.47,2.68,2.95,2.70,2.36,1.43};
cm1[1,95]={0.16,0.13,0.26,0.48,0.80,0.87,0.89,1.60,2.01,2.37,2.15};
cd1[1,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.13,0.25,0.41,0.54};
ct1[1,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[1,95]={13.80,12.23,11.61,12.40,10.30,10.47,10.55,9.49,9.60,9.61,8.78};
cw1[1,95]=cm1[1,95]+2*cd1[1,95]+3*ct1[1,95];

```

(*T295*)

cg2[1,95]={5.88,5.11,4.31,4.73,6.01,4.64,4.23,3.65,3.13,2.22,1.77};

cm2[1,95]={0.17,0.15,0.20,0.47,1.00,1.32,1.64,2.48,3.08,3.07,3.30};

cd2[1,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.04,0.10,0.30,0.54,0.73,1.04};

ct2[1,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02};

caa2[1,95]={12.76,12.79,11.41,12.11,11.40,9.71,11.11,10.28,9.35,8.74,8.12};

cw2[1,95]=cm2[1,95]+2*cd2[1,95]+3*ct2[1,95];

(*T181*)

cg1[1,81]={3.26,3.28,3.25,3.16,3.25,3.13,2.80,2.68,2.54,2.07,1.60};

cm1[1,81]={0.06,0.07,0.11,0.16,0.30,0.44,0.54,0.81,1.15,1.44,1.68};

cd1[1,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.06,0.15,0.27};

ct1[1,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};

caa1[1,81]={13.54,11.93,11.86,11.50,11.54,11.24,11.50,11.11,9.94,10.97,9.21};

cw1[1,81]=cm1[1,81]+2*cd1[1,81]+3*ct1[1,81];

(*T281*)

cg2[1,81]={3.14,4.78,3.11,4.27,2.66,3.90,2.27,3.07,1.69,2.22,1.04};

cm2[1,81]={0.03,0.07,0.06,0.19,0.26,0.70,0.59,1.65,1.32,2.50,1.61};

cd2[1,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.16,0.17,0.49,0.41};

ct2[1,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};

caa2[1,81]={12.38,10.45,12.28,11.64,11.36,11.01,10.74,9.87,10.15,9.48,9.23};

cw2[1,81]=cm2[1,81]+2*cd2[1,81]+3*ct2[1,81];

(*T191*)

cg1[1,91]={3.78,3.40,3.54,3.43,2.98,2.90,2.17,1.45,0.83,0.46,0.33};

cm1[1,91]={0.04,0.04,0.11,0.25,0.50,0.84,1.06,1.78,1.93,1.92,1.85};

cd1[1,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.06,0.35,0.75,1.23,1.64};

ct1[1,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.06,0.13};

caa1[1,91]={12.16,11.98,12.05,11.78,11.56,10.77,10.37,10.07,8.84,7.67,7.26};

cw1[1,91]=cm1[1,91]+2*cd1[1,91]+3*ct1[1,91];

(*T291*)

cg2[1,91]={6.94,7.42,5.84,6.79,3.87,3.95,3.76,4.27,1.61,3.10,1.21};

cm2[1,91]={0.08,0.12,0.20,0.52,0.63,1.09,1.48,2.92,1.47,3.83,1.92};

cd2[1,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.03,0.10,0.38,0.22,0.83,0.48};

ct2[1,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};

caa2[1,91]={12.38,10.94,12.65,12.39,13.57,12.55,11.48,10.70,10.59,9.92,9.14};

cw2[1,91]=cm2[1,91]+2*cd2[1,91]+3*ct2[1,91];

(*M185*)

cg1[2,85]={4.46,4.50,3.27,4.49,4.44,4.37,4.01,3.53,3.29,2.87,2.49};

cm1[2,85]={0.04,0.05,0.06,0.18,0.33,0.51,0.62,0.86,1.05,1.15,1.22};

cd1[2,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.05,0.08};

ct1[2,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};

caa1[2,85]={12.88,11.79,11.61,11.19,11.39,10.69,10.81,10.48,10.26,9.88,9.71};

cw1[2,85]=cm1[2,85]+2*cd1[2,85]+3*ct1[2,85];

(*M285*)

cg2[2,85]={4.33,5.60,3.08,4.99,3.46,5.00,3.73,2.82,2.62,3.63,2.79};

cm2[2,85]={0.01,0.04,0.04,0.17,0.22,0.53,0.53,0.63,0.75,1.38,1.23};

cd2[2,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.06,0.06};

ct2[2,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};

caa2[2,85]={12.88,13.61,12.00,12.48,13.07,15.16,11.37,10.87,9.83,10.73,8.70};

cw2[2,85]=cm2[2,85]+2*cd2[2,85]+3*ct2[2,85];

(*M195*)

```

cg1[2,95]={4.46,3.62,3.34,3.51,2.87,2.98,3.25,3.16,2.50,1.84,2.11};
cm1[2,95]={0.88,0.82,0.68,0.93,1.32,1.30,1.64,2.11,2.12,1.90,2.54};
cd1[2,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.06,0.06,0.11,0.22,0.30,0.32,0.52};
ct1[2,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[2,95]={12.77,11.37,10.72,10.36,9.61,9.37,9.67,8.05,8.88,8.24,8.51};
cw1[2,95]=cm1[2,95]+2*cd1[2,95]+3*ct1[2,95];
(*M295*)
cg2[2,95]={5.53,5.48,5.55,5.33,4.99,4.96,4.55,4.63,3.86,3.66,3.12};
cm2[2,95]={0.00,0.05,0.16,0.32,0.77,1.00,1.38,1.84,1.86,2.02,2.08};
cd2[2,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.03,0.10,0.22,0.40,0.57};
ct2[2,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[2,95]={11.73,11.69,11.87,10.92,10.79,10.99,9.96,9.28,8.13,7.66,7.46};
cw2[2,95]=cm2[2,95]+2*cd2[2,95]+3*ct2[2,95];
(*M181*)
cg1[2,81]={4.19,4.02,3.88,3.86,3.82,3.66,3.51,3.16,2.87,2.90,2.47};
cm1[2,81]={0.08,0.09,0.13,0.19,0.32,0.45,0.58,0.78,0.98,1.22,1.28};
cd1[2,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.06,0.09};
ct1[2,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[2,81]={12.41,11.93,11.75,11.29,11.41,11.30,10.11,10.21,9.87,9.84,9.38};
cw1[2,81]=cm1[2,81]+2*cd1[2,81]+3*ct1[2,81];
(*M281*)
cg2[2,81]={5.57,5.52,5.45,5.19,5.00,4.71,4.74,4.59,4.06,3.86,2.31};
cm2[2,81]={0.13,0.00,0.00,0.00,0.00,0.69,0.84,0.00,1.34,1.54,0.00};
cd2[2,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.04,0.07,0.00};
ct2[2,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[2,81]={12.44,12.17,11.59,11.29,11.41,11.34,11.86,10.38,10.23,9.67,7.33};
cw2[2,81]=cm2[2,81]+2*cd2[2,81]+3*ct2[2,81];
(*M191*)
cg1[2,91]={3.43,4.61,4.36,4.08,3.69,3.43,3.26,2.84,2.59,2.23,2.06};
cm1[2,91]={0.03,0.06,0.13,0.25,0.45,0.67,0.89,1.21,1.52,1.64,1.86};
cd1[2,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.06,0.13,0.20,0.29};
ct1[2,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[2,91]={12.45,11.04,11.38,10.99,10.22,10.17,10.19,9.83,9.50,9.17,8.53};
cw1[2,91]=cm1[2,91]+2*cd1[2,91]+3*ct1[2,91];
(*M291*)
cg2[2,91]={5.44,5.75,4.82,5.11,4.23,4.79,4.20,2.43,3.45,3.61,1.83};
cm2[2,91]={0.07,0.10,0.17,0.35,0.55,0.99,1.22,1.01,1.85,2.52,1.52};
cd2[2,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.04,0.16,0.30,0.20};
ct2[2,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[2,91]={12.18,12.95,11.58,11.35,10.98,10.82,10.43,9.66,9.71,8.81,7.92};
cw2[2,91]=cm2[2,91]+2*cd2[2,91]+3*ct2[2,91];
(*Tabela*)
dat=Join[Table[{1,te[[i]]*60,Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{2,te[[i]]*60,Median[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{3,te[[i]]*60,Median[{cd1[cat,temp],cd2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}]];
(*Deducao*)
est0=Piecewise[{{ { {k1,1.87*10^-09},{k3,7.83*10^-10} },cat==0&&temp==80},{ { {k1,2.99*10^-09},{k3,1.18*10^-09} },cat==0&&temp==90},{ { {k1,2.57*10^-09},{k3,1.09*10^-

```

```

09} },cat==1&&temp==85},{ { {k1,3.94*10^-09},{k3,1.78*10^-
09} },cat==1&&temp==95},{ { {k1,3.17*10^-09},{k3,1.35*10^-
09} },cat==1&&temp==81},{ { {k1,4.07*10^-09},{k3,3.94*10^-
09} },cat==1&&temp==91},{ { {k1,1.65*10^-09},{k3,4.47*10^-
10} },cat==2&&temp==85},{ { {k1,2.73*10^-09},{k3,1.53*10^-
09} },cat==2&&temp==95},{ { {k1,1.87*10^-09},{k3,5.75*10^-
10} },cat==2&&temp==81},{ { {k1,2.82*10^-09},{k3,9.61*10^-
10} },cat==2&&temp==91} }];
(*Inicio*)
aa=Median[{caa1[cat,temp][[1]],caa2[cat,temp][[1]]}]*1000;
gl=Median[{cg1[cat,temp][[1]],cg2[cat,temp][[1]]}]*1000;
mo=Median[{cm1[cat,temp][[1]],cm2[cat,temp][[1]]}]*1000;
di=Median[{cd1[cat,temp][[1]],cd2[cat,temp][[1]]}]*1000;
tr=Median[{ct1[cat,temp][[1]],ct2[cat,temp][[1]]}]*1000;
wa=Median[{cw1[cat,temp][[1]],cw2[cat,temp][[1]]}]*1000;
(*Equacao modelo 20 sem Caa sem r3*)
r1=-k1*cg[t]*(aa-(3*gl+2*mo+di)+3*cg[t]+2*cm[t]+cd[t]);
r2=-k3*cm[t]*(aa-(3*gl+2*mo+di)+3*cg[t]+2*cm[t]+cd[t]);
model=ParametricNDSolveValue[{cg'[t]==r1,cm'[t]==r2-r1,cd'[t]==-
r2,cg[0]==gl,cm[0]==mo,cd[0]==di},{cg,cm,cd},{t,0,21600},{k1,k3}];
conc[k1_?NumberQ,k3_?NumberQ,b_?NumberQ,t_?NumberQ]:=model[k1,k3][[b]][t];
(*Regressao*)
minimo=NonlinearModelFit[dat,{conc[k1,k3,b,t]},est0,{b,t},Weights-
>Join[1/Table[Max[Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Medi
an[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{cd1[cat,temp],cd2[c
at,temp]}]*1000],11]]];
(*Parametros Cineticos*)
kresp={k1/.minimo["BestFitParameters"],k3/.minimo["BestFitParameters"]};
(*Modelos tr, aa e w *)
trmodel[k_,te_]:=tr+(model[k[[1]],k[[2]]][[1]][0]+model[k[[1]],k[[2]]][[2]][0]+model[k[[1
]],k[[2]]][[3]][0])-
(model[k[[1]],k[[2]]][[1]][te]+model[k[[1]],k[[2]]][[2]][te]+model[k[[1]],k[[2]]][[3]][te]);
aamodel[k_,te_]:=aa-
(3*model[k[[1]],k[[2]]][[1]][0]+2*model[k[[1]],k[[2]]][[2]][0]+model[k[[1]],k[[2]]][[3]][0
])+(3*model[k[[1]],k[[2]]][[1]][te]+2*model[k[[1]],k[[2]]][[2]][te]+model[k[[1]],k[[2]]][[3
]][te]);
wmodel[k_,te_]:=wa+3*model[k[[1]],k[[2]]][[1]][0]+2*model[k[[1]],k[[2]]][[2]][0]+mode
l[k[[1]],k[[2]]][[3]][0]-
(3*model[k[[1]],k[[2]]][[1]][te]+2*model[k[[1]],k[[2]]][[2]][te]+model[k[[1]],k[[2]]][[3]][t
e]);
(*Grafico*)
graph={ minimo[{"RSquared","AdjustedRSquared","AICc","BIC","ParameterConfidenceI
ntervalTable","ParameterTable"},k1/.minimo["BestFitParameters"],k3/.minimo["BestFitP
arameters"],Show[ListPlot[{Table[{te[[i]]*60,Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}][[i]]
*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}][[i]]*10
00},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{cd1[cat,temp],cd2[cat,temp]}][[i]]*1000},{
i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{ct1[cat,temp],ct2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Leng
th[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{caa1[cat,temp],caa2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[t
e]}]}],PlotLegends-
>Placed[{"Cg(EXP)","Cm(EXP)","Cd(EXP)","Ct(EXP)","Caa(EXP)"}],Below],PlotMarke

```

```

rs-
>Automatic],Plot[{model[kresp[[1]],kresp[[2]]][[1]][t],model[kresp[[1]],kresp[[2]]][[2]][t],
,model[kresp[[1]],kresp[[2]]][[3]][t],trmodel[kresp,t],aamodel[kresp,t],wmodel[kresp,t]},{t
,0,21600}],PlotLegends-
>Placed[{"Cg(MOD)","Cm(MOD)","Cd(MOD)","Ct(MOD)","Caa(MOD)","Cw(MOD)"},
Below],PlotStyle-
>{{Dashed,Blue},{DotDashed,Orange},{Dotted,Green},{AbsoluteDashing[{10,2}],Red},
{AbsoluteDashing[{2,10}],Purple},{Thick,Orange}},PlotRange->All,PlotRange-
>All,ImageSize->Large,AxesLabel->{"t (s)","C (mol/m³)"}]}]
mod[0,80]
mod[0,90]
mod[1,85]
mod[1,95]
mod[1,81]
mod[1,91]
mod[2,85]
mod[2,95]
mod[2,81]
mod[2,91]

```

```
ClearAll["Global`*"]
```

```
(*20 sem Caa*)
```

```
moda[cat_,temp_]:=Module[{grapha},
```

```
(*Dados Experimentais*)
```

```
te={0,5,15,30,60,90,120,180,240,300,360};
```

```
(*A185*)
```

```
cg1[3,85]={4.64,2.93,3.74,2.63,2.64,1.67,1.57,0.85,0.66,0.64,0.46};
```

```
cm1[3,85]={0.07,0.08,0.30,0.46,1.04,1.11,1.59,1.56,1.86,2.58,2.37};
```

```
cd1[3,85]={0.00,0.00,0.00,0.02,0.16,0.23,0.42,0.55,0.82,1.38,1.50};
```

```
ct1[3,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.02,0.03,0.06,0.11,0.13};
```

```
caa1[3,85]={12.03,10.66,10.30,10.49,10.29,8.59,9.04,8.21,7.43,6.84,7.07};
```

```
cw1[3,85]=cm1[3,85]+2*cd1[3,85]+3*ct1[3,85];
```

```
(*A285*)
```

```
cg2[3,85]={3.14,3.15,2.64,2.42,2.09,1.66,1.28,0.87,0.67,0.49,0.37};
```

```
cm2[3,85]={0.02,0.22,0.40,0.63,0.95,1.11,1.29,1.53,1.59,1.58,1.56};
```

```
cd2[3,85]={0.00,0.00,0.04,0.12,0.22,0.29,0.40,0.62,0.75,0.87,1.00};
```

```
ct2[3,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.02,0.03,0.05,0.06,0.07};
```

```
caa2[3,85]={11.12,11.03,9.74,10.28,9.91,8.83,8.37,7.89,7.48,6.99,6.78};
```

```
cw2[3,85]=cm2[3,85]+2*cd2[3,85]+3*ct2[3,85];
```

```
(*A195*)
```

```
cg1[3,95]={3.33,3.34,3.14,2.98,2.09,1.43,0.93,0.77,0.66,0.41,0.36};
```

```
cm1[3,95]={0.01,0.06,0.28,0.78,1.40,1.79,1.78,2.65,3.07,2.35,2.29};
```

```
cd1[3,95]={0.00,0.00,0.00,0.10,0.31,0.53,0.65,1.37,1.97,1.81,2.05};
```

```
ct1[3,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.04,0.05,0.12,0.18,0.17,0.21};
```

```
caa1[3,95]={12.04,12.26,11.32,11.14,9.65,9.36,8.82,7.63,7.07,5.95,6.99};
```

```
cw1[3,95]=cm1[3,95]+2*cd1[3,95]+3*ct1[3,95];
```

```
(*A295*)
```

```
cg2[3,95]={3.26,3.22,2.93,2.44,1.81,1.32,0.98,0.62,0.46,0.36,0.33};
```

```
cm2[3,95]={0.00,0.06,0.29,0.65,1.16,1.41,1.59,1.70,1.70,1.64,1.56};
```

```
cd2[3,95]={0.00,0.00,0.02,0.11,0.28,0.43,0.59,0.88,1.07,1.23,1.27};
```



```

ct2[3,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.03,0.04,0.07,0.09,0.12,0.13};
caa2[3,95]={11.10,11.08,10.54,10.02,9.06,8.41,7.76,7.04,6.59,6.39,6.15};
cw2[3,95]=cm2[3,95]+2*cd2[3,95]+3*ct2[3,95];
(*A181*)
cg1[3,81]={3.74,4.01,2.78,2.67,2.06,1.49,1.16,0.55,0.47,0.44,0.33};
cm1[3,81]={0.44,0.83,0.77,1.19,1.69,2.25,2.65,2.15,2.62,2.81,2.45};
cd1[3,81]={0.00,0.00,0.02,0.15,0.41,0.76,1.10,1.19,1.88,2.48,2.57};
ct1[3,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.05,0.09,0.10,0.17,0.24,0.27};
caa1[3,81]={11.38,9.98,10.45,9.73,8.32,6.92,7.47,5.98,5.21,5.19,4.77};
cw1[3,81]=cm1[3,81]+2*cd1[3,81]+3*ct1[3,81];
(*A281*)
cg2[3,81]={3.20,2.80,2.42,2.00,1.40,0.91,0.68,0.38,0.29,0.24,0.21};
cm2[3,81]={0.01,0.16,0.46,0.72,1.15,1.41,1.62,1.66,1.59,1.45,1.36};
cd2[3,81]={0.00,0.00,0.05,0.14,0.32,0.51,0.70,0.99,1.16,1.28,1.40};
ct2[3,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.02,0.04,0.07,0.08,0.10,0.13};
caa2[3,81]={10.44,9.01,8.67,7.92,7.40,6.51,6.49,5.78,5.59,5.19,5.52};
cw2[3,81]=cm2[3,81]+2*cd2[3,81]+3*ct2[3,81];
(*A191*)
cg1[3,91]={4.53,5.08,3.95,2.85,1.77,0.76,0.50,0.32,0.32,0.30,0.26};
cm1[3,91]={0.14,0.33,0.83,1.51,2.46,2.26,2.27,1.97,2.12,1.98,1.79};
cd1[3,91]={0.00,0.00,0.07,0.30,0.85,1.06,1.36,1.67,2.22,2.35,2.36};
ct1[3,91]={0.00,0.00,0.00,0.02,0.08,0.09,0.13,0.17,0.26,0.30,0.33};
caa1[3,91]={12.24,11.74,10.50,10.09,8.55,7.55,6.60,5.90,6.44,6.42,5.89};
cw1[3,91]=cm1[3,91]+2*cd1[3,91]+3*ct1[3,91];
(*A291*)
cg2[3,91]={2.94,2.63,1.98,1.58,0.90,0.51,0.36,0.23,0.20,0.19,0.18};
cm2[3,91]={0.04,0.28,0.69,1.06,1.43,1.47,1.55,1.33,1.30,1.23,1.17};
cd2[3,91]={0.00,0.00,0.14,0.29,0.57,0.75,0.99,1.18,1.35,1.45,1.50};
ct2[3,91]={0.00,0.00,0.00,0.01,0.04,0.05,0.08,0.11,0.14,0.17,0.20};
caa2[3,91]={10.03,9.37,8.60,8.18,7.15,6.17,6.09,5.32,5.50,5.41,5.25};
cw2[3,91]=cm2[3,91]+2*cd2[3,91]+3*ct2[3,91];
(*Tabela*)
data=Join[Table[{1,te[[i]]*60,Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{2,te[[i]]*60,Median[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{3,te[[i]]*60,Median[{cd1[cat,temp],cd2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{4,te[[i]]*60,Median[{ct1[cat,temp],ct2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}]];
(*Deducao*)
est0a=Piecewise[{{ {k1,1.31*10^-08},{k3,4.58*10^-09},{k5,1.81*10^-09} },cat==3&&temp==85},{{ {k1,1.60*10^-08},{k3,7.82*10^-09},{k5,1.81*10^-09} },cat==3&&temp==95},{{ {k1,1.94*10^-08},{k3,8.78*10^-09},{k5,1.41*10^-09} },cat==3&&temp==81},{{ {k1,2.24*10^-08},{k3,9.59*10^-09},{k5,3.31*10^-09} },cat==3&&temp==91}]];
(*Inicio*)
aa=Median[{caa1[cat,temp][[1]],caa2[cat,temp][[1]]}*1000;
gl=Median[{cg1[cat,temp][[1]],cg2[cat,temp][[1]]}*1000;
mo=Median[{cm1[cat,temp][[1]],cm2[cat,temp][[1]]}*1000;di=Median[{cd1[cat,temp][[1]],cd2[cat,temp][[1]]}*1000;
tr=Median[{ct1[cat,temp][[1]],ct2[cat,temp][[1]]}*1000;
wa=Median[{cw1[cat,temp][[1]],cw2[cat,temp][[1]]}*1000;
(*Equacao modelo 20 sem Caa *)

```

```

r1a=-k1*cg[t]*(aa-(3*gl+2*mo+di))+3*cg[t]+2*cm[t]+cd[t];
r2a=-k3*cm[t]*(aa-(3*gl+2*mo+di))+3*cg[t]+2*cm[t]+cd[t];
r3a=-k5*cd[t]*(aa-(3*gl+2*mo+di))+3*cg[t]+2*cm[t]+cd[t];
modela=ParametricNDSolveValue[{cg'[t]==r1a,cm'[t]==r2a-r1a,cd'[t]==r3a-r2a,ct'[t]==-
r3a,cg[0]==gl,cm[0]==mo,cd[0]==di,ct[0]==tr},{cg,cm,cd,ct},{t,0,21600},{k1,k3,k5}};
conca[k1_?NumberQ,k3_?NumberQ,k5_?NumberQ,b_?NumberQ,t_?NumberQ]:=modela[
k1,k3,k5][[b]][t];
(*Regressao*)
minimoa=NonlinearModelFit[data,{conca[k1,k3,k5,b,t]},est0a,{b,t},Weights-
>Join[1/Table[Max[Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Medi
an[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{cd1[cat,temp],cd2[c
at,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{ct1[cat,temp],ct2[cat,temp]}]*1000],11]];
(*Parametros Cineticos*)
krespa={k1/.minimoa["BestFitParameters"],k3/.minimoa["BestFitParameters"],k5/.minimo
a["BestFitParameters"]};
(*Modelos aa e w *)
aamodela[k_,te_]:=aa-
(3*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]]][[1]][0]+2*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]]][[2]][0]+modela[k[[1
]],k[[2]],k[[3]]][[3]][0])+(3*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]]][[1]][te]+2*modela[k[[1]],k[[2]],k
[[3]]][[2]][te]+modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]]][[3]][te]);
wmodela[k_,te_]:=wa+3*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]]][[1]][0]+2*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3
]]][[2]][0]+modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]]][[3]][0]-
(3*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]]][[1]][te]+2*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]]][[2]][te]+modela[k[[
1]],k[[2]],k[[3]]][[3]][te]);
(*Grafico*)
grapha={minimoa[{"RSquared","AdjustedRSquared","AICc","BIC","ParameterConfidenc
eIntervalTable","ParameterTable"}],k1/.minimoa["BestFitParameters"],k3/.minimoa["Best
FitParameters"],k5/.minimoa["BestFitParameters"],Show[ListPlot[{Table[{te[[i]]*60,Medi
an[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{c
m1[cat,temp],cm2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{cd1[
cat,temp],cd2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{ct1[cat,te
mp],ct2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{caa1[cat,temp],
caa2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}]}],PlotLegends-
>Placed[{"Cg(EXP)","Cm(EXP)","Cd(EXP)","Ct(EXP)","Caa(EXP)"}],Below],PlotMarke
rs-
>Automatic],Plot[{modela[krespa[[1]],krespa[[2]],krespa[[3]]][[1]][t],modela[krespa[[1]],
krespa[[2]],krespa[[3]]][[2]][t],modela[krespa[[1]],krespa[[2]],krespa[[3]]][[3]][t],modela[
krespa[[1]],krespa[[2]],krespa[[3]]][[4]][t],aamodela[krespa,t],wmodela[krespa,t]},{t,0,216
00}],PlotLegends-
>Placed[{"Cg(MOD)","Cm(MOD)","Cd(MOD)","Ct(MOD)","Caa(MOD)","Cw(MOD)"}],
Below],PlotStyle-
>{{Dashed,Blue},{DotDashed,Orange},{Dotted,Green},{AbsoluteDashing[{10,2}],Red},
{AbsoluteDashing[{2,10}],Purple},{Thick,Orange}},PlotRange->All,PlotRange-
>All,ImageSize->Large,AxesLabel->{"t (s)","C (mol/m³)"}]}]
moda[3,85]
moda[3,95]
moda[3,81]
moda[3,91]

```

ANEXOS A1.7 Código modelo 20

```

ClearAll["Global`*"]
(*20 sem k5*)
mod[cat_,temp_]:=Module[{graph},
(*Dados Experimentais*)
te={0,5,15,30,60,90,120,180,240,300,360};
(*B180*)
cg1[0,80]={5.31,5.24,4.83,4.67,4.33,4.22,5.33,5.48,4.89,4.63,3.51};
cm1[0,80]={0.10,0.13,0.17,0.24,0.37,0.53,0.91,1.39,1.65,1.98,1.80};
cd1[0,80]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.06,0.12,0.14};
ct1[0,80]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[0,80]={12.31,12.11,11.37,10.92,11.00,10.21,11.27,10.20,9.73,10.14,10.19};
cw1[0,80]=cm1[0,80]+2*cd1[0,80]+3*ct1[0,80];
(*B280*)
cg2[0,80]={5.13,5.45,4.62,5.25,3.57,3.91,4.45,4.31,4.25,4.36,2.92};
cm2[0,80]={0.17,0.19,0.22,0.34,0.33,0.53,0.77,1.17,1.43,1.88,1.55};
cd2[0,80]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.05,0.11,0.11};
ct2[0,80]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[0,80]={12.65,12.80,12.28,11.38,11.77,10.70,11.02,11.38,10.64,11.01,10.51};
cw2[0,80]=cm2[0,80]+2*cd2[0,80]+3*ct2[0,80];
(*B190*)
cg1[0,90]={4.19,4.07,4.12,4.09,3.41,3.48,2.99,2.80,2.54,2.31,1.91};
cm1[0,90]={0.04,0.05,0.12,0.25,0.44,0.72,0.85,1.21,1.51,1.77,1.72};
cd1[0,90]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.06,0.14,0.23,0.28};
ct1[0,90]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[0,90]={12.92,12.54,12.74,11.71,11.31,11.78,10.52,10.45,9.93,9.88,9.29};
cw1[0,90]=cm1[0,90]+2*cd1[0,90]+3*ct1[0,90];
(*B290*)
cg2[0,90]={4.82,5.15,5.68,6.08,5.10,4.93,4.93,3.65,3.37,2.47,2.78};
cm2[0,90]={0.11,0.15,0.29,0.49,0.73,1.11,1.46,1.67,2.02,1.88,2.70};
cd2[0,90]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.04,0.11,0.19,0.23,0.46};
ct2[0,90]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[0,90]={10.32,9.37,9.48,9.77,9.53,8.78,8.72,8.30,10.25,9.54,9.39};
cw2[0,90]=cm2[0,90]+2*cd2[0,90]+3*ct2[0,90];
(*T185*)
cg1[1,85]={3.46,3.47,3.24,3.05,3.25,3.05,3.21,3.19,2.59,2.55,2.17};
cm1[1,85]={0.02,0.01,0.04,0.10,0.24,0.35,0.52,0.82,0.90,1.15,1.19};
cd1[1,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.05,0.08};
ct1[1,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[1,85]={13.25,11.55,12.39,11.30,12.09,11.26,12.20,11.11,10.98,10.55,10.36};
cw1[1,85]=cm1[1,85]+2*cd1[1,85]+3*ct1[1,85];
(*T285*)
cg2[1,85]={5.42,5.04,7.78,5.94,4.92,5.94,4.65,4.95,4.04,3.37,2.50};
cm2[1,85]={0.19,0.15,0.38,0.38,0.53,0.98,1.05,1.90,2.15,2.47,2.42};
cd2[1,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.12,0.19,0.30,0.40};
ct2[1,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[1,85]={12.17,12.02,11.69,11.07,11.38,11.84,10.42,11.20,10.25,9.87,9.55};
cw2[1,85]=cm2[1,85]+2*cd2[1,85]+3*ct2[1,85];

```

(*T195*)

cg1[1,95]={5.36,4.69,5.28,5.32,4.79,3.47,2.68,2.95,2.70,2.36,1.43};
 cm1[1,95]={0.16,0.13,0.26,0.48,0.80,0.87,0.89,1.60,2.01,2.37,2.15};
 cd1[1,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.13,0.25,0.41,0.54};
 ct1[1,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
 caa1[1,95]={13.80,12.23,11.61,12.40,10.30,10.47,10.55,9.49,9.60,9.61,8.78};
 cw1[1,95]=cm1[1,95]+2*cd1[1,95]+3*ct1[1,95];

(*T295*)

cg2[1,95]={5.88,5.11,4.31,4.73,6.01,4.64,4.23,3.65,3.13,2.22,1.77};
 cm2[1,95]={0.17,0.15,0.20,0.47,1.00,1.32,1.64,2.48,3.08,3.07,3.30};
 cd2[1,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.04,0.10,0.30,0.54,0.73,1.04};
 ct2[1,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02};
 caa2[1,95]={12.76,12.79,11.41,12.11,11.40,9.71,11.11,10.28,9.35,8.74,8.12};
 cw2[1,95]=cm2[1,95]+2*cd2[1,95]+3*ct2[1,95];

(*T181*)

cg1[1,81]={3.26,3.28,3.25,3.16,3.25,3.13,2.80,2.68,2.54,2.07,1.60};
 cm1[1,81]={0.06,0.07,0.11,0.16,0.30,0.44,0.54,0.81,1.15,1.44,1.68};
 cd1[1,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.06,0.15,0.27};
 ct1[1,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
 caa1[1,81]={13.54,11.93,11.86,11.50,11.54,11.24,11.50,11.11,9.94,10.97,9.21};
 cw1[1,81]=cm1[1,81]+2*cd1[1,81]+3*ct1[1,81];

(*T281*)

cg2[1,81]={3.14,4.78,3.11,4.27,2.66,3.90,2.27,3.07,1.69,2.22,1.04};
 cm2[1,81]={0.03,0.07,0.06,0.19,0.26,0.70,0.59,1.65,1.32,2.50,1.61};
 cd2[1,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.16,0.17,0.49,0.41};
 ct2[1,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
 caa2[1,81]={12.38,10.45,12.28,11.64,11.36,11.01,10.74,9.87,10.15,9.48,9.23};
 cw2[1,81]=cm2[1,81]+2*cd2[1,81]+3*ct2[1,81];

(*T191*)

cg1[1,91]={3.78,3.40,3.54,3.43,2.98,2.90,2.17,1.45,0.83,0.46,0.33};
 cm1[1,91]={0.04,0.04,0.11,0.25,0.50,0.84,1.06,1.78,1.93,1.92,1.85};
 cd1[1,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.06,0.35,0.75,1.23,1.64};
 ct1[1,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.06,0.13};
 caa1[1,91]={12.16,11.98,12.05,11.78,11.56,10.77,10.37,10.07,8.84,7.67,7.26};
 cw1[1,91]=cm1[1,91]+2*cd1[1,91]+3*ct1[1,91];

(*T291*)

cg2[1,91]={6.94,7.42,5.84,6.79,3.87,3.95,3.76,4.27,1.61,3.10,1.21};
 cm2[1,91]={0.08,0.12,0.20,0.52,0.63,1.09,1.48,2.92,1.47,3.83,1.92};
 cd2[1,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.03,0.10,0.38,0.22,0.83,0.48};
 ct2[1,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
 caa2[1,91]={12.38,10.94,12.65,12.39,13.57,12.55,11.48,10.70,10.59,9.92,9.14};
 cw2[1,91]=cm2[1,91]+2*cd2[1,91]+3*ct2[1,91];

(*M185*)

cg1[2,85]={4.46,4.50,3.27,4.49,4.44,4.37,4.01,3.53,3.29,2.87,2.49};
 cm1[2,85]={0.04,0.05,0.06,0.18,0.33,0.51,0.62,0.86,1.05,1.15,1.22};
 cd1[2,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.05,0.08};
 ct1[2,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
 caa1[2,85]={12.88,11.79,11.61,11.19,11.39,10.69,10.81,10.48,10.26,9.88,9.71};
 cw1[2,85]=cm1[2,85]+2*cd1[2,85]+3*ct1[2,85];

(*M285*)

```

cg2[2,85]={4.33,5.60,3.08,4.99,3.46,5.00,3.73,2.82,2.62,3.63,2.79};
cm2[2,85]={0.01,0.04,0.04,0.17,0.22,0.53,0.53,0.63,0.75,1.38,1.23};
cd2[2,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.06,0.06};
ct2[2,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[2,85]={12.88,13.61,12.00,12.48,13.07,15.16,11.37,10.87,9.83,10.73,8.70};
cw2[2,85]=cm2[2,85]+2*cd2[2,85]+3*ct2[2,85];
(*M195*)
cg1[2,95]={4.46,3.62,3.34,3.51,2.87,2.98,3.25,3.16,2.50,1.84,2.11};
cm1[2,95]={0.88,0.82,0.68,0.93,1.32,1.30,1.64,2.11,2.12,1.90,2.54};
cd1[2,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.06,0.06,0.11,0.22,0.30,0.32,0.52};
ct1[2,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[2,95]={12.77,11.37,10.72,10.36,9.61,9.37,9.67,8.05,8.88,8.24,8.51};
cw1[2,95]=cm1[2,95]+2*cd1[2,95]+3*ct1[2,95];
(*M295*)
cg2[2,95]={5.53,5.48,5.55,5.33,4.99,4.96,4.55,4.63,3.86,3.66,3.12};
cm2[2,95]={0.00,0.05,0.16,0.32,0.77,1.00,1.38,1.84,1.86,2.02,2.08};
cd2[2,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.03,0.10,0.22,0.40,0.57};
ct2[2,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[2,95]={11.73,11.69,11.87,10.92,10.79,10.99,9.96,9.28,8.13,7.66,7.46};
cw2[2,95]=cm2[2,95]+2*cd2[2,95]+3*ct2[2,95];
(*M181*)
cg1[2,81]={4.19,4.02,3.88,3.86,3.82,3.66,3.51,3.16,2.87,2.90,2.47};
cm1[2,81]={0.08,0.09,0.13,0.19,0.32,0.45,0.58,0.78,0.98,1.22,1.28};
cd1[2,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.06,0.09};
ct1[2,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[2,81]={12.41,11.93,11.75,11.29,11.41,11.30,10.11,10.21,9.87,9.84,9.38};
cw1[2,81]=cm1[2,81]+2*cd1[2,81]+3*ct1[2,81];
(*M281*)
cg2[2,81]={5.57,5.52,5.45,5.19,5.00,4.71,4.74,4.59,4.06,3.86,2.31};
cm2[2,81]={0.13,0.00,0.00,0.00,0.00,0.69,0.84,0.00,1.34,1.54,0.00};
cd2[2,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.04,0.07,0.00};
ct2[2,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[2,81]={12.44,12.17,11.59,11.29,11.41,11.34,11.86,10.38,10.23,9.67,7.33};
cw2[2,81]=cm2[2,81]+2*cd2[2,81]+3*ct2[2,81];
(*M191*)
cg1[2,91]={3.43,4.61,4.36,4.08,3.69,3.43,3.26,2.84,2.59,2.23,2.06};
cm1[2,91]={0.03,0.06,0.13,0.25,0.45,0.67,0.89,1.21,1.52,1.64,1.86};
cd1[2,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.06,0.13,0.20,0.29};
ct1[2,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa1[2,91]={12.45,11.04,11.38,10.99,10.22,10.17,10.19,9.83,9.50,9.17,8.53};
cw1[2,91]=cm1[2,91]+2*cd1[2,91]+3*ct1[2,91];
(*M291*)
cg2[2,91]={5.44,5.75,4.82,5.11,4.23,4.79,4.20,2.43,3.45,3.61,1.83};
cm2[2,91]={0.07,0.10,0.17,0.35,0.55,0.99,1.22,1.01,1.85,2.52,1.52};
cd2[2,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.04,0.16,0.30,0.20};
ct2[2,91]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.00};
caa2[2,91]={12.18,12.95,11.58,11.35,10.98,10.82,10.43,9.66,9.71,8.81,7.92};
cw2[2,91]=cm2[2,91]+2*cd2[2,91]+3*ct2[2,91];
(*Tabela*)
dat=Join[Table[{1,te[[i]]*60,Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length

```

```

[te]],Table[{2,te[[i]]*60,Median[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{3,te[[i]]*60,Median[{cd1[cat,temp],cd2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{4,te[[i]]*60,Median[{caa1[cat,temp],caa2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}]
];
(*Deducao*)
est0=Piecewise[{{ {k1,1.87*10^-09},{k3,7.83*10^-10}},cat==0&&temp==80},{{ {k1,2.99*10^-09},{k3,1.18*10^-09}},cat==0&&temp==90},{{ {k1,2.57*10^-09},{k3,1.09*10^-09}},cat==1&&temp==85},{{ {k1,3.94*10^-09},{k3,1.78*10^-09}},cat==1&&temp==95},{{ {k1,3.17*10^-09},{k3,1.35*10^-09}},cat==1&&temp==81},{{ {k1,4.07*10^-09},{k3,3.94*10^-09}},cat==1&&temp==91},{{ {k1,1.65*10^-09},{k3,4.47*10^-10}},cat==2&&temp==85},{{ {k1,2.73*10^-09},{k3,1.53*10^-09}},cat==2&&temp==95},{{ {k1,1.87*10^-09},{k3,5.75*10^-10}},cat==2&&temp==81},{{ {k1,2.82*10^-09},{k3,9.61*10^-10}},cat==2&&temp==91}}];
(*Inicio*)
aa=Median[{caa1[cat,temp][[1]],caa2[cat,temp][[1]]}*1000;
gl=Median[{cg1[cat,temp][[1]],cg2[cat,temp][[1]]}*1000;
mo=Median[{cm1[cat,temp][[1]],cm2[cat,temp][[1]]}*1000;
di=Median[{cd1[cat,temp][[1]],cd2[cat,temp][[1]]}*1000;
tr=Median[{ct1[cat,temp][[1]],ct2[cat,temp][[1]]}*1000;
wa=Median[{cw1[cat,temp][[1]],cw2[cat,temp][[1]]}*1000;
(*Equacao modelo 20 sem r3*)
r1=-k1*cg[t]*caa[t];
r2=-k3*cm[t]*caa[t];
model=ParametricNDSolveValue[{cg'[t]==r1,cm'[t]==r2-r1,cd'[t]==-r2,caa'[t]==r1+r2,cg[0]==gl,cm[0]==mo,cd[0]==di,caa[0]==aa},{cg,cm,cd,caa},{t,0,21600},{k1,k3}];
conc[k1_?NumberQ,k3_?NumberQ,b_?NumberQ,t_?NumberQ]:=model[k1,k3][[b]][t];
(*Regressao*)
minimo=NonlinearModelFit[dat,{conc[k1,k3,b,t]},est0,{b,t},Weights->Join[1/Table[Max[Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{cd1[cat,temp],cd2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{caa1[cat,temp],caa2[cat,temp]}]*1000],11]];
(*Parametros Cineticos*)
kresp={k1/.minimo["BestFitParameters"],k3/.minimo["BestFitParameters"]};
(*Modelos tr e w *)
trmodel[k_,te_]:=tr+(model[k[[1]],k[[2]]][[1]][0]+model[k[[1]],k[[2]]][[2]][0]+model[k[[1]],k[[2]]][[3]][0])-(model[k[[1]],k[[2]]][[1]][te]+model[k[[1]],k[[2]]][[2]][te]+model[k[[1]],k[[2]]][[3]][te]);
wmodel[k_,te_]:=wa+3*model[k[[1]],k[[2]]][[1]][0]+2*model[k[[1]],k[[2]]][[2]][0]+model[k[[1]],k[[2]]][[3]][0)-(3*model[k[[1]],k[[2]]][[1]][te]+2*model[k[[1]],k[[2]]][[2]][te]+model[k[[1]],k[[2]]][[3]][te]);
(*Grafico*)
graph={minimo[{"RSquared","AdjustedRSquared","AICc","BIC","ParameterConfidenceIntervalTable","ParameterTable"}],k1/.minimo["BestFitParameters"],k3/.minimo["BestFitParameters"],Show[ListPlot[{Table[{te[[i]]*60,Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}][[i]]*10

```

```

00},{i,Length[te]],Table[{te[[i]]*60,Median[{cd1[cat,temp],cd2[cat,temp]}][[i]]*1000},{
i,Length[te]],Table[{te[[i]]*60,Median[{ct1[cat,temp],ct2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Leng
th[te]],Table[{te[[i]]*60,Median[{caa1[cat,temp],caa2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[t
e]}}],PlotLegends-
>Placed[{"Cg(EXP)","Cm(EXP)","Cd(EXP)","Ct(EXP)","Caa(EXP)"},Below],PlotMarke
rs-
>Automatic],Plot[{model[kresp[[1]],kresp[[2]]][[1]][t],model[kresp[[1]],kresp[[2]]][[2]][t],
model[kresp[[1]],kresp[[2]]][[3]][t],trmodel[kresp,t],model[kresp[[1]],kresp[[2]]][[4]][t],w
model[kresp,t]},{t,0,21600}],PlotLegends-
>Placed[{"Cg(MOD)","Cm(MOD)","Cd(MOD)","Ct(MOD)","Caa(MOD)","Cw(MOD)"},
Below],PlotStyle-
>{{Dashed,Blue},{DotDashed,Orange},{Dotted,Green},{AbsoluteDashing[{10,2}],Red},
{AbsoluteDashing[{2,10}],Purple},{Thick,Orange}},PlotRange->All,PlotRange-
>All,ImageSize->Large,AxesLabel->{"t (s)","C (mol/m³)"}]}]
mod[0,80]
mod[0,90]
mod[1,85]
mod[1,95]
mod[1,81]
mod[1,91]
mod[2,85]
mod[2,95]
mod[2,81]
mod[2,91]

```

```
ClearAll["Global`*"]
```

```
(*20*)
```

```
moda[cat_,temp_]:=Module[{grapha},
```

```
(*Dados Experimentais*)
```

```
te={0,5,15,30,60,90,120,180,240,300,360};
```

```
(*A185*)
```

```
cg1[3,85]={4.64,2.93,3.74,2.63,2.64,1.67,1.57,0.85,0.66,0.64,0.46};
```

```
cm1[3,85]={0.07,0.08,0.30,0.46,1.04,1.11,1.59,1.56,1.86,2.58,2.37};
```

```
cd1[3,85]={0.00,0.00,0.00,0.02,0.16,0.23,0.42,0.55,0.82,1.38,1.50};
```

```
ct1[3,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.02,0.03,0.06,0.11,0.13};
```

```
caa1[3,85]={12.03,10.66,10.30,10.49,10.29,8.59,9.04,8.21,7.43,6.84,7.07};
```

```
cw1[3,85]=cm1[3,85]+2*cd1[3,85]+3*ct1[3,85];
```

```
(*A285*)
```

```
cg2[3,85]={3.14,3.15,2.64,2.42,2.09,1.66,1.28,0.87,0.67,0.49,0.37};
```

```
cm2[3,85]={0.02,0.22,0.40,0.63,0.95,1.11,1.29,1.53,1.59,1.58,1.56};
```

```
cd2[3,85]={0.00,0.00,0.04,0.12,0.22,0.29,0.40,0.62,0.75,0.87,1.00};
```

```
ct2[3,85]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.02,0.03,0.05,0.06,0.07};
```

```
caa2[3,85]={11.12,11.03,9.74,10.28,9.91,8.83,8.37,7.89,7.48,6.99,6.78};
```

```
cw2[3,85]=cm2[3,85]+2*cd2[3,85]+3*ct2[3,85];
```

```
(*A195*)
```

```
cg1[3,95]={3.33,3.34,3.14,2.98,2.09,1.43,0.93,0.77,0.66,0.41,0.36};
```

```
cm1[3,95]={0.01,0.06,0.28,0.78,1.40,1.79,1.78,2.65,3.07,2.35,2.29};
```

```
cd1[3,95]={0.00,0.00,0.00,0.10,0.31,0.53,0.65,1.37,1.97,1.81,2.05};
```

```
ct1[3,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.04,0.05,0.12,0.18,0.17,0.21};
```

```
caa1[3,95]={12.04,12.26,11.32,11.14,9.65,9.36,8.82,7.63,7.07,5.95,6.99};
```

```

cw1[3,95]=cm1[3,95]+2*cd1[3,95]+3*ct1[3,95];
(*A295*)
cg2[3,95]={3.26,3.22,2.93,2.44,1.81,1.32,0.98,0.62,0.46,0.36,0.33};
cm2[3,95]={0.00,0.06,0.29,0.65,1.16,1.41,1.59,1.70,1.70,1.64,1.56};
cd2[3,95]={0.00,0.00,0.02,0.11,0.28,0.43,0.59,0.88,1.07,1.23,1.27};
ct2[3,95]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.03,0.04,0.07,0.09,0.12,0.13};
caa2[3,95]={11.10,11.08,10.54,10.02,9.06,8.41,7.76,7.04,6.59,6.39,6.15};
cw2[3,95]=cm2[3,95]+2*cd2[3,95]+3*ct2[3,95];
(*A181*)
cg1[3,81]={3.74,4.01,2.78,2.67,2.06,1.49,1.16,0.55,0.47,0.44,0.33};
cm1[3,81]={0.44,0.83,0.77,1.19,1.69,2.25,2.65,2.15,2.62,2.81,2.45};
cd1[3,81]={0.00,0.00,0.02,0.15,0.41,0.76,1.10,1.19,1.88,2.48,2.57};
ct1[3,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.02,0.05,0.09,0.10,0.17,0.24,0.27};
caa1[3,81]={11.38,9.98,10.45,9.73,8.32,6.92,7.47,5.98,5.21,5.19,4.77};
cw1[3,81]=cm1[3,81]+2*cd1[3,81]+3*ct1[3,81];
(*A281*)
cg2[3,81]={3.20,2.80,2.42,2.00,1.40,0.91,0.68,0.38,0.29,0.24,0.21};
cm2[3,81]={0.01,0.16,0.46,0.72,1.15,1.41,1.62,1.66,1.59,1.45,1.36};
cd2[3,81]={0.00,0.00,0.05,0.14,0.32,0.51,0.70,0.99,1.16,1.28,1.40};
ct2[3,81]={0.00,0.00,0.00,0.00,0.01,0.02,0.04,0.07,0.08,0.10,0.13};
caa2[3,81]={10.44,9.01,8.67,7.92,7.40,6.51,6.49,5.78,5.59,5.19,5.52};
cw2[3,81]=cm2[3,81]+2*cd2[3,81]+3*ct2[3,81];
(*A191*)
cg1[3,91]={4.53,5.08,3.95,2.85,1.77,0.76,0.50,0.32,0.32,0.30,0.26};
cm1[3,91]={0.14,0.33,0.83,1.51,2.46,2.26,2.27,1.97,2.12,1.98,1.79};
cd1[3,91]={0.00,0.00,0.07,0.30,0.85,1.06,1.36,1.67,2.22,2.35,2.36};
ct1[3,91]={0.00,0.00,0.00,0.02,0.08,0.09,0.13,0.17,0.26,0.30,0.33};
caa1[3,91]={12.24,11.74,10.50,10.09,8.55,7.55,6.60,5.90,6.44,6.42,5.89};
cw1[3,91]=cm1[3,91]+2*cd1[3,91]+3*ct1[3,91];
(*A291*)
cg2[3,91]={2.94,2.63,1.98,1.58,0.90,0.51,0.36,0.23,0.20,0.19,0.18};
cm2[3,91]={0.04,0.28,0.69,1.06,1.43,1.47,1.55,1.33,1.30,1.23,1.17};
cd2[3,91]={0.00,0.00,0.14,0.29,0.57,0.75,0.99,1.18,1.35,1.45,1.50};
ct2[3,91]={0.00,0.00,0.00,0.01,0.04,0.05,0.08,0.11,0.14,0.17,0.20};
caa2[3,91]={10.03,9.37,8.60,8.18,7.15,6.17,6.09,5.32,5.50,5.41,5.25};
cw2[3,91]=cm2[3,91]+2*cd2[3,91]+3*ct2[3,91];
(*Tabela*)
data=Join[Table[{1,te[[i]]*60,Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{2,te[[i]]*60,Median[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{3,te[[i]]*60,Median[{cd1[cat,temp],cd2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{4,te[[i]]*60,Median[{ct1[cat,temp],ct2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{5,te[[i]]*60,Median[{caa1[cat,temp],caa2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}]];
(*Deducao*)
est0a=Piecewise[{{k1,1.31*10^-08},{k3,4.58*10^-09},{k5,1.81*10^-09}},cat==3&&temp==85],{{k1,1.60*10^-08},{k3,7.82*10^-09},{k5,1.81*10^-09}},cat==3&&temp==95],{{k1,1.94*10^-08},{k3,8.78*10^-09},{k5,1.41*10^-09}},cat==3&&temp==81],{{k1,2.24*10^-08},{k3,9.59*10^-09},{k5,3.31*10^-09}},cat==3&&temp==91]];
(*Inicio*)
aa=Median[{caa1[cat,temp][[1]],caa2[cat,temp][[1]]}*1000;

```



```

gl=Median[{cg1[cat,temp][[1]],cg2[cat,temp][[1]]}*1000;
mo=Median[{cm1[cat,temp][[1]],cm2[cat,temp][[1]]}*1000;di=Median[{cd1[cat,temp][[1]],cd2[cat,temp][[1]]}*1000;
tr=Median[{ct1[cat,temp][[1]],ct2[cat,temp][[1]]}*1000;
wa=Median[{cw1[cat,temp][[1]],cw2[cat,temp][[1]]}*1000;
(*Equacao modelo 20 *)
r1a=-k1*cg[t]*caa[t];
r2a=-k3*cm[t]*caa[t];
r3a=-k5*cd[t]*caa[t];
modela=ParametricNDSolveValue[{cg'[t]==r1a,cm'[t]==r2a-r1a,cd'[t]==r3a-r2a,ct'[t]==-r3a,caa'[t]==r1a+r2a+r3a,cg[0]==gl,cm[0]==mo,cd[0]==di,ct[0]==tr,caa[0]==aa},{cg,cm,cd,ct,caa},{t,0,21600},{k1,k3,k5}];
conca[k1_?NumberQ,k3_?NumberQ,k5_?NumberQ,b_?NumberQ,t_?NumberQ]:=modela[k1,k3,k5][[b]][t];
(*Regressao*)
minimoa=NonlinearModelFit[data,{conca[k1,k3,k5,b,t]},est0a,{b,t},Weights->Join[1/Table[Max[Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{cd1[cat,temp],cd2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{ct1[cat,temp],ct2[cat,temp]}]*1000],11],1/Table[Max[Median[{caa1[cat,temp],caa2[cat,temp]}]*1000],11]];
(*Parametros Cineticos*)
krespa={k1/.minimoa["BestFitParameters"],k3/.minimoa["BestFitParameters"],k5/.minimoa["BestFitParameters"]};
(*Modelo w*)
wmodela[k_,te_]:=wa+3*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]][[1]][0]+2*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]][[2]][0]+modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]][[3]][0]-
(3*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]][[1]][te]+2*modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]][[2]][te]+modela[k[[1]],k[[2]],k[[3]][[3]][te]);
(*Grafico*)
grapha={minimoa[{"RSquared","AdjustedRSquared","AICc","BIC","ParameterConfidenceIntervalTable","ParameterTable"}],k1/.minimoa["BestFitParameters"],k3/.minimoa["BestFitParameters"],k5/.minimoa["BestFitParameters"],Show[ListPlot[{Table[{te[[i]]*60,Median[{cg1[cat,temp],cg2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{cm1[cat,temp],cm2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{cd1[cat,temp],cd2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{ct1[cat,temp],ct2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}],Table[{te[[i]]*60,Median[{caa1[cat,temp],caa2[cat,temp]}][[i]]*1000},{i,Length[te]}]}],PlotLegends->Placed[{"Cg(EXP)","Cm(EXP)","Cd(EXP)","Ct(EXP)","Caa(EXP)"}],Below],PlotMarkers->Automatic],Plot[{modela[krespa[[1]],krespa[[2]],krespa[[3]][[1]][t],modela[krespa[[1]],krespa[[2]],krespa[[3]][[2]][t],modela[krespa[[1]],krespa[[2]],krespa[[3]][[3]][t],modela[krespa[[1]],krespa[[2]],krespa[[3]][[4]][t],modela[krespa[[1]],krespa[[2]],krespa[[3]][[5]][t],wmodela[krespa,t]}],{t,0,21600},PlotLegends->Placed[{"Cg(MOD)","Cm(MOD)","Cd(MOD)","Ct(MOD)","Caa(MOD)","Cw(MOD)"}],Below],PlotStyle->{{Dashed,Blue},{DotDashed,Orange},{Dotted,Green},{AbsoluteDashing[{10,2}],Red},{AbsoluteDashing[{2,10}],Purple},{Thick,Orange}},PlotRange->All,PlotRange->All,ImageSize->Large,AxesLabel->{"t (s)","C (mol/m³)"}]}
moda[3,85]
moda[3,95]

```

152

moda[3,81]
moda[3,91]