



Carolina dos Santos Vertis

DESENVOLVIMENTO SISTEMÁTICO DE MODELOS CINÉTICOS A PARTIR DE DADOS EXPERIMENTAIS

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, especialidade em Processo, Ambiente e Energia, orientada pelo Professor Doutor Nuno Manuel Clemente de Oliveira e pelo Professor Doutor Fernando Pedro Martins Bernardo e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Março de 2014



• U • C •

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Carolina dos Santos Vertis

Desenvolvimento sistemático de modelos cinéticos a partir de dados experimentais

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química,
apresentada ao Departamento de Engenharia Química da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professor Doutor Nuno Manuel Clemente de Oliveira
e
Professor Doutor Fernando Pedro Martins Bernardo

Instituição:

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Coimbra 2014

Teoria e Prática

*“Toda a teoria deve ser feita para poder ser posta em prática,
e toda a prática deve obedecer a uma teoria.
Só os espíritos superficiais desligam a teoria da prática,
não olhando a que a teoria não é senão uma teoria da prática,
e a prática não é senão a prática de uma teoria.
Quem não sabe nada dum assunto,
e consegue alguma coisa nele por sorte ou acaso,
chama «teórico» a quem sabe mais, e, por igual acaso, consegue menos.
Quem sabe, mas não sabe aplicar — isto é, quem afinal não sabe,
porque não saber aplicar é uma maneira de não saber —
tem rancor a quem aplica por instinto, isto é, sem saber que realmente sabe.
Mas, em ambos os casos, para o homem são de espírito
e equilibrado de inteligência,
há uma separação abusiva.
Na vida superior a teoria e a prática completam-se.
Foram feitas uma para a outra.”*

Fernando Pessoa, in “Palavras Iniciais”, Revista de Comércio e Contabilidade,
1 (1926)

Resumo

Os modelos cinéticos constituem um elemento fundamental de informação relativa aos sistemas químicos, desempenhando um papel insubstituível no desenvolvimento de produtos químicos, e no diagnóstico e otimização dos respectivos processos. Apesar do seu lugar central na área de Engenharia Química, estes modelos são por vezes obtidos com base no conhecimento das possíveis reações e mecanismos reacionais que poderão explicar as transformações observadas, sendo postulados e testados um ou mais modelos mecanísticos de transformação das espécies envolvidas. No entanto, os procedimentos adotados nesta tarefa podem ser baseados em aspetos heurísticos e na análise qualitativa dos dados experimentais, produzindo potencialmente resultados não totalmente satisfatórios sob o ponto de vista da descrição estruturalmente correta e precisa dos sistemas analisados.

Neste trabalho, é proposta uma metodologia sistemática de desenvolvimento de modelos cinéticos, onde os modelos são construídos de forma incremental, não apenas para simplificar esta tarefa de análise, mas também para permitir o suporte direto de todas as fases de desenvolvimento nos dados experimentais disponíveis. A abordagem sugerida é de complexidade crescente, sendo os modelos em causa alterados ou aumentados consoante as necessidades de interpretação encontradas.

Na 1ª etapa de aplicação é gerada a lista de reações químicas a considerar entre as espécies químicas presentes no sistema. Neste trabalho, as reações são geradas essencialmente com base em considerações estequiométricas, podendo ser completadas por critérios de outras naturezas, como termodinâmicos ou relativos à análise energética das reações correspondentes.

A 2ª etapa é realizada através de combinações destas reações, formando esquemas reacionais que permitem explicar a formação de todos os produtos observados, a partir das espécies reagentes presentes inicialmente na mistura. Para isto utilizou-se a representação do conjunto de reações na forma da respetiva rede reacional (ou grafo). Foi desenvolvida uma metodologia de geração e enumeração de redes conexas, denominada *supersource / supersink*. Para simplificação da análise, foram apenas considerados nesta etapa os casos correspondentes a esquemas reacionais lineares, com índice de redundância nulo.

Na 3ª etapa são analisados os dados experimentais disponíveis, referentes aos perfis temporais das concentrações das diferentes espécies observadas. Os pontos experimentais são usados para construir aproximações contínuas dos perfis de concentrações, através de uma técnica de

colocação ortogonal em elementos finitos. A determinação dos coeficientes dos polinómios aproximantes é efetuada via solução de um problema quadrático de otimização, com restrições que evitam o surgimento de oscilações nos perfis obtidos. As aproximações contínuas obtidas para as concentrações permitem, por sua vez, a aplicação do método diferencial para a determinação das velocidades de reação correspondentes a cada esquema reacional considerado. Para o efeito é apenas necessário a solução de sistemas lineares de equações, o que possibilita a análise *sistemática* de um número elevado de esquemas reacionais considerados. Deve notar-se que, até este passo, e em contraste com a abordagem tradicional, toda a análise efetuada teve apenas em conta os aspetos estruturais do sistema, sem a necessidade de considerar modelos cinéticos específicos para os diversos passos reacionais em causa.

As aproximações contínuas dos perfis de concentração são usadas na 4ª etapa da metodologia para produzir os perfis das velocidades de reação relativos a cada esquema reacional. Isto permite a seleção dos esquemas reacionais plausíveis, com base em critérios de não-negatividade das velocidades das reações individuais, e na análise de outros aspetos destes perfis. Após isto, os esquemas reacionais considerados são ordenados por ordem decrescente de plausibilidade, podendo ser recomendada a realização de ensaios experimentais adicionais para reduzir o número de possibilidades a analisar na próxima etapa. As incertezas presentes nos dados experimentais de base são também tidas em consideração nesta fase.

Finalmente, na etapa 5 da metodologia, são determinadas as leis cinéticas e estimados os parâmetros cinéticos respetivos das reações que compõem o esquema reacional definitivo.

O desenvolvimento desta metodologia é ilustrado através da sua aplicação a dois casos de estudo, recolhidos da literatura. O primeiro diz respeito à isomerização térmica de α -pineno (Fuguitt, 1943; Fuguitt & Hawkins, 1945, 1947). O segundo caso corresponde à hidrogenação catalítica de ácido succínico, originando os produtos principais 1,4-butanodiol, γ -butirolactona e tetrahidrofurano (Deshpande et al., 2002).

Abstract

Kinetic models provide fundamental information element about chemical systems, playing a fundamental role in the development of chemical products, and in the diagnosis and optimization of their respective processes. Despite their central role in Chemical Engineering, these models are sometimes derived based on the knowledge of the possible reactions and reaction mechanisms that can explain the observed transformations. One or more mechanistic models are usually suggested. However, the procedures adopted in this task can be based in heuristic aspects and in the qualitative analysis of the experimental data, producing results that might not be completely satisfactory from the points of view of the structural correctness and the precise description of the systems analyzed.

A systematic development methodology of kinetic models is proposed in this work, where the models are constructed incrementally, not only to simplify this analytic task, but also to allow the direct support of all development phases in the available experimental data. The approach suggested is of incremental complexity, and the models are changed or augmented according to the interpretative needs of the task.

In the first step, the list of chemical reactions to be considered between the species present in the system is created. In this work, the reactions are essentially generated with basis on stoichiometric considerations. These can be completed with different criteria, such as thermodynamic or relative to the energetic analysis of the corresponding reactions.

The second step is performed by considering combinations of these reactions, forming reaction schemes that can explain the formation of all observed products, from the reacting species initially present in the mixture. Using a network (graph) representation for this task, we developed a methodology for generation and enumeration of all connected networks, denominated *super-source / supersink*. To simplify the analysis, only linear, non-redundant reaction schemes are considered in this step.

In the third step, the experimental data is analysed; we consider that this corresponds to concentration profiles obtained in non-stationary conditions. The available experimental points are used to derive continuous approximations, using an orthogonal collocation technique, with finite elements. The coefficients of the approximating polynomials are obtained through the solution of a quadratic optimization problem, with constraints that avoid the presence of undesired oscillations in the profiles obtained. The continuous approximations of the concentrations

allow the application of the differential method for the determination of the reaction velocities, corresponding to each reaction scheme considered. We should note that, until this phase, and in contrast with the traditional methodology, the entire analysis was performed considering only the structural aspects of the system, without the necessity of assuming specific kinetic models for the different reaction steps described.

The continuous approximations of the concentration profiles are used in the fourth step of the methodology, to calculate the reaction rates in each scheme considered. This allows the selection of plausible reaction schemes, among the candidates, based on non-negativity criteria, and additional analysis of the profiles. After this, the reaction schemes are ordered based on their decreasing plausibility, and further experimental studies can be recommended, to reduce the number of possibilities that need to be considered in the next phase. The uncertainties present in the experimental data are also considered in this phase.

Finally, in the fifth step of the methodology, the kinetic laws that describe each reaction step, and their respective parameters are determined, for the definite reaction scheme.

The development of this methodology is illustrated with the application to two case studies, from the literature. The first is the thermal isomerization of α -pinene (Fuguitt, 1943; Fuguitt & Hawkins, 1945, 1947). The second case corresponds to the catalytic hydrogenation of succinic acid, originating the principal products 1,4-butanediol, γ -butirolactone and tetrahydrofuran (Deshpande et al., 2002).

Agradecimentos

Primeiro gostaria de dedicar este trabalho de conclusão de curso do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra ao meu avô, que faleceu no ano passado. Meu avô Ronaldo Vertis também era Engenheiro e mais do que tudo era um intelectual interessado no saber. Vovô tinha interesse nos meus trabalhos da faculdade e gostava de conversar comigo sobre o curso que agora vou terminar. Lembro-me quando lhe mandei um trabalho da disciplina de Técnicas Avançadas de Modelação e Simulação. Ali havia conteúdos desconhecidos para ele — então ele buscava mais informações na Internet e estudava o assunto para conversar comigo e dava-me o seu parecer sobre o trabalho. Sempre foi uma pessoa que admirei, talvez por isso suas críticas me caíam tão bem. Ouvia tudo com muita atenção, como quem ouve um mestre, um sábio, querendo extrair o máximo de aprendizado. Vovô era poliglota, falava e lia em inglês, francês, alemão, espanhol e português. Jogávamos xadrez nalgumas tardes de domingo, mas eu sempre perdia. Ele me dizia que viria para a defesa da minha dissertação, aqui em Portugal, e ele, meu avô Ronaldo, eu tenho certeza que iria ler este trabalho nos mínimos detalhes. É por estes motivos, e por sentir muito a falta da presença deste avô tão querido neste grande momento da minha vida, que eu dedico esta tese a ele, Ronaldo Vertis.

Em segundo lugar, quero agradecer aos meus orientadores, Professores Nuno Oliveira e Fernando Bernardo por me guiarem ao longo destes 7 meses de trabalho intensivo, realizando reuniões semanais nas quais sempre aprendi muito. Estes dois professores também são pessoas que eu muito admiro e respeito, não só pelo facto de serem muito inteligentes, mas principalmente por estarem continuamente a ensinar-me ciência. Mesmo quando enfrentamos dificuldades em alguns assuntos não desanimávamos, mesmo quando o trabalho era interminável valia a pena. No término de cada reunião eu me sentia cada vez mais motivada para trabalhar, e ganhava força para vencer os desafios. Cada reunião, cada conversa, cada conselho valeu muito para mim, valeu tanto que ainda pretendo continuar a próxima fase e partir para um doutoramento, dando de alguma forma continuidade ao trabalho iniciado.

Os desafios que enfrentei foram das mais diversas natureza, desde assuntos e métodos desconhecidos até ao nível da programação. Sempre a aprender... Agradeço muito ao Professor Nuno Oliveira que me iniciou na área de programação em diferentes linguagens; foi através dele que aprendi a trabalhar em GAMS, Mathematica e L^AT_EX. Também peço desculpa por qualquer dúvida abusiva que tenha ocorrido. Os trabalhos foram sempre intermináveis, ia ao seu gabinete

com uma tarefa pronta e voltava com no mínimo mais 3 para fazer, mas estas tarefas por mais difíceis que fossem eram empolgantes e motivadoras. Eu gosto de desafios. Tenho muito que lhe agradecer também por me ajudar com as correções na escrita da tese.

Aos meus amigos da sala mais querida do departamento de Engenharia Química, a famosa C16, também tenho que vos agradecer pelo apoio, pela amizade, pelos momentos de descontração, pelas companhias no café da tarde; sim, é sempre muito boa a companhia do Ricardo Rendall, Paulo Dias, Ana Lopes, José Granjo, Rui Telmo, Véronique Gomes, Rita Gabriel, Dina Machado, João Bernardo e Inês Vilarinho. Essa turminha de grandes investigadores e críticos da sociedade é muito bacana, gente que entende, gente que sabe, gente que pensa. É muito bom ter-vos como amigos, obrigada!

O José Granjo sempre me deu bons conselhos; a cada tema que ia conversar com ele, acabava por adquirir mais um bom livro na minha *pen drive*. O Granjo é o rapaz da biblioteca virtual! A Véronique com seu lado cativante e especialista em recursos humanos, a *boss* da turma, conseguia sempre integrar todos da sala com a bola dinâmica que despertava qualquer sono pós-almoço. Sim, tenho que lhe agradecer, pois atirar bolinhas ao ar entre os investigadores é ótimo para o cérebro, ativa o funcionamento dos neurónios, sempre deu muito resultado. O Ricardo não preciso nem falar, né?! nossa, esse é amigo de verdade! Desde que cheguei a esta Universidade eu e o Rendall sempre estivemos juntos, imensos trabalhos realizados, muitas dúvidas discutidas, noites de projeto, noites de muito estudo em véspera de exames e até algumas telas de cinema pegámos juntos. Eu acredito que o Ricardo é um ser mais evoluído que as pessoas normais; é impressionante a sua paciência, a sua serenidade e a sua inteligência, e eu tive muita sorte de conviver com ele.

Também tenho que agradecer ao Adamo por me ajudar nos problemas com a Internet, cabos e *passwords*, ele que sempre está muito bem disposto, e quando chega no Laboratório de Sistemas arranca sempre risadas da turma de investigadores, estejam eles concentrados ou não em seus respetivos trabalhos. Quero agradecer ao meu amigo Miguel Caceiro, matemático e atleta corredor, por me ajudar com o \LaTeX e tirar dúvidas sobre análise matemática e otimização, pelas nossas conversas muito cultas e pela parceria no desporto.

Finalmente tenho que agradecer à minha família, que me faz muita falta num país estrangeiro. Ao meu pai, Sérgio Vertis, quero agradecer por todo apoio que sempre me deu, não só financeiro, mas muito mais do que isso, por acreditar sempre em mim. Meu pai me coloca para cima, acredita mais do que eu no meu sucesso, é muito bom conversar com ele diariamente via Skype. Pai eu te amo! Minha mãe querida, Cecilia Portella, que reverencio por ter uma forma cativante de viver a vida, muito sábia, consegue enxergar os problemas com um olhar superior, e por isso consegue resolvê-los da melhor forma possível. Sempre a dar os melhores conselhos, não só porque é mãe, mas porque é um espírito elevado que vive o presente, em busca da iluminação, eu também te amo muito mãe. Quero agradecer aos meus irmãos Delmar e Lúcia, aos meus cunhados Monik e Garito e aos meus avós maternos Ruth e Edgard que sempre me apoiaram e incentivaram. Também quero agradecer aos meus tios Marcelo e Martinha, tia Mônica e tia Regina. Ao Marcelo Vertis quero agradecer em especial por estar sempre presente. Te admiro

tio, pela tua competência, pela tua capacidade de liderança e pelo teu mérito na vida. Agora quem não haveria de faltar, quero agradecer aos meus primos Juliano, Fernando, Laís, Eduardo e Marcos que mesmo distantes moram no meu coração.

Estou muito feliz por completar esta etapa da vida e principalmente por contar com a presença dos meus pais e do meus tios Marcelo e Martinha na fase da apresentação do trabalho. Também quero agradecer a presença e o apoio dos meus amigos na apresentação desta dissertação.

Com carinho,

Carolina Vertis

Conteúdo

Resumo	v
1 Introdução	1
1.1 Organização do relatório	6
2 Revisão bibliográfica e casos de estudo considerados	9
2.1 Conceitos básicos e terminologia	9
2.1.1 Grafos reacionais lineares e não-lineares	11
2.1.2 Índice de redundância de esquemas reacionais	13
2.2 Descrição de estruturas reacionais através de redes	15
2.3 Geração e seleção sistemática de redes reacionais	18
2.3.1 Geração de redes reacionais via otimização	18
2.3.2 Geração de redes reacionais via teoria de grafos	19
2.3.3 Geração de redes reacionais com base em álgebra linear	20
2.3.4 Geração de redes reacionais tendo em consideração características energéticas	22
2.4 Tratamento de dados experimentais e ajuste de parâmetros cinéticos	22
2.4.1 Ajuste dos parâmetros cinéticos	22
2.4.2 Pré-tratamento de dados experimentais	23
2.5 Casos de estudo considerados	24
2.5.1 Isomerização térmica do α -pineno	24
2.5.2 Hidrogenação catalítica do ácido succínico	26
3 Geração de reações possíveis	27
3.1 Enumeração das reações — formulação	28
3.2 Aplicação da etapa 1 — caso de estudo AP	30
3.3 Aplicação da etapa 1 — caso de estudo AS	32
4 Geração de esquemas reacionais alternativos	35
4.1 Enumeração de esquemas reacionais — formulação	36
4.2 Aplicação da etapa 2 — caso de estudo AP	40
4.3 Aplicação da etapa 2 — caso de estudo AS	40

5	Tratamento e incorporação dos dados experimentais	43
5.1	Estimativa de parâmetros cinéticos	43
5.2	Incorporação dos dados experimentais	45
5.2.1	<i>Splines</i> cúbicos	45
5.2.2	Colocação ortogonal	46
5.3	Aproximação dos dados experimentais em elementos finitos por meio de colocação ortogonal — formulação	47
5.4	Aplicação da etapa 3 — caso de estudo AP	50
5.5	Aplicação da etapa 3 — caso de estudo AS	52
6	Seleção de esquemas reacionais	55
6.1	Análise dos balanços individuais de conservação de massa	56
6.2	Seleção de esquemas reacionais — formulação	57
6.3	Aplicação da etapa 4 — caso de estudo AP	58
6.4	Aplicação da etapa 4 — caso de estudo AS	62
7	Determinação das leis cinéticas e seus parâmetros	69
7.1	Caso de estudo AP	70
7.2	Caso de estudo AS	74
7.2.1	Ajuste de parâmetros da velocidade de reação r_3	75
7.2.2	Ajuste dos parâmetros cinéticos da velocidade de reação r_6	78
8	Conclusões e perspectivas futuras	81
	Bibliografia	83
	Nomenclatura	87
I	Metodologia de invalidação de esquemas reacionais	89
I.1	Aplicação ao caso de estudo AS	91

Lista de Figuras

1.1	Processo tradicional de obtenção de modelos de sistemas reacionais	2
1.2	Organização da metodologia sistemática de desenvolvimento de modelos cinéticos.	4
2.1	Representação de um esquema reacional através do grafo correspondente	11
2.2	Exemplos de grafo linear e grafo bipartido	12
2.3	Classificação de esquemas reacionais	13
2.4	Número de Horiuti das reações num esquema reacional linear com $IR = 0$	14
2.5	Números de Horiuti das reações num esquema reacional linear com $IR = 1$. . .	14
2.6	Número de Horiuti das reações num esquema reacional não-linear com $IR = 0$.	15
2.7	Números de Horiuti das reações num esquema reacional não-linear com $IR = 1$.	15
2.8	Exemplo de um grafo e uma possível árvore de abrangência.	16
2.9	Ilustração da solução do problema TSP.	17
2.10	Esquema reacional proposto por Fuguitt & Hawkins (1945)	25
2.11	Esquema reacional proposto por Deshpande et al. (2002)	26
3.1	Grafo ilustrativo das reações geradas na etapa 1 e superestrutura a considerar — caso de estudo AP.	31
3.2	Grafo das reações geradas na etapa 1 — caso de estudo AS.	33
3.3	Superestrutura a usar na geração dos esquemas reacionais — caso de estudo AS.	33
4.1	Superestrutura da rede reacional do caso em estudo AS com a presença dos nodos <i>supersource</i> e <i>supersink</i>	37
4.2	Representação dos 3 primeiros esquemas reacionais gerados no caso de estudo AP.	41
4.3	Representação dos 3 primeiros esquemas reacionais gerados no caso de estudo AS.	42
5.1	Comportamento dos polinómios interpoladores de Lagrange nas raízes dos polinómios ortogonais de Legendre.	47
5.2	Pontos de colocação e distribuição dos elementos e interpolação linear dos pontos experimentais — caso de estudo AP	50

5.3	Perfis contínuos de concentrações, aproximados por colocação ortogonal em elementos finitos — caso de estudo AP.	51
5.4	Perfil temporal do erro na conservação da massa total — caso de estudo AP.	51
5.5	Pontos de colocação e distribuição dos elementos e interpolação linear dos pontos experimentais — caso de estudo AS	52
5.6	Perfis contínuos de concentrações, aproximados por colocação ortogonal em elementos finitos — caso de estudo AS.	53
5.7	Perfil temporal do erro na conservação da massa total — caso de estudo AS.	53
6.1	Perfis obtidos após otimização dos coeficientes dos polinômios, e suas derivadas — caso de estudo AP.	59
6.2	Exemplificação de 3 esquemas reacionais plausíveis, com ilustração dos perfis das velocidades de reação correspondentes — caso de estudo AP.	60
6.3	Esquemas reacionais ordenados pelo critério de plausibilidade — caso de estudo AP.	61
6.4	Frequência absoluta de cada reação nos 52 esquemas reacionais plausíveis identificados — caso de estudo AP.	61
6.5	Perfis obtidos após otimização dos coeficientes dos polinômios com elementos finitos — caso de estudo AS.	62
6.6	Exemplificação de 10 esquemas reacionais plausíveis, com ilustração dos perfis das velocidades de reação correspondentes — caso de estudo AS.	65
6.7	Esquemas reacionais ordenados pelo critério de plausibilidade — caso de estudo AS.	65
6.8	Distribuição de frequências das reações nos 28 esquemas reacionais plausíveis — caso de estudo AS.	66
6.9	Superestrutura correspondente ao esquema reacional do caso de estudo AS, após o final da etapa 4	66
7.1	Esquema reacional S115, e respectivos perfis de velocidades de reação — caso de estudo AP.	70
7.2	Velocidades de reação r_8 e r_9 no esquema reacional S115 — caso de estudo AP.	71
7.3	Comparação dos dados experimentais aos perfis ajustados na literatura (Biegler & Tjoa, 1991).	71
7.4	Ajuste do modelo cinético de 1ª ordem com o esquema reacional proposto na literatura.	72
7.5	Esquema reacional alternativo (IR = 0), e perfis de concentração correspondentes.	73
7.6	Esquema alternativo com IR = 1, e perfis correspondentes.	74
7.7	Velocidade de reação r_3 em função da concentração de AS.	75
7.8	Ajuste do modelo cinético para r_3 — caso de estudo AS.	76
7.9	Comparação entre o modelo e os dados experimentais para r_3 — cinética de adsorção química.	77
7.10	Aproximação linear da velocidade de reação r_3	77

7.11	Comparação entre o modelo e os dados experimentais para r_3 — cinética de 1ª ordem.	78
7.12	Representação de r_6 em função da concentração de GBL.	78
7.13	Comparação entre os valores experimentais e as previsões do modelo para r_6	79
7.14	Valores experimentais e previstos pelo modelo para r_6 , considerando uma cinética de adsorção química.	80
I.1	Esquema reacional proposto por Deshpande et al. (2002).	91
I.2	Velocidades de reação correspondentes à solução da formulação (I.3).	91

Lista de Tabelas

3.1	Listagem das reações geradas — caso de estudo AP.	31
3.2	Listagem das reações obtidas — caso de estudo AS.	32
6.1	Frequência relativa das reações nos 52 esquemas reacionais plausíveis — caso de estudo AP.	59
6.2	Frequência relativa das reações nos 28 esquemas reacionais mais plausíveis — caso de estudo AS.	66

Capítulo 1

Introdução

No âmbito da Engenharia Química, e em especial no domínio dos Processos Químicos, é fundamental o conhecimento das leis cinéticas que permitem a descrição adequada das transformações químicas que ocorrem num sistema reacional. Esta informação é uma peça chave não apenas para a compreensão dos fenómenos que têm lugar nestes sistemas, mas também para a otimização das instalações existentes e a conceção de novos processos e produtos. Uma vez que a etapa de reação química determina os produtos gerados (e a sua extensão), este passo acaba por fixar, pelo menos em larga medida, o desempenho económico possível de um dado processo industrial. Como tal, compreende-se bem a atenção que as tarefas de identificação de esquemas e mecanismos reacionais têm concentrado ao longo dos anos, no âmbito da Engenharia de Processos Químicos, e o interesse futuro neste problema, considerando os aspetos acrescidos de sustentabilidade e melhor desempenho económico, que constituem preocupações fundamentais nesta área.

Tradicionalmente, a identificação de mecanismos reacionais e a determinação de modelos cinéticos são tarefas de carácter fortemente experimental, envolvendo a análise qualitativa e quantitativa de dados recolhidos essencialmente em ambiente laboratorial, usando conhecimento especializado. Nalguns casos procura-se a obtenção de modelos cinéticos de natureza *empírica* ou puramente regressiva, i.e., modelos com boa capacidade de aproximação de um conjunto de dados experimentais, mas sem a capacidade de os explicar convenientemente (através de uma base teórica), a partir da estrutura do modelo encontrado (Côme, 1983; Nogueira et al., 2013). Se estes modelos forem aplicáveis em condições semelhantes às encontradas nos processos industriais, então o projeto e a otimização destas unidades podem ser baseados neles. Neste caso os riscos inerentes na extrapolação das previsões (quando esta ocorrer), e as limitações na interpretação dos resultados produzidos podem ser justificados, face à maior rapidez e facilidade na sua obtenção, relativamente a um modelo com maior suporte mecanístico. No entanto, em muitos outros casos, é preferível (ou apenas praticável) o desenvolvimento de modelos com uma base razoavelmente mecanística, devido às vantagens da utilização destes modelos, apesar do esforço associado a esta tarefa. Esta é a situação considerada neste trabalho embora,

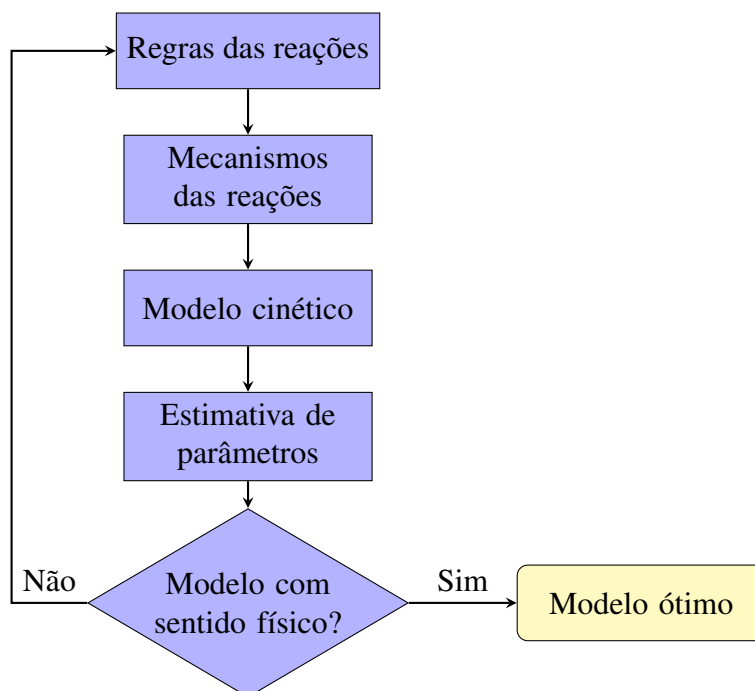


Figura 1.1 Processo tradicional de obtenção de modelos de sistemas reacionais (Katare et al., 2004).

como se verá ao longo do seu desenvolvimento, seja possível também tirar partido de diversas abordagens de regressão disponíveis, em algumas etapas da metodologia apresentada.

A Figura 1.1 ilustra o procedimento mais comum no desenvolvimento de modelos de sistemas reacionais. Partindo da identificação das espécies presentes na mistura reacional, de um conjunto de conhecimentos teóricos sobre as reações possíveis e de hipóteses de mecanismos reacionais que poderão explicar as transformações observadas, são postulados um ou mais modelos mecanísticos de transformação das espécies envolvidas. Katare et al. (2004) descrevem este processo como uma *arte* praticada por químicos e engenheiros químicos, dada a utilização de heurísticas e regras flexíveis, essenciais para a geração de soluções plausíveis. Os mecanismos produzidos são utilizados para gerar um (ou mais) modelo(s) cinético(s) compatíveis, com parâmetros desconhecidos, sendo usado um procedimento de regressão estatística para aproximar as previsões dos modelos dos dados cinéticos disponíveis. Consoante a qualidade das previsões obtidas, e o número de modelos cinéticos em consideração, este procedimento pode ser repetido e adaptado, até à obtenção de um único modelo considerado satisfatório, sendo capaz de descrever adequadamente o conjunto de dados experimentais disponíveis. Obviamente, quando o número de reações e/ou espécies químicas não é diminuto, este procedimento é pouco prático, sendo altamente desejável a sua automação.

Para além desta necessidade, torna-se óbvio que a utilização de conhecimento especializado, e de natureza heurística, nas fases iniciais deste procedimento pode igualmente limitar a qualidade dos resultados obtidos. Por exemplo, seguindo o procedimento representado na Figura 1.1, e face às soluções encontradas através deste método, poderão existir outros modelos igualmente

plausíveis (i.e., com qualidade equivalente de explicação dos dados experimentais), que não são considerados, devido ao estabelecimento (involuntário, por vezes) de analogias com outros sistemas reacionais analisados anteriormente. Noutras situações, é o número elevado de combinações reacionais possíveis que torna difícil a sugestão de todas as alternativas viáveis. Em qualquer destes cenários torna-se bastante difícil garantir que o modelo cinético obtido no final desta tarefa corresponde efetivamente ao melhor modelo, tendo sido identificado o esquema reacional mais verosímil. Considerando a utilização potencial dos modelos cinéticos encontrados, e o seu papel fulcral por exemplo na melhoria do desempenho dos processos industriais em causa, facilmente se compreende a necessidade de desenvolvimento de metodologias mais sistemáticas para a identificação de esquemas reacionais e obtenção dos modelos cinéticos correspondentes.

Apesar da importância desta tarefa, e de algum trabalho prévio realizado nesta área, uma abordagem genérica e bem estruturada para o desenvolvimento de modelos cinéticos não se encontra atualmente disponível como ferramenta de trabalho habitual na área de cinética química industrial. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica relativa a diversos desenvolvimentos prévios nesta área, sendo também descritas algumas das dificuldades que explicam o estado atual da prática. Tendo presente as vantagens evidentes da utilização de métodos sistemáticos de construção de modelos cinéticos, este trabalho incide no desenvolvimento de uma metodologia faseada de identificação de mecanismos reacionais e de obtenção dos respetivos modelos cinéticos, com base num conjunto de dados experimentais, tipicamente correspondentes a perfis temporais de concentrações das diversas espécies, registados no decurso de ensaios realizados em estado transiente.

A estrutura da metodologia desenvolvida está apresentada na Figura 1.2. Para além do seu carácter sistemático, várias diferenças significativas face à abordagem clássica da Figura 1.1 são visíveis:

- Por um lado, o tratamento dos dados até à obtenção do modelo cinético está dividido em mais tarefas individuais, que devem ser aplicadas de forma sequencial.
- Cada tarefa é inteiramente suportada nos dados experimentais disponíveis, podendo recomendar a obtenção de dados experimentais suplementares, caso não possa ser aplicada de forma conclusiva.
- Cada etapa produz uma componente do modelo que é incorporada incrementalmente na etapa seguinte, ou gera informação que condiciona os modelos particulares considerados nas etapas subsequentes.
- Apenas se procede para a etapa seguinte após a elucidação de um aspeto particular relativo à descrição do sistema reacional. O término com sucesso da última etapa garante que foram identificados e analisados todos os modelos plausíveis para o sistema em causa.

Numa fase preparatória, é realizada a identificação do problema: a partir de um conjunto de estudos experimentais são identificadas as espécies químicas envolvidas, sendo analisada pre-

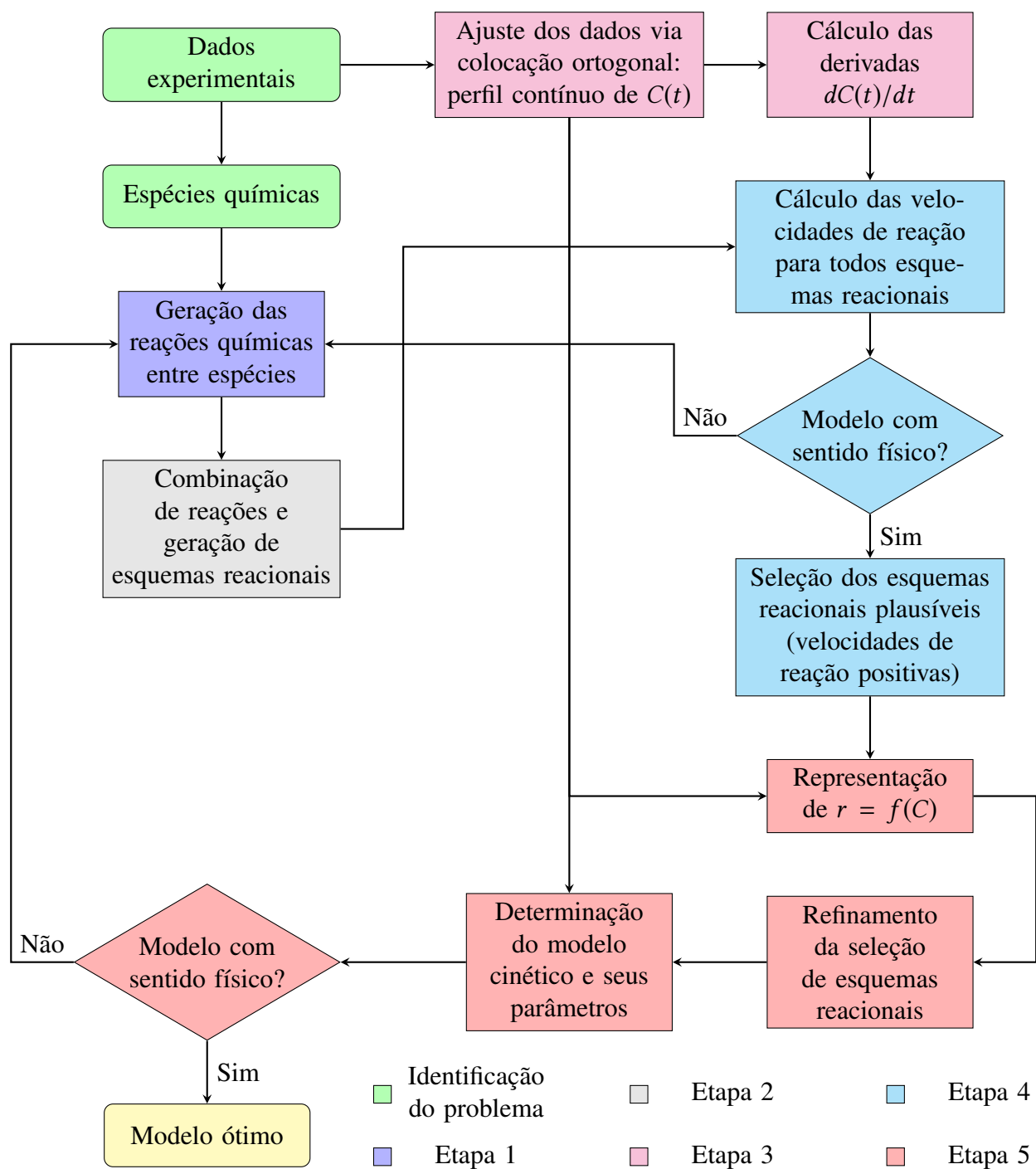


Figura 1.2 Organização da metodologia sistemática de desenvolvimento de modelos cinéticos.

viamente a qualidade destes dados.

Na primeira etapa são geradas todas as reações químicas envolvendo as espécies presentes. Para obtenção destas reações são utilizados critérios estequiométricos e outras restrições (e.g., limites no número de moléculas reagentes numa reação elementar), sendo igualmente possível a utilização de critérios suplementares, como os de natureza termodinâmica.

Na etapa seguinte, enumeram-se todos os esquemas reacionais possíveis, por combinação das reações anteriores. Muitos destes esquemas não são viáveis face aos dados experimentais disponíveis, sendo eliminados em fases posteriores de seleção. Antes de prosseguir para a fase de seleção dos esquemas reacionais gerados, os dados experimentais são processados, de forma a serem incorporados na metodologia sequencial. Este processamento dos dados experimentais envolve a aproximação dos pontos discretos a perfis contínuos, tendo em atenção a conservação instantânea da massa no sistema, em todo o horizonte temporal. Isto permite a utilização de um procedimento de seleção de esquemas reacionais com base na interpretação dos perfis de concentrações obtidos, calculando as suas derivadas temporais para cada uma das espécies envolvidas. Nesta tarefa não é necessário postular as leis que descrevem os diferentes passos reacionais, o que simplifica enormemente a sua realização, e a organização faseada da metodologia de desenvolvimento de modelos cinéticos.

No final desta etapa de seleção, os esquemas reacionais são ordenados por ordem decrescente de plausibilidade, eliminando a maioria dos esquemas analisados. Esta tarefa é efetuada através da análise dos sinais das velocidades de reação, obtidas por solução de sistemas lineares algébricos, que representam os balanços mássicos a cada espécie interveniente no sistema químico. Caso o estudo envolva muitas espécies e o número de reações geradas seja muito elevado, é possível considerar a combinação das etapas de geração de esquemas reacionais e de seleção dos mesmos, através da imposição de limites de aceitação na plausibilidade destes; isto corresponde à geração *implícita* dos esquemas reacionais a considerar. No final desta etapa, o número de esquemas reacionais classificados como plausíveis pode ainda ser adicionalmente reduzido, através da sugestão da realização de ensaios experimentais extra, concebidos especificamente para discriminar as capacidades interpretativas dos vários esquemas reacionais candidatos.

Na última etapa de aplicação desta metodologia, são analisados em maior detalhe os esquemas reacionais considerados plausíveis no final da etapa anterior. Com base na informação recolhida pretende-se determinar agora as leis cinéticas que descrevem cada reação, através de regressão estatística. Aqui a observação das curvas das velocidades de reação em função das concentrações das espécies reagentes permite a sugestão de aspetos qualitativos diversos que devem ser incorporados nestas expressões, como leis cinéticas reversíveis, com comportamento monótono (ou não), e outras limitações (e.g., limites por adsorção, inibição devido à presença de outras espécies, etc.). Esta fase é também considerada um refinamento da seleção dos esquemas reacionais que foram admitidos da etapa anterior, sendo desejável a eliminação dos esquemas que não apresentam correlação das velocidades de reação com as respetivas espécies reagentes.

Para além do suporte direto das várias etapas desta metodologia nos dados experimentais dis-

poníveis, uma vantagem fundamental desta abordagem é que ela permite evitar *por completo* a solução de problemas de otimização não-linear durante as primeiras etapas da sua aplicação, onde é sistematizado o conhecimento fundamental sobre a estrutura do esquema reacional que melhor descreve o sistema em estudo. Assim, a necessidade de solução de problemas não-lineares é adiada para as etapas finais da metodologia. Esta possibilidade contrasta fortemente com o método clássico de desenvolvimento de modelos cinéticos descrito na Figura 1.1, onde a regressão não-linear está habitualmente presente desde o início, como ferramenta de validação dos modelos testados aos dados experimentais de base. Dada a relativa frequência da ocorrência de múltiplos *ótimos locais* na resolução de problemas de estimativa de parâmetros cinéticos, esta característica da metodologia desenvolvida facilita consideravelmente o desenvolvimento sistemático de modelos cinéticos de base mecanística.

Para facilitar a exposição, o desenvolvimento desta metodologia é acompanhado da sua aplicação a vários casos de estudo.

1.1 Organização do relatório

A organização desta dissertação acompanha de perto a sequência das etapas da metodologia apresentadas na Figura 1.2. No início de cada capítulo é feita uma breve introdução ao tema tratado, para melhor orientação na sequência de tarefas considerada.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica abrangendo os vários tópicos abordados na dissertação, incluindo os aspetos de geração e seleção sistemática de redes reacionais, a descrição de estruturas reacionais através de redes, o tratamento de dados experimentais e o ajuste de parâmetros cinéticos. Este Capítulo inclui ainda a Secção 2.1, que estabelece alguns conceitos básicos e a terminologia necessária para descrever as etapas seguintes.

No Capítulo 3 é descrita a geração de reações possíveis entre os componentes existentes. No presente, a lista de reações é obtida a partir de regras de estequiometria, conjuntamente com limitações nos coeficientes estequiométricos.

No Capítulo 4 é descrita a geração dos esquemas reacionais, realizada com base em teoria de redes. Através da combinação das reações obtidas na etapa anterior são enumerados de forma explícita todos os esquemas reacionais que correspondem a estruturas conexas, incluindo todas as espécies identificadas no sistema reacional.

O Capítulo 5 considera o tratamento dos dados experimentais que servem de base à construção dos modelos cinéticos. É incluída uma breve descrição referente aos métodos tradicionais de ajuste de parâmetros cinéticos, nomeadamente os métodos diferencial e integral. São descritas também duas formas de aproximação de dados discretos a curvas contínuas, por meio de funções do tipo *spline* e utilização de colocação ortogonal em elementos finitos.

A seleção dos esquemas reacionais é apresentada no Capítulo 6. Inicialmente é descrita a estratégia de seleção, para posterior aplicação aos casos de estudo considerados.

No Capítulo 7 é refinada a seleção dos esquemas reacionais e são determinadas as leis cinéticas das reações presentes nos esquemas reacionais selecionados, sendo ajustados os parâmetros cinéticos de acordo com o modelo adotado.

O Capítulo 8 apresenta algumas conclusões do desenvolvimento desta metodologia, com indicações específicas relativamente aos casos de estudo considerados. São também propostas algumas extensões deste trabalho, para o tratamento futuro de sistemas reacionais de maior dimensão.

Dada a complexidade da metodologia desenvolvida, optou-se por apresentar individualmente cada etapa num Capítulo distinto da dissertação, sendo esta ilustrada através de sua aplicação a diversos casos de estudo. Para o efeito foram selecionados alguns exemplos típicos da literatura, apresentados no final do Capítulo 2.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica e casos de estudo considerados

*“Nature did not invent the wheel.
No, but nature did invent the catalytic cycle.”*

– Anónimo

Este capítulo considera a revisão dos principais trabalhos realizados anteriormente, que abordam subproblemas afins aos considerados nas diversas etapas da metodologia presente, e fornecem também estratégias alternativas de modelação cinética. Esta revisão permite evidenciar os aspetos inovadores da nova metodologia, propiciando em simultâneo uma comparação natural entre abordagens alternativas, que possibilita o destaque das potenciais vantagens e desvantagens de cada uma delas.

Dada a variedade de tópicos abordados, esta revisão bibliográfica está dividida em diferentes partes. A Secção 2.1 introduz alguns conceitos base e a terminologia necessária para a formulação deste problema. Na Secção 2.2 é considerada a descrição de estruturas reacionais através de redes, ou *grafos*, sendo analisadas diversas possibilidades de representação. A Secção 2.3 descreve diferentes metodologias de geração e seleção sistemática de redes reacionais, usando as representações anteriores. No que se refere à incorporação dos dados experimentais, são apontadas diferentes abordagens no seu tratamento na Secção 2.4. Por fim são apresentados na Secção 2.5 os diversos casos de estudo considerados no desenvolvimento da metodologia presente.

2.1 Conceitos básicos e terminologia

Um *sistema reacional* é aqui definido como o ambiente que compreende o meio reacional e as espécies químicas envolvidas. Considera-se que a sua descrição completa é efetuada através da

listagem das espécies presentes, do conjunto de reações químicas que têm lugar, e pela descrição das leis cinéticas correspondentes a cada reação química. Geralmente, a forma tradicional de modelação de sistemas reacionais (Figura 1.1) não faz uma distinção muito clara entre a modelação destas duas últimas componentes da descrição, sendo a informação respetiva obtida habitualmente em conjunto.

Um sistema reacional pode ser descrito por reações *elementares* ou *complexas*. De acordo com a definição dada pelo *IUPAC Gold Book* (IUPAC, 2014) as reações elementares são definidas como:

“A reaction for which no reaction intermediates have been detected or need to be postulated in order to describe the chemical reaction on a molecular scale. An elementary reaction is assumed to occur in a single step and to pass through a single transition state.”

Desta forma, qualquer reação química pode ser descrita por um conjunto de reações elementares. Segundo Marin & Yablonsky (2011) uma reação elementar é classificada como unimolecular quando envolve apenas uma molécula reagente ($A \rightarrow B$), designando-se neste caso também como uma reação de 1ª ordem. Se duas moléculas fazem parte da reação (por exemplo: $A + B \rightarrow C$ ou $2A \rightarrow B$), a reação elementar é denominada bimolecular ou de 2ª ordem. No caso de envolver três moléculas ($2A + B \rightarrow C$ ou $3A \rightarrow B$) a reação é denominada trimolecular ou de 3ª ordem. Esta última raramente ocorre, dado que é altamente improvável a interação simultânea de três (ou mais) moléculas reagentes numa etapa única.

Neste contexto, torna-se mais fácil compreender o conceito de mecanismo reacional: um *mecanismo reacional* é a estrutura reacional formada apenas por passos elementares, i.e., reações elementares. Erroneamente são por vezes chamados mecanismos a *esquemas reacionais*, quando estes últimos são compostos não apenas por reações elementares, mas englobam também reações complexas. Esta última representação pode ser escolhida por diversos motivos, por exemplo por questões de redução do número total de passos de reação necessários, ou para simplificação da representação, eliminando espécies que não são facilmente observáveis. Desta forma, esquema reacional é a designação apropriada para a descrição de um sistema reacional que engloba reações complexas, sendo talvez esta a representação mais usada em cinética química industrial.

O conceito de *rede reacional* é utilizado ao longo deste relatório como sinónimo de esquema reacional. Temkin et al. (1996) define rede reacional como uma estrutura composta por diversas reações consecutivas (elementares ou não). Segundo este autor uma rede reacional pode ser representada naturalmente através de um *grafo*, que elucida as diferentes transformações possíveis a partir de uma espécie química inicial, até um ou mais produtos desejados, passando por diferentes espécies intermediárias (Figura 2.1).

Na área de Matemática Discreta, uma rede (ou grafo) é composta por um conjunto de *nodos* (vértices) interligados por *arcos* (arestas). Habitualmente os nodos representam estados, e os arcos correspondem a eventos. Os arcos são classificados como *dirigidos* e *não-dirigidos*; um

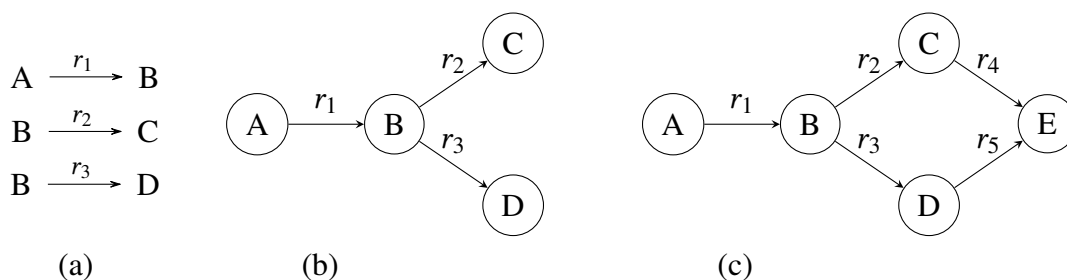


Figura 2.1 (a) Representação de um esquema reacional através do grafo correspondente (b). Em (c) é representado um esquema reacional contendo um percurso reacional redundante para a obtenção de E.

arco dirigido permite apenas o caminho num dado sentido, enquanto que num arco não-dirigido são permitidos os dois sentidos de rota. Assim, uma rede reacional pode ser representada através do grafo respetivo, no qual os nodos correspondem às espécies químicas intervenientes e os arcos às reações químicas existentes (Temkin et al., 1996). Uma rede reacional é sempre *conexa* (i.e., corresponde sempre a um grafo conexo), sendo esta característica de conectividade essencial na geração de esquemas reacionais alternativos¹. Diz-se que uma rede reacional contém um *percurso cíclico* quando é possível identificar nesta um conjunto finito de arcos contendo o mesmo nodo de partida e de chegada. Quando os arcos representam reações de natureza catalítica, este conjunto recebe a designação de *ciclo catalítico* (Marin & Yablonsky, 2011). Em geral os percursos cíclicos permitem identificar trajetórias reacionais alternativas para obtenção de algumas espécies intervenientes (Secção 2.1.2).

Outra terminologia bastante utilizada é a classificação das espécies consoante a localização dos nodos na rede correspondente. O nodo de origem bem como o nodo de destino são classificados como espécies químicas *terminais*; uma espécie intermediária corresponde a um nodo intermédio da rede. Segundo Marin & Yablonsky (2011) esta divisão entre espécies é clara, uma vez que as espécies intermediárias não aparecem na reação global que se pode obter somando as diferentes reações intervenientes.

2.1.1 Grafos reacionais lineares e não-lineares

Apesar da representação anterior parecer bastante genérica, ela não é em geral suficiente para representar todos os esquemas reacionais comuns. Segundo Temkin et al. (1996), um mecanismo reacional é considerado *linear* quando é constituído por uma sequência de passos, cada um contendo no máximo uma espécie intermediária em cada lado da reação. Um mecanismo não-linear inclui pelo menos uma reação elementar na qual o número de espécies intermediárias distintas é maior do que a unidade, em pelo menos um dos lados da reação. Esta classificação pode obviamente ser alargada de forma semelhante a esquemas reacionais.

Uma condição necessária e suficiente para a linearidade dos esquemas reacionais é estes pos-

¹ Este tópico é considerado em mais detalhe no Capítulo 4, referente à geração de esquemas reacionais.

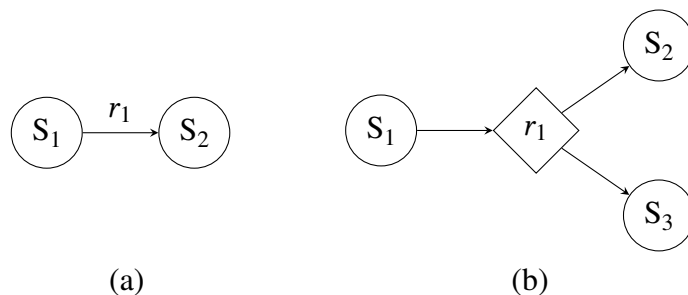


Figura 2.2 Exemplos de grafos linear (a), e grafo não-linear bipartido (b) — \circ : espécie química, \diamond : evento reacional.

suírem todas as reações lineares. Outra forma para identificar mecanismos reacionais lineares é através da reação global, que contém apenas as espécies terminais. Para assegurar a linearidade de um esquema reacional, é necessário que na reação global o número total de moles da(s) espécie(s) reagente(s) seja igual ao número total de moles totais da(s) espécie(s) produto(s). Caso ocorra variação no número total de moles, o mecanismo em causa é não-linear, contendo reações lineares mas asseguradamente pelo menos uma reação não-linear.

Nas redes lineares um arco conecta dois nós apenas, i.e., um arco tem um nó de origem e um nó de destino. Isto permite a representação de mecanismos cinéticos lineares como por exemplo reações catalisadas por enzimas, podendo estas serem reversíveis ou não. Exemplos típicos de mecanismos lineares são o mecanismo de Michaelis-Menten, a reação de *water-gas shift* ou o mecanismo de Temkin-Boudart, alguns mecanismos de hidrogenação em fase líquida, reações de isomerização, e outros (Marin & Yablonsky, 2011).

Mecanismos reacionais mais complexos que envolvem reações combinando duas ou mais espécies químicas (portanto não-lineares), e.g.



não podem, em geral ser representados por grafos do tipo anterior. Várias representações alternativas são possíveis nesta situação, sendo a utilização de grafos *bipartidos* uma das opções de representação mais próximas do caso anterior. Neste tipo de grafos os nós são divididos em 2 subconjuntos não equivalentes (Temkin et al., 1996): um subconjunto respeitante às espécies químicas e o outro correspondente aos eventos reacionais (Figura 2.2).

Espécies principais e linearização de esquemas não-lineares Para os efeitos do desenvolvimento da metodologia apresentada neste trabalho, uma reação do tipo $A + B \longrightarrow C + D$ pode ainda ser considerada linear caso, por exemplo, as espécies B e D possam ser consideradas menos importantes, sendo aqui designadas por *espécies não-principais*, permitindo escrever esta reação na forma abreviada $A \longrightarrow C$. Geralmente estas espécies menos relevantes correspondem a moléculas pequenas, por exemplo constituídas por átomos aos quais não é relevante efetuar nenhum balanço de massa, como é o caso das espécies H_2O e H_2 , em sistemas

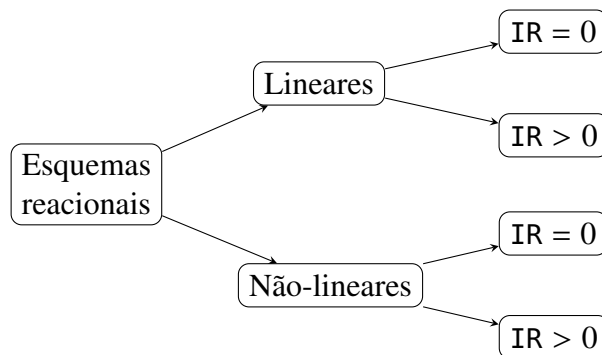


Figura 2.3 Classificação de esquemas reacionais (IR \equiv índice de redundância).

reacionais com compostos orgânicos, onde a conservação de massa relativamente ao carbono é considerada suficiente.

Um outro exemplo de linearização simples de esquemas não-lineares corresponde a uma reação de *cracking*, em que são produzidas duas moléculas a partir de uma maior. Para esta reação poder ser caracterizada ainda como uma reação linear, uma destas espécies formadas deve ser considerada principal e a outra menos importante. Por exemplo, uma reação em que uma molécula $C_X \rightarrow C_{X-1} + C$ (com $X \gg 2$) ainda pode ser considerada linear, quando a espécie C é considerada não-principal.

2.1.2 Índice de redundância de esquemas reacionais

Para além da sua classificação quanto à linearidade, os esquemas reacionais são aqui diferenciados pelo seu *índice de redundância* $IR \in \mathbb{N}_0^+$ (Figura 2.3). Em geral o índice de redundância de um esquema reacional aumenta quando são incluídas mais reações químicas nesse esquema, uma vez que o conceito de redundância está associado à existência de trajetórias alternativas. Um esquema reacional com índice zero é aquele que contém o número *mínimo* de reações suficientes para reproduzir um grafo conexo, ou seja, com o número de reações igual ao número de componentes menos um. De forma equivalente, um esquema reacional com IR nulo é constituído apenas por reações linearmente independentes, onde nenhuma reação deste esquema pode ser escrita como combinação linear das restantes. Isto resulta num grafo sem percursos alternativos distintos entre quaisquer dois nodos, ou isento de ciclos se os arcos forem considerados como não-dirigidos.

Uma vez que os esquemas reacionais onde algumas reações podem ser escritas como combinação linear das restantes levantam problemas de identificabilidade, especialmente face a conjuntos de dados experimentais limitados, uma abordagem pragmática de modelação cinética poderá consistir em tentar explicar os dados experimentais disponíveis começando por considerar esquemas reacionais com IR reduzido (ou nulo), numa primeira abordagem. Apenas quando estes esquemas se mostram incapazes de explicar convenientemente os dados disponíveis se passam a considerar esquemas reacionais com IR superior. Esta estratégia parcimoniosa de modelação

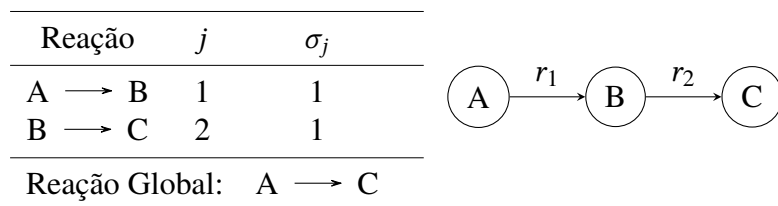


Figura 2.4 Número de Horiuti das reações num esquema reacional linear com $IR = 0$.

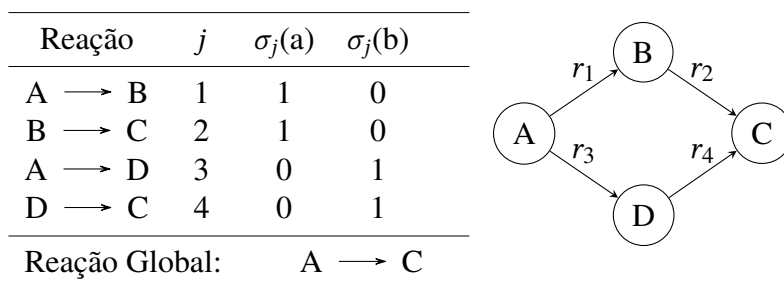


Figura 2.5 Números de Horiuti das reações num esquema reacional linear com $IR = 1$.

é seguida neste trabalho, conforme descrito nos Capítulos seguintes.

Na literatura os mecanismos reacionais são também caracterizados através do “número estequiométrico” ou *número de Horiuti* (σ_j) de cada reação j nesse mecanismo (Marin & Yablonsky, 2011). Esta quantidade é definida como o número de vezes que um passo elementar necessita ocorrer para se completar um esquema reacional que é descrito por uma reação global ou, de forma equivalente, o coeficiente que é necessário usar para multiplicar cada reação elementar, eliminando todas as espécies intermediárias intervenientes através da soma algébrica das reações individuais, obtendo-se a reação global correspondente.

Um mecanismo sem trajetórias reacionais alternativas, também designado como mecanismo de rota única ($IR = 0$), tem apenas reações com número de Horiuti igual à unidade; isto implica que estas reações são forçosamente linearmente independentes. Quando existe um ciclo catalítico num dado mecanismo ($IR = 1$), e.g. como no exemplo da Figura 2.1c, são possíveis duas rotas viáveis entre as espécies terminais. Neste caso torna-se necessário definir dois números de Horiuti para cada reação presente, cada um referente à trajetória reacional escolhida para a obtenção dos produtos terminais. Nestes casos torna-se em geral possível definir uma matriz $\sigma = [\sigma_{j,i}] \in \mathbb{N}^{r \times r_i}$, onde r representa o número total de reações incluídas no mecanismo, e r_i representa o número de rotas reacionais independentes. Se o mecanismo for linear, estes coeficientes serão 1 ou 0, consoante a reação em causa for incluída ou não na trajetória reacional considerada. As Figuras 2.4 e 2.5 exemplificam este conceito. No primeiro caso é apresentada a situação mais simples, um esquema reacional linear com IR nulo; no segundo caso considera-se um esquema reacional também linear, embora desta vez com $IR = 1$. Os dois exemplos incluem a reação global obtida através do somatório dos passos elementares envolvidos, multiplicadas pelo respetivo número de Horiuti. No caso ilustrado na Figura 2.5 verifica-se que a reação global pode ser descrita de duas formas distintas (a) ou (b).

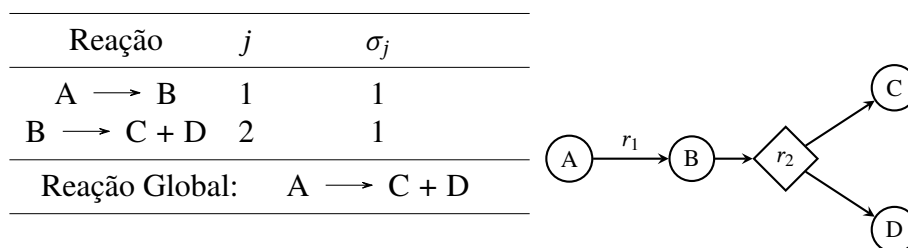


Figura 2.6 Número de Horiuti das reações num esquema reacional não-linear com $IR = 0$.

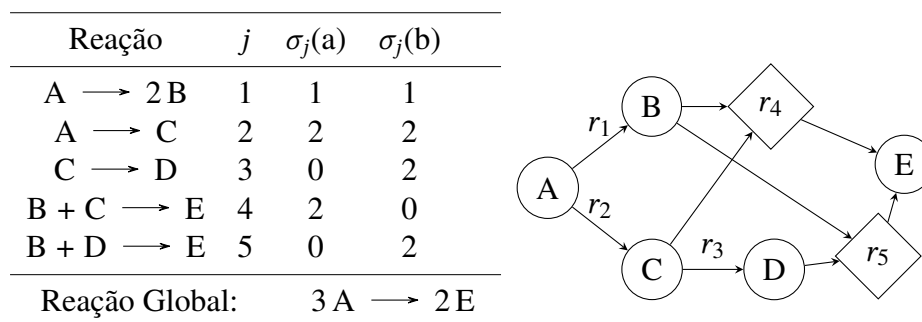


Figura 2.7 Números de Horiuti das reações num esquema reacional não-linear com $IR = 1$.

Em mecanismos não-lineares, as reações que o compõem podem assumir números de Horiuti maiores que a unidade. Analogamente à situação dos esquemas reacionais lineares, os esquemas não-lineares com $IR > 0$ requerem a definição de uma matriz de coeficientes σ . As Figuras 2.6 e 2.7 exemplificam esta afirmação.

A identificação das trajetórias reacionais alternativas existentes num dado esquema reacional constitui portanto um problema fundamental na análise dos modelos cinéticos correspondentes, podendo ser realizada quer através do estudo das propriedades da rede correspondente, quer através da análise das propriedades algébricas de matrizes que descrevem esta rede. Uma possibilidade consiste por exemplo na análise da matriz dos coeficientes estequiométricos do conjunto de reações químicas; este assunto é considerado nas próximas Secções.

2.2 Descrição de estruturas reacionais através de redes

Como referido anteriormente, é vantajosa a descrição de mecanismos ou esquemas reacionais através das redes (ou grafos) correspondentes. Uma vez que os nodos são habitualmente usados para representar espécies químicas diferentes, gerar um mecanismo reacional particular corresponde nesta representação à identificação de um conjunto de arcos que tornam o grafo respetivo conexo.

No caso de esquemas reacionais lineares, um esquema sem redundância corresponde a uma *árvore de abrangência* (“*spanning tree*”) do grafo correspondente (Chen et al., 2010), desenvol-

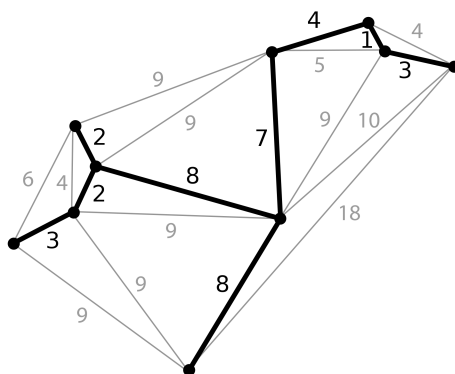


Figura 2.8 Exemplo de um grafo e uma possível árvore de abrangência (traço mais escuro). Os coeficientes associados a cada arco representam pesos, aproximadamente proporcionais ao seu tamanho, tendo sido identificada neste caso a árvore de abrangência com menor tamanho total — *minimum spanning tree* (MST, 2014).

vida a partir do nodo de partida correspondente ao reagente inicial (Figura 2.8). São conhecidos algoritmos iterativos simples para a construção de árvores de abrangência em grafos, a partir de um nodo dado, que podem utilizar estratégias de expansão dos nodos visitados quer em *profundidade* quer em *largura*. Dada a importância destas representações em muitas aplicações atuais, incluindo a otimização discreta e a organização das redes de computadores, estes algoritmos são relativamente bem conhecidos, podendo ser adaptados à geração exaustiva de todas as árvores de abrangência possíveis num dado grafo. No entanto, o número de possibilidades aumenta exponencialmente com o número de nodos existentes. Por exemplo, para um grafo completo² com n vértices, a fórmula de Cayley indica que existem n^{n-2} possíveis árvores de abrangência distintas (Gross & Yellen, 2006).

Para além da geração sistemática de esquemas reacionais lineares através de métodos iterativos, diversos problemas de otimização em redes possuem analogias com esta tarefa, e as suas formulações matemáticas podem ser usadas como base para a geração de esquemas reacionais conexos. Entre estes problemas típicos destacam-se os problemas da determinação de árvores de abrangência de tamanho (ou custo) mínimo, o problema do fluxo em redes com custo mínimo, e o problema do caixeiro-viajante ou TSP — “*traveling salesman problem*” (Chen et al., 2010).

O problema TSP corresponde à tarefa de um caixeiro-viajante que necessita visitar um conjunto definido de cidades, com distâncias entre si conhecidas. Para escolher o trajeto ideal, é necessário escolher o percurso que é iniciado numa cidade de origem (fixa), passa por todas as cidades exatamente uma vez, e retorna no final ao ponto de partida, minimizando a distância total percorrida (Figura 2.9). Na sua versão mais simples este problema pode ser formulado como um problema de otimização do tipo atribuição, sendo as soluções obtidas verificadas posteriormente, para identificar se foram obtidas subtrajectórias isoladas entre si (denominadas como *subtours*). Nestes casos são adicionadas restrições adicionais à formulação, que impedem que

²Contendo todos os arcos possíveis entre cada par de nodos.

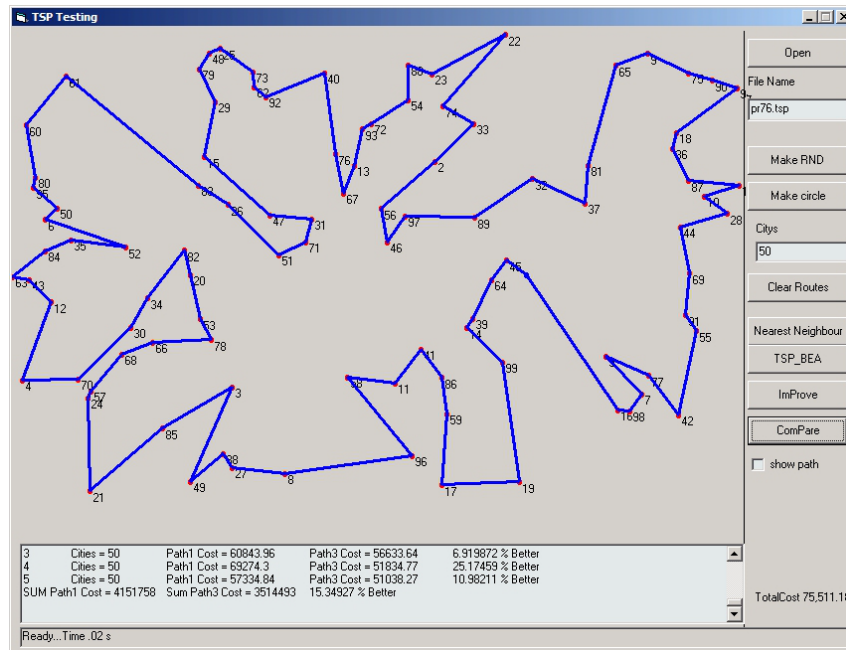


Figura 2.9 Ilustração da solução do problema TSP (Albertson, 2006).

seja encontrada novamente a solução anterior, e o problema é resolvido novamente. As restrições adicionadas nesta formulação podem ser do tipo DFJ — *Dantzig-Fulkerson-Johnson* ou do tipo MTZ — *Miller-Tucker-Zemlin* (Chen et al., 2010). Por exemplo, as equações relativas às restrições DFJ podem ser escritas como

$$\sum_{i \in S} \sum_{j \in S} y_{ij} \leq |S| - 1, \quad \forall |S| = 2, 3, \dots, n - 1$$

onde y_{ij} é uma variável binária que é unitária se existir um trajeto entre as cidades i e j , S representa o conjunto de cidades, e $|S|$ a sua cardinalidade.

Esta abordagem apresenta algumas desvantagens: (i) Por um lado torna-se necessário verificar se a solução obtida corresponde a um percurso conexo (sem *subtours*), depois de esta ter sido obtida; (ii) Por outro lado, o número de restrições adicionais pode crescer exponencialmente com a cardinalidade do conjunto de nodos, tornando-se impraticável para conjuntos com grande dimensão. (iii) Finalmente, o percurso gerado é sequencial, o que corresponde no caso de redes reacionais a um mecanismo puramente em série, que pode não corresponder sempre à solução pretendida.

A geração sistemática de redes reacionais, tirando partido de diversas características destes problemas e representações é considerada na Secção seguinte.

2.3 Geração e seleção sistemática de redes reacionais

A geração e seleção sistemáticas de redes reacionais tem sido abordada por diversos autores de formas distintas. São consideradas aqui a geração de redes reacionais através de ferramentas de otimização, via teoria de grafos, com base em álgebra linear, e tendo em conta características de viabilidade termodinâmica das reações em causa.

2.3.1 Geração de redes reacionais via otimização

Uma das áreas onde a construção de redes reacionais se tem revelado mais importante é a das biorefinarias e de desenvolvimento de biocombustíveis, tendo em conta a variedade de vias possíveis, e o elevado número de compostos que podem ser obtidos. Um problema fundamental nesta área é a construção de redes reacionais que permitam maximizar o aproveitamento das matérias-primas e energia de partida, caminhando no sentido da obtenção de produtos que satisfaçam as suas necessidades de aplicação, resolvendo em conjunto os diversos aspetos do projeto de produtos e processos subjacentes (Murabito et al., 2009; Pennaz, 2011; Marvin et al., 2013).

Pennaz (2011) faz uso de uma análise de fluxos em redes reacionais (AFRR) para a obtenção do esquema reacional ótimo. A AFRR é primeiramente formulada como um problema de otimização linear (LP), sendo posteriormente convertida num problema discreto misto (MILP) através de *integer cuts* que permitem a geração de soluções alternativas. Desta forma, são enumeradas todas as possibilidades viáveis de redes reacionais partindo de um reagente até um produto alvo. A rede ótima é obtida com base em critérios termodinâmicos, económicos, de segurança e fatores heurísticos. Este autor propõe também um método gráfico (*shortcut*) baseado em potenciais químicos, para a formulação de redes reacionais. Neste método é representado o potencial químico para mostrar como alterações desta quantidade ao longo do esquema reacional podem ser utilizadas como guia rápido para a identificação de reações viáveis, como alternativa à enumeração estequiométrica de reações e à AFRR.

Pennaz (2011) aplicou a metodologia desenvolvida a dois casos de estudo, na área de biorefinarias. O primeiro é um caso hipotético baseado na conversão da biomassa em combustíveis líquidos. O segundo é um caso mais elaborado para a obtenção da rede de síntese de MTHF (2-metil-tetrahydrofurano) a partir de glicose e xilose.

Na literatura, existem outros estudos sobre a análise de fluxos de massa (AFM) e a determinação de percursos reacionais, de acordo com o alvo pretendido, através de otimização. Murabito et al. (2009) aplica este conceito em fluxos de massa associados a redes metabólicas sendo um dos objetivos maximizar a taxa de crescimento celular. Segundo estes autores, o principal objetivo de uma AFM é encontrar, num dado espaço de soluções, as distribuições do fluxo que permitem ao sistema ter um desempenho ótimo dada uma tarefa específica, como por exemplo a maximização da produção da biomassa, entre outras.

Marvin et al. (2013) propõem um método de geração automatizada e seleção ótima da mistura de biocombustíveis com gasolina através da síntese da rede reacional correspondente. Esta abordagem permite identificar simultaneamente o produto desejado, consoante a aplicação de interesse, e a rota correspondente para a sua síntese. Foram consideradas formulações de otimização multi-objetivo incluindo critérios de minimização das perdas energéticas, redução das exigências associadas aos catalisadores (menor custo de catalisador, e proibição de reações lentas por forma a diminuir o volume reacional e o tempo de residência nos reatores), e a minimização do calor envolvido, reduzindo os custos associados à transferência de calor através do favorecimento de reações neutras.

2.3.2 Geração de redes reacionais via teoria de grafos

Alguns autores têm publicado estudos na área de geração e seleção de esquemas reacionais utilizando métodos baseados na teoria de grafos. Estes métodos exploram a rede reacional através de análises de fluxos considerando uma superestrutura, que deve ser determinada previamente. Tick (2007) denomina esta etapa como a geração da estrutura máxima (ou *superestrutura*).

Existem muitas variações dos algoritmos que utilizam a teoria de grafos. Uma possibilidade utiliza redes de Petri (também conhecidas como redes P/T, ou redes locais (“*places*”)/transições), um tipo de grafos bipartidos onde os nodos representam quer locais quer transições. Nestas redes os arcos descrevem os locais que são pré- e pós-condições para as diversas transições. Outros autores utilizam a teoria de grafos-P (grafos de processo) para análise de fluxos (Seo et al., 2001; Lee et al., 2005; Tick, 2007; Fan et al., 2012).

Seo et al. (2001) utilizam um método baseado na teoria de grafos-P para a geração de superestruturas completas de redes reacionais, i.e., estruturas máximas de complexidade mínima, a partir de uma lista de reações elementares candidatas. Este método é aplicado a um caso de estudo tradicional: a conversão da glicose em piruvato, envolvendo 14 reações elementares. Mais tarde estes mesmos autores propõem uma identificação complementar da distribuição múltipla de fluxos e rotas metabólicas em sistemas biológicos (Lee et al., 2005). A abordagem utilizada integra a análise de fluxos mássicos, baseada em programação linear, e o método teórico anterior para determinar as trajetórias metabólicas alternativas, em que algumas apenas se manifestam em condições ambientais apropriadas. Este estudo foi aplicado ao modelo *in silico Escherichia coli* (Seo et al., 2001).

Fan et al. (2012) estudaram a hidrogenação catalítica do etileno para produção de etano com catalisador de platina. Foram propostos dois mecanismos, um composto por 7 reações elementares envolvendo adsorção competitiva, e outro composto por 8 reações elementares com adsorção competitiva e não-competitiva. A motivação deste trabalho foi demonstrar que, através de identificação exaustiva de rotas utilizando um método baseado na teoria de grafos-P, é possível modelar redes de reações complexas que envolvem dois ou mais sítios ativos catalíticos. De acordo com estes autores, o método que envolve a teoria de grafos-P é o mais eficaz para exploração das estruturas de redes reacionais, porque explora a informação estrutural, juntamente

com balanços elementares e estequiometria da reação. O método permite ainda a obtenção de combinações de rotas viáveis, que classificam como soluções mais realísticas do que as rotas viáveis sem ciclos (Fan et al., 2012).

Apesar das suas potenciais vantagens, estes métodos apresentam como principal desvantagem a dificuldade na compreensão da teoria subjacente a esta representação, o que torna esta metodologia relativamente pouco usada, face a outras abordagens alternativas.

2.3.3 Geração de redes reacionais com base em álgebra linear

Uma vez que os grafos podem ser representados na forma matricial sob diferentes formas, o estudo das propriedades destas matrizes pode também propiciar métodos alternativos para a geração de redes reacionais alternativas. Neste sentido, Happel et al. (1990) propõem o estudo de sistemas reacionais a partir de uma lista de reações elementares, sendo enumerados mecanismos que permitem descrever uma reação global. Estes autores mostram que a matriz constituída pelos coeficientes estequiométricos fornece uma maneira válida de determinar o número global de reações linearmente independentes num sistema químico. São manipulados mecanismos classificados como livres de ciclos e dirigidos, contendo apenas reações elementares.

Happel & Sellers (1982) propõem um método combinatorial de geração de mecanismos partindo de todas as reações elementares, que podem ser consideradas tanto no sentido direto, como no sentido inverso. Algumas propostas de mecanismos são descartadas com base em termodinâmica ou considerações cinéticas. A validação do mecanismo depende dos dados experimentais, não sendo esta etapa abordada pelos autores. Cada reação elementar é escrita como uma combinação linear das espécies envolvidas, da mesma forma que cada mecanismo é também uma combinação linear das reações elementares envolvidas. O conjunto de todas as combinações das reações elementares é classificado como um espaço vetorial denominado *espaço mecanismo*; o conjunto de todas as reações constitui outro espaço vetorial denominado *espaço reacional*, no qual a dimensão é definida pelo número de máximo de reações elementares linearmente independentes.

Mavrovouniotis (1992) desenvolveu um algoritmo similar ao proposto por Happel & Sellers (1982) para geração de mecanismos. O autor refere que esta versão do algoritmo corresponde a uma elaboração da proposta de Happel & Sellers (1982), sendo mais eficiente na medida em que os mecanismos obtidos são únicos e não redundantes, sendo classificados por estes autores como mecanismos globais. Esta última terminologia utilizada é sinónimo de mecanismos lineares; já mecanismos não redundantes são mecanismos compostos por reações linearmente independentes, o que neste trabalho designamos por esquemas reacionais com $IR = 0$.

Mavrovouniotis (1992) define um mecanismo global como aquele que é descrito apenas por uma reação global, i.e., aquele que envolve apenas espécies terminais, podendo ser obtido pelo somatório de todas as reações elementares multiplicadas pelos seus respectivos números de Horiuti. Tal como Marin & Yablonsky (2011), este autor começa por dividir as espécies $a_j \in A$

em dois subconjuntos, $I = \{a_1, \dots, a_I\}$ referente às espécies intermediárias e $T = \{a_{I+1}, \dots, a_A\}$ referente às espécies terminais, sendo $A = I \cup T$. Cada reação é denominada passo, e o conjunto de todas estas constitui o espaço vetorial S , tal que $S = \{s_1, \dots, s_S\}$. Assim, cada espécie a_j presente na reação s_i possui um coeficiente estequiométrico $\alpha_{i,j}$. A transformação que ocorre através de cada reação é vista como uma aplicação linear (R), tal que: $r_i = R(s_i) = \sum_{j=1}^A \alpha_{i,j} a_j$ obedecendo às regras de estequiometria. Um mecanismo $m_k \in M$, sendo M o espaço dos mecanismos, é definido por $m_k = \sum_{i=1}^S \sigma_{k,i} s_i$. Ou seja, o mecanismo é também combinação linear dos passos/reações $s_i \in S$, sendo $\sigma_{k,i}$ é o número de Horiuti correspondente.

Uma vez definidos todos estes parâmetros pode-se escrever a velocidade de reação global (r_k), que representa o mecanismo global (m_k) como

$$r_k = R(m_k) = \sum_{i=1}^A \beta_{k,j} a_j = \sum_{j=1}^A \left(\sum_{i=1}^S \sigma_{k,i} \alpha_{i,j} \right) a_j$$

sendo $\beta_{k,j} = \sum_{i=1}^S \sigma_{k,i} \alpha_{i,j}$.

Para obtenção de um mecanismo global o coeficiente $\beta_{k,j}$ tem que ser igual a zero para todas as espécies intermediárias

$$\text{Mecanismo Global } (m_k) \Leftrightarrow \beta_{k,j} = 0, \quad \forall j = 1, \dots, I.$$

sendo I o número de espécies intermediárias. Uma consideração adicional pode ser estabelecida considerando o número de Horiuti conforme definido na Secção 2.1.2:

$$\text{Mecanismo Unidirecional } (m_k) \Leftrightarrow \sigma_{k,i} > 0, \quad \forall i = 1, \dots, S.$$

Quando para um dado passo s_i de m_k o respetivo coeficiente $\sigma_{k,i} = 0$ o mecanismo é redundante, sendo denominado por este autor como *multidirecional*. Quando existem duas vias para a reação global ($IR = 1$), i.e. dois subconjuntos de reações linearmente independentes, [Mavrovouniotis \(1992\)](#) define o mecanismo como *bidirecional*, surgindo coeficientes nulos de alguns $\sigma_{k,i}$ em caminhos reacionais. Assim, de acordo com a definição de [Mavrovouniotis \(1992\)](#):

$$(\forall s_i, \exists \sigma_{k,i} = 0) \Leftrightarrow (m_k) \text{ Mecanismo Bidirecional}$$

Deste modo, o algoritmo para geração de mecanismos proposto por [Happel & Sellers \(1982\)](#) e refinado por [Mavrovouniotis \(1992\)](#) é iniciado com diversos mecanismos reacionais, constituídos inicialmente apenas por uma reação, escolhida da lista de reações elementares. À medida que o método iterativo é aplicado são gerados novos mecanismos sujeitos a restrições, que neste caso traduzem o facto de pretendermos mecanismos unidirecionais e lineares para os exemplos apresentados. Assim, são identificadas combinações possíveis entre mecanismos para a eliminação dos componentes intermediários na reação global (entre as espécies terminais). O algoritmo pára quando já não restarem espécies intermediárias numa reação global, podendo o mecanismo obtido ser classificado como mecanismo dirigido (linear). Uma vez obtido o conjunto de todos

os mecanismos lineares possíveis por combinação das reações elementares, são identificados e eliminados aqueles que são redundantes ($IR > 0$) e aqueles que aparecem duplicados.

Mavrovouniotis (1992) propõe que esta fase de identificação e eliminação de mecanismos redundantes seja feita à medida que eles vão sendo gerados em cada iteração, o que permite um economia considerável de esforço computacional, devido ao menor número de combinações de reações consideradas neste caso.

2.3.4 Geração de redes reacionais tendo em consideração características energéticas

Uma forma de identificar reações catalíticas favoráveis é proposta por Fishtik et al. (1999), através das características energéticas das reações de superfície, i.e., entalpias de reação e energias de ativação. O mecanismo global tem que ser energeticamente favorável, mesmo que alguns passos individuais não o sejam. Esta condição pode ser usada para a seleção do mecanismo mais favorável energeticamente. O estudo realizado por estes autores foi aplicado na análise de mecanismos de síntese de metanol com catalisadores de cobre.

2.4 Tratamento de dados experimentais e ajuste de parâmetros cinéticos

Como referido inicialmente, o ajuste de parâmetros cinéticos constitui uma etapa crucial na validação de modelos cinéticos, na metodologia clássica de construção de redes reacionais. Nesta etapa são usados habitualmente procedimentos estatísticos de regressão, que nalguns casos podem envolver a formulação de problemas de otimização matemática especializados (Duarte et al., 2008). Exemplos típicos destas abordagens são as formulações de mínimos quadrados linear ou não-linear, e de máxima verosimilhança (Biegler, 2010). Antes da aplicação do procedimento de regressão poderá ser ainda necessário o tratamento dos dados experimentais brutos, e sua manipulação e/ou conversão. Ambas estas tarefas são consideradas nesta Secção.

2.4.1 Ajuste dos parâmetros cinéticos

Como um exemplo da adaptação dos procedimentos típicos de regressão estatística à análise de dados cinéticos, Zamostny & Belohlav (1999) descrevem um *software* específico, denominado *Easy Regression Analysis* (ERA). Neste caso, após a importação dos dados experimentais para o programa, é possível realizar o ajuste de um modelo cinético, de acordo com um critério de otimalidade selecionado. É possível a utilização de mínimos quadrados, mínimos quadrados pesados e o determinante da matriz de momentos. Devido à possível existência de ótimos locais nos problemas tratados (uma ocorrência muito frequente em modelos cinéticos, dada a sua

não-linearidade) é utilizado um método robusto de otimização estocástica (uma adaptação de técnicas de pesquisa aleatória), em vez da utilização de métodos determinísticos de otimização, frequentemente mais rápidos na obtenção de soluções.

Zamostny & Belohlav (2002) demonstram a possibilidade de maximização da confiança na estimativa dos parâmetros ajustados, usando um conjunto limitado de dados experimentais. Estes autores utilizam como caso de estudo a comparação entre modelos cinéticos de adsorção química (Langmuir-Hinshelwood) e modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordens.

2.4.2 Pré-tratamento de dados experimentais

Alguns procedimentos de ajuste de modelos cinéticos beneficiam da possibilidade de utilização de perfis contínuos de concentração, face a conjuntos discretos de medidas experimentais. Estão nesse caso, por exemplo, métodos que tentam aproximar as derivadas dos perfis registados de concentrações das espécies químicas. Neste caso, e em vez da aproximação das derivadas por diferenças finitas (um método que pode ser considerado pouco rigoroso devido ao afastamento significativo habitual entre os pontos experimentais sucessivos), pode tornar-se vantajosa a utilização de métodos de aproximação por curvas contínuas dos perfis de concentrações de cada espécie. Esta aproximação pode ser conseguida por interpolação dos pontos experimentais registados; no entanto, nos casos em que os pontos experimentais apresentam algum ruído, as curvas produzidas podem não ser suaves. Como alternativa podem ser utilizados métodos que pretendem aproximar os pontos experimentais registados, sem passar necessariamente por estes. No Capítulo 5 são descritos dois métodos de aproximação de pontos discretos a perfis contínuos, nomeadamente através da função *spline* e por meio de colocação ortogonal de elementos finitos.

No que se refere ao tratamento dos dados discretos, Villez et al. (2013) propõem o ajuste dos valores experimentais com *splines*, através de otimização global sujeita a restrições sobre os formatos das curvas resultantes. Poyton et al. (2006) utilizam a técnica de PDA — *Principal Differential Analysis* para estimar parâmetros de modelos dinâmicos contínuos no tempo, sendo os dados ajustados a *B-splines*.

Uma alternativa à aproximação por curvas contínuas consiste na suavização de dados experimentais, através da sua filtragem. Isto permite a regularização dos perfis discretos, aproximando-os de perfis “quasi-contínuos”. Este procedimento pode ser acoplado à deteção e remoção de *outliers*, que poderiam influenciar significativamente a forma das curvas produzidas. Alguns destes métodos de filtragem podem ser também usados para resolver problemas de falta de informação correspondente a valores não-medidos.

A metodologia de Savitsky-Golay fornece uma abordagem de filtragem que consiste na utilização de regressões locais por mínimos quadrados, considerando uma janela móvel que percorre todo o horizonte a ser filtrado (Savitsky & Golay, 1964). De forma semelhante, a técnica LoESS — *Local Regression* é um método de filtragem também baseado num horizonte móvel, onde é

possível diferenciar os pesos dos diversos pontos experimentais na janela de regressão. Uma vantagem importante e significativa destes dois métodos de filtragem reside no facto de estes procedimentos permitirem não só o cálculo dos valores “alisados” da função, como também o cálculo direto das suas derivadas suavizadas nos pontos de regressão.

Uma vez que estes métodos de filtragem utilizam uma janela de regressão de tamanho fixo, surge na sua aplicação um compromisso entre a capacidade de filtragem e a fidelidade aos dados originais. Em geral, sendo fixa a ordem do polinómio regressor, quanto maior for a dimensão da janela usada, i.e., quanto mais pontos forem incluídos em cada regressão, maior é a suavização da curva resultante, e menor a capacidade de aproximação de variações rápidas no perfil a aproximar, podendo resultar em perdas de informação relevante para o sistema em estudo. Esta dificuldade pode ser ultrapassada através da utilização de janelas adaptativas ou regressores não-lineares, como é o caso do *SuperSmoother* (Givens & Hoeting, 2005).

A escolha dos parâmetros ajustáveis nos métodos de filtragem (o grau do polinómio regressor e a dimensão da janela móvel), bem como a estimativa das incertezas de aproximação é habitualmente efetuada através de métodos estatísticos de validação de modelos como por exemplo a validação cruzada, prevenindo também o sobre ajuste (*overfitting*) dos parâmetros ótimos do modelo de filtragem. Neste caso podem ser usados métodos de validação cruzada como por exemplo o *leave-one-out*, e o *k-fold*, entre outros (Moore, 2006).

2.5 Casos de estudo considerados

Como referido anteriormente, a metodologia de desenvolvimento de esquemas reacionais considerada é dividida em várias tarefas, apresentadas em Capítulos separados, sendo a exposição acompanhada através da sua aplicação a dois casos de estudo recolhidos da literatura, com um número de espécies moderado. O primeiro caso consiste num exemplo tradicional no âmbito do ajuste de parâmetros cinéticos, a isomerização térmica de α -pineno (AP) (Fuguitt, 1943; Fuguitt & Hawkins, 1945, 1947). O segundo caso corresponde a um exemplo mais recente, envolvendo mais componentes, e conseqüentemente um número maior de reações. Este consiste na hidrogenação catalítica de ácido succínico (AS), originando os produtos principais 1,4-butanodiol (BDO), γ -butirolactona (GBL) e tetrahydrofurano (THF) (Deshpande et al., 2002).

2.5.1 Isomerização térmica do α -pineno

Fuguitt (1943) estudou a isomerização térmica de α -pineno na sua tese doutoral, vindo mais tarde a publicar dois artigos, um sobre a isomerização térmica do α -pineno em fase líquida (Fuguitt & Hawkins, 1945), e o outro sobre o estudo cinético das reações envolvidas, em duas gamas de temperatura (Fuguitt & Hawkins, 1947).

Os dados experimentais foram obtidos com o α -pineno em fase líquida a uma temperatura de

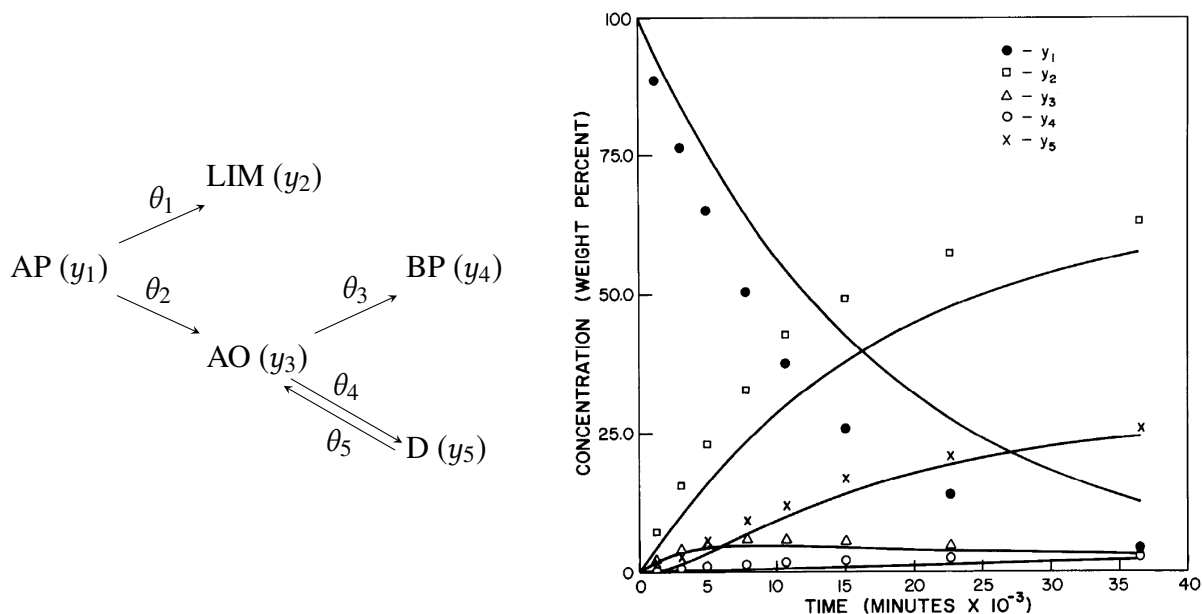


Figura 2.10 Esquema reacional proposto por Fuguitt & Hawkins (1945), usado por Fuguitt & Hawkins (1947); Box et al. (1973); Biegler & Tjoa (1991), e os respectivos dados experimentais de base (Chave: AP — α -pineno; LIM — limoneno; AO — alo-ocimeno; BP — β -pironeno e D — dímero).

189,5 °C. Os autores reportam que o limoneno e alo-ocimeno são formados em simultâneo em reações paralelas e que o componente alo-ocimeno se decompõe em pironeno e num dímero, conforme o esquema proposto na Figura 2.10 (Box et al., 1973). As reações ocorreram muito lentamente, o que permitiu o registo de um número suficiente de dados experimentais; o tempo total de reação reportado foi de aproximadamente 25 dias.

Fuguitt & Hawkins (1945) propuseram o esquema reacional acima a partir de interpretação dos dados registados no seu estudo experimental. Neste artigo é dito ter sido realizada uma experiência adicional com o componente alo-ocimeno puro, para identificação das origens do pironeno e dímero formados, confirmando a hipótese inicial dos autores; contudo, não é apresentado o registo dos dados relativos a esta experiência. Mesmo considerando estas reações como fixas na estrutura reacional, ainda existe espaço para questionar o esquema reacional efetivo deste sistema químico. Neste aspeto, o trabalho desenvolvido irá analisar as diversas possibilidades de esquemas reacionais plausíveis e identificar se existe alguma outra estrutura reacional (associada a um modelo) que represente igualmente bem os dados experimentais disponíveis.

Para além destes estudos cinéticos iniciais, este sistema reacional foi também utilizado num número significativo de estudos de ajuste de parâmetros cinéticos, considerando dados de concentrações registados em experiências realizadas a temperatura constante (Fuguitt & Hawkins, 1947; Box et al., 1973; Biegler & Tjoa, 1991).

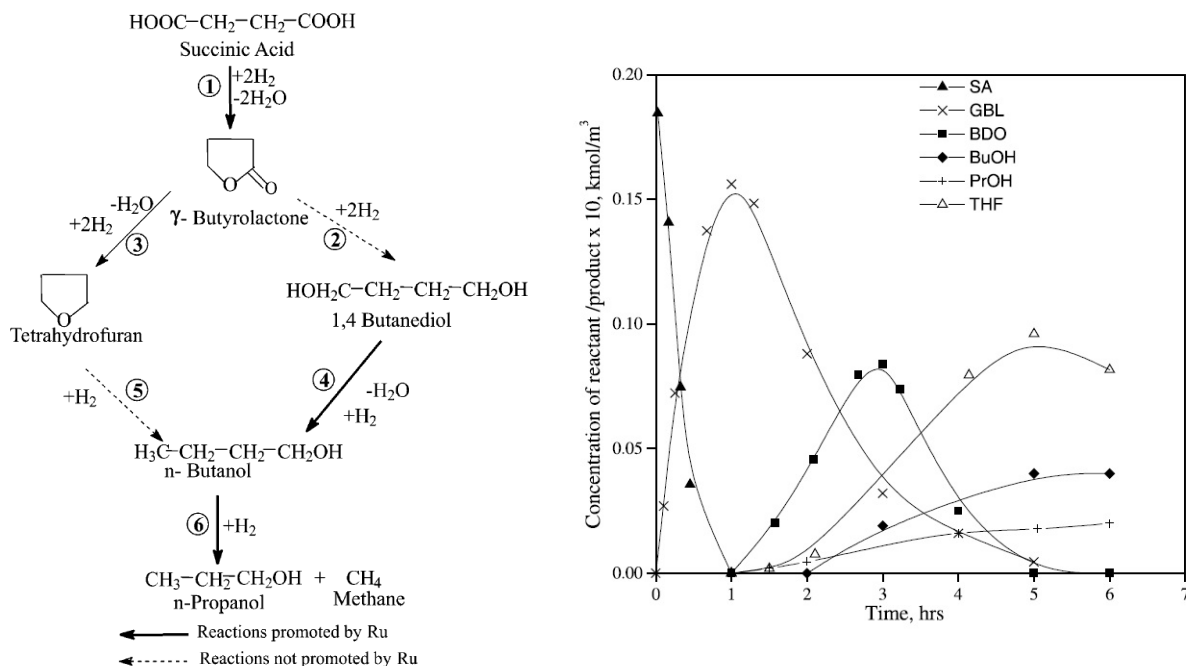


Figura 2.11 Esquema reacional proposto por [Deshpande et al. \(2002\)](#) e respetivo estudo experimental da reação de hidrogenação do ácido succínico.

2.5.2 Hidrogenação catalítica do ácido succínico

[Deshpande et al. \(2002\)](#) estudaram a reação de hidrogenação do ácido succínico à temperatura de 523 K e à pressão de 100 bar, na presença de catalisador bi-metálico Ru-Co (1%), tendo proposto um esquema reacional com a presença de um ciclo catalítico (Figura 2.11). Tal como é visível, este esquema apresenta duas vias alternativas para a produção de n-butanol, sendo portanto um caso de estudo mais complexo também pelo facto de possuir um maior número de espécies químicas.

Em contraposição ao primeiro caso de estudo (AP), o caso AS considera um sistema mais atual, que tem sido utilizado recentemente em diversas publicações. Resultados experimentais referentes à hidrogenação de ácido succínico com diferentes catalisadores têm sido reportados em diversos meios reacionais, originando produtos de alto valor acrescentado no mercado atual ([Hong et al., 2011](#); [Khanh et al., 2012](#); [Hong et al., 2012a,b](#)). Estes artigos apresentam hipóteses distintas de esquemas reacionais que permitem interpretar os dados experimentais recolhidos; esta diversidade pode ser atribuída ao facto de terem sido testados catalisadores distintos, que permitem ativar diferentes trajetos reacionais neste sistema, bem como às diferentes condições operatórias consideradas em cada estudo.

Capítulo 3

Geração de reações possíveis

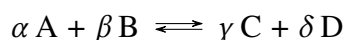
Tendo sido identificadas (e pressupondo que são conhecidas) todas espécies químicas relevantes para a descrição de um sistema reacional, o ponto de partida na construção dos modelos respectivos é a geração (ou listagem) de reações que poderão ocorrer nesse sistema, e que deverão ser consideradas na construção do modelo cinético correspondente. Uma vez que algumas reações podem ser relativas quer (i) a etapas ou passos reacionais não-elementares (ii) a etapas reacionais que podem ser expressas como combinações lineares de outros passos já considerados, algumas preocupações essenciais desta fase de modelação são as de obter uma:

- Descrição *completa*: considerar, sem exceção, todas as reações individuais necessárias para gerar mais tarde mecanismos completos, no sentido de conterem todas as possibilidades explicativas viáveis relativas à origem e consumo de todas as espécies químicas intervenientes.
- Descrição *única*: evitar a descrição repetida dos mesmos fenómenos, nomeadamente de passos reacionais através de formas equivalentes ou redundantes, uma vez que isso se traduzirá em geral na geração de alternativas de solução semelhantes às já analisadas, sem acrescentar informação adicional, contribuindo para o aumento da dimensão do espaço de pesquisa a analisar, com um maior esforço de processamento correspondente.

Tendo presentes estas considerações, este Capítulo descreve uma metodologia geral para a enumeração de conjuntos de reações possíveis num dado sistema químico, que poderão ser usadas na construção de esquemas reacionais alternativos (tarefa considerada no Capítulo seguinte). Na sequência da revisão bibliográfica apresentada no Capítulo anterior, a metodologia desenvolvida pretende ser capaz de gerar apenas *esquemas reacionais* para a descrição dos sistemas químicos, não se preocupando com a descrição detalhada dos passos elementares que poderão compor cada uma das reações químicas identificadas. Isto permite basear o algoritmo de geração de reações em considerações relacionadas com a estequiometria das mesmas. No entanto, a metodologia desenvolvida poderá ser estendida futuramente para incorporar outros tipos de informações na geração da lista de reações (por exemplo, critérios de viabilidade termodinâmica,

conhecimento específico relativamente à construção de passos reacionais elementares, etc.).

A representação utilizada para a descrição de reações químicas do tipo



onde as letras gregas minúsculas representam os coeficientes estequiométricos das espécies consideradas (no caso geral, n_c componentes). Neste caso, a equação algébrica que traduz a conservação de massa numa reação genérica j envolvendo as espécies $i \in c$ pode ser escrita como

$$\sum_{i \in c} \alpha_{ij} A_i = 0, \quad \forall j \in r_x \quad (3.1)$$

sendo α_{ij} o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j , representando A_i o número de moles (ou moléculas) da espécie i envolvidas, e sendo c o conjunto de todas as espécies químicas consideradas na descrição do sistema. Por convenção os coeficientes das espécies reagentes são definidos como negativos.

A metodologia desenvolvida considera a estequiometria das reações através de equações semelhantes a (3.1) (usando balanços elementares), sendo impostas limitações adicionais no valor dos coeficientes estequiométricos, descritas na Secção seguinte. Dada a forma linear destas equações, torna-se possível a enumeração das reações através da solução de problemas de otimização lineares mistos (MILP), sendo utilizados *integer cuts* para produzir soluções alternativas. Em cada iteração do algoritmo é gerada uma reação viável, sendo a listagem das reações terminada quando já não existirem soluções viáveis adicionais, de acordo com as restrições impostas.

Como tarefa inicial, apenas foram consideradas neste trabalho reações representáveis por *grafos lineares*. No entanto, a abordagem desenvolvida poderá ser futuramente estendida também ao caso geral de reações não-lineares.

3.1 Enumeração das reações — formulação

Nesta formulação os compostos presentes i são divididos em dois subconjuntos: compostos *principais* (c_1) e compostos menos importantes (c_2), tal que $c_1 \cup c_2 \equiv c$. Por sua vez, os elementos químicos que integram as várias espécies definem o conjunto E . O balanço de átomos correspondente à equação (3.1) pode ser escrito como:

$$\sum_{i \in c} c_{\text{form}_{i,e}} (n r_{e_i} - n p r_{e_i}) = 0, \quad \forall e \in E \quad (3.2)$$

Nesta equação $n r_{e_i}$ e $n p r_{e_i}$ representam o número de moléculas do composto i no lado dos reagentes e produtos da reação (variáveis inteiras positivas). A constante $c_{\text{form}_{i,e}}$ lista o número de átomos do elemento e na molécula i . São usadas variáveis binárias $y r_{e_i}$ e $y p r_{e_i}$ para denotar

a existência da espécie i como reagente e produto (respetivamente) na reação. Os coeficientes estequiométricos nre_i e npr_i são ligados a estas variáveis binárias através das implicações lógicas

$$nre_i \leq yre_i N, \quad npr_i \leq ypr_i N, \quad \forall i \in c \quad (3.3)$$

onde N representa um limite superior para os coeficientes estequiométricos. A imposição de que um composto quando é reagente não pode ser simultaneamente um produto da mesma reação é colocada através da restrição:

$$yre_i + ypr_i = 1, \quad \forall i \in c \quad (3.4)$$

Conforme referido anteriormente, esta formulação é genérica para esquemas reacionais lineares, em que são consideradas reações apenas entre duas espécies principais e reações entre uma espécie principal ($c1$) e espécies não-principais ($c2$). Consequentemente, como reagentes e produtos de uma reação poderemos ter no máximo um composto pertencente a $c1$:

$$\sum_{i \in c1} yre_i \leq 1, \quad \sum_{i \in c1} ypr_i \leq 1 \quad (3.5)$$

No tratamento de esquemas reacionais que envolvam reações mais complexas (não-lineares), esta restrição terá que ser obviamente alterada, permitindo a presença de duas ou mais espécies principais como reagentes ou produtos.

A geração de reações através deste método é feita sequencialmente através da solução de um problema de otimização. Após a primeira solução ser obtida, esta é proibida através da introdução de *integer cuts*, sendo o problema resolvido novamente, para geração de uma reação diferente. O algoritmo é terminado quando não é possível gerar mais reações diferentes das encontradas anteriormente.

A geração dos *integer cuts* é simplificada codificando as variáveis de decisão inteiras nre_i e npr_i numa base binária, usando as variáveis discretas $ynre_{i,BE}$ e $ynpr_{i,BE}$ (respetivamente):

$$nre_i = \sum_{BE} ynre_{i,BE} 2^{BE-1}, \quad npr_i = \sum_{BE} ynpr_{i,BE} 2^{BE-1}, \quad \forall i \in c \quad (3.6)$$

As soluções obtidas são guardadas nas matrizes de parâmetros $ccre_{i,BE,it}$ e $ccpr_{i,BE,it}$, para utilização nos *integer cuts* seguintes, onde o contador it é o índice da solução correspondente. Desta forma os *integer cuts* necessários à geração de soluções alternativas podem ser expressos como:

$$\sum_{i,BE} ccre_{i,BE,it} ynre_{i,BE} + \sum_{i,BE} ccpr_{i,BE,it} ynpr_{i,BE} - \sum_{i,BE} (1 - ccre_{i,BE,it}) ynre_{i,BE} - \sum_{i,BE} (1 - ccpr_{i,BE,it}) ynpr_{i,BE} \leq \sum_{i,BE} ccre_{i,BE,it} + \sum_{i,BE} ccpr_{i,BE,it} - 1, \quad \forall it \quad (3.7)$$

$$\sum_{i, BE} ccre_{i, BE, it} y_{npr} + \sum_{i, BE} ccpr_{i, BE, it} y_{nre_{i, BE}} - \sum_{i, BE} (1 - ccre_{i, BE, it}) y_{npr_{i, BE}} - \sum_{i, BE} (1 - ccpr_{i, BE, it}) y_{nre_{i, BE}} \leq \sum_{i, BE} ccre_{i, BE, it} + \sum_{i, BE} ccpr_{i, BE, it} - 1, \quad \forall it \quad (3.8)$$

Uma vez que as reações são obtidas como soluções que satisfazem um conjunto de restrições, a função objetivo não é importante, podendo ser usada para escolher uma forma canónica como as soluções são geradas sequencialmente. Neste caso fixou-se a ordem de inclusão dos compostos principais nas reações geradas, bem a sua complexidade, expressa através do número total de moléculas de $c1$ na reação.

A formulação completa correspondente a esta etapa do problema pode ser escrita como indicado na equação (3.9). Esta formulação foi implementada no sistema GAMS, para solução dos problemas referentes aos casos de estudo considerados.

$$\min_{\substack{nre, npr, yre, \\ ypr, ynre, ynpr}} \quad \text{ordrx} = 10 \sum_{i \in c1} \text{cord}_i yre_i + \sum_{i \in c1} \text{cord}_i ypr_i + 100 \sum_{i \in c1} (nre_i + npr_i) \quad (3.9a)$$

$$\text{s.a} \quad \text{eqs. (3.2–3.8)} \quad (3.9b)$$

$$nre_i \leq 1 \wedge npr_i \leq 1, \quad \forall i \in c1 \quad (3.9c)$$

$$\sum_{i \in c} yre_i \geq 1 \quad (3.9d)$$

$$nre_i, npr_i \in \mathbb{N}_0^+, \quad \forall i \in c1 \quad (3.9e)$$

$$yre_i, ypr_i, ynre_i, ynpr_i \in \{0,1\}, \quad \forall i \in c1 \quad (3.9f)$$

Deve notar-se que esta formulação para além de garantir a unicidade das reações geradas (Eq. 3.7), identifica cada reação de forma única, não sendo listadas nesta fase as respetivas reações inversas (Eq. 3.8); por exemplo, se for identificada a reação $A \rightarrow B$, a reação inversa $B \rightarrow A$ não é listada. No entanto, na etapa seguinte de geração dos esquemas reacionais, cada uma destas reações será considerada de forma separada em cada um dos sentidos, descrevendo portanto duas potenciais reações distintas, uma no sentido direto e outra no sentido inverso.

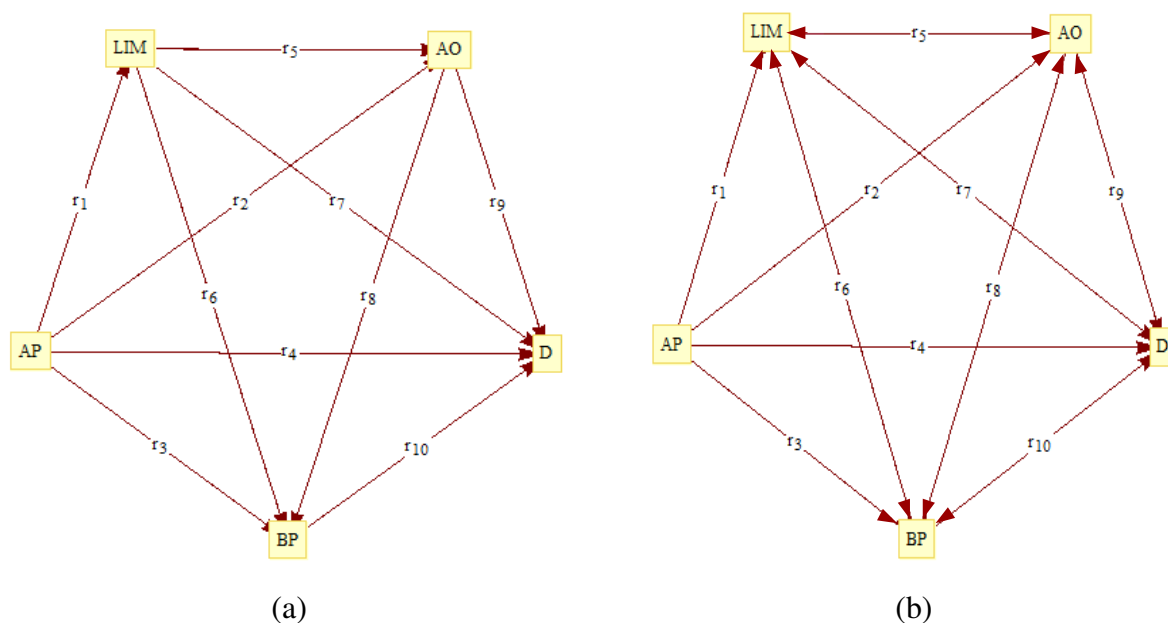
3.2 Aplicação da etapa 1 — caso de estudo AP

Conforme referido na Secção 2.5, a isomerização térmica de α -pineno envolve 5 espécies químicas, tendo sido contabilizadas neste caso 10 possíveis reações, listadas na Tabela 3.1, através da identificação dos coeficientes estequiométricos respetivos.

Neste caso de estudo referente a uma isomerização (uma transformação de um componente principal noutra espécie com a mesma fórmula química), todos os compostos foram considerados como principais, sendo $c2 \equiv \emptyset$. Uma vez que as reações geradas são todas lineares, os respetivos esquemas reacionais serão sempre igualmente lineares. Os dados obtidos foram

Tabela 3.1 Listagem das reações geradas — caso de estudo AP.

Nº	AP	LIM	AO	BP	D	Reação
1	-1	1	0	0	0	AP \rightarrow LIM
2	-1	0	1	0	0	AP \rightarrow AO
3	-1	0	0	1	0	AP \rightarrow BP
4	-1	0	0	0	1	AP \rightarrow D
5	0	-1	1	0	0	LIM \rightarrow AO
6	0	-1	0	1	0	LIM \rightarrow BP
7	0	-1	0	0	1	LIM \rightarrow D
8	0	0	-1	1	0	AO \rightarrow BP
9	0	0	-1	0	1	AO \rightarrow D
10	0	0	0	-1	1	BP \rightarrow D

**Figura 3.1** (a) Grafo ilustrativo das reações geradas na etapa 1; (b) Superestrutura a considerar — caso de estudo AP.

exportados para o sistema Mathematica, para permitir a sua representação na forma de grafo (Figura 3.1a). Neste caso verifica-se que o grafo gerado é *completo*, listando todos os possíveis percursos entre cada par de nodos do problema, considerando os arcos como não dirigidos.

Neste caso de estudo o reagente de origem é o AP, e este é a única espécie presente na mistura reacional no instante inicial, como pode-se verificar através dos dados experimentais disponíveis (Figura 2.10). Este facto pode ser usado para indicar que as reações 1, 2, 3 e 4 deste conjunto deverão ocorrer forçosamente na forma indicada na Tabela 3.1, sendo excluídas *na geração de esquemas reacionais possíveis* as suas reações no sentido inverso. Assim, e mesmo que alguns destes passos sejam quimicamente reversíveis, o facto de o AP ser o único composto presente na mistura indica que estas etapas ocorrerão predominantemente no sentido direto, até serem

Tabela 3.2 Listagem das reações obtidas — caso de estudo AS.

Nº	AS	GLB	BDO	THF	BuOH	PrOH	CH4	H2O	H2	Reação
1	0	0	0	0	1	0	-4	-1	4	$4 \text{ CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BuOH} + 4 \text{ H}_2$
2	0	0	0	0	0	1	-3	-1	3	$3 \text{ CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{ H}_2 + \text{PrOH}$
3	-1	1	0	0	0	0	0	2	-2	$\text{AS} + 2 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{GBL} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
4	-1	0	1	0	0	0	0	2	-4	$\text{AS} + 4 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{BDO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
5	-1	0	0	1	0	0	0	3	-4	$\text{AS} + 4 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{THF} + 3 \text{ H}_2\text{O}$
6	0	-1	1	0	0	0	0	0	-2	$\text{GBL} + 2 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{BDO}$
7	0	-1	0	1	0	0	0	1	-2	$\text{GBL} + 2 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{THF} + \text{H}_2\text{O}$
8	0	-1	0	0	1	0	0	1	-3	$\text{GBL} + 3 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{BuOH} + \text{H}_2\text{O}$
9	0	-1	0	0	0	1	1	1	-4	$\text{GBL} + 4 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{PrOH} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10	0	0	-1	1	0	0	0	1	0	$\text{BDO} \longrightarrow \text{THF} + \text{H}_2\text{O}$
11	0	0	-1	0	1	0	0	1	-1	$\text{BDO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{BuOH} + \text{H}_2\text{O}$
12	0	0	-1	0	0	1	1	1	-2	$\text{BDO} + 2 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{PrOH} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
13	0	0	0	-1	1	0	0	0	-1	$\text{THF} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{BuOH}$
14	0	0	0	-1	0	1	1	0	-2	$\text{THF} + 2 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{PrOH} + \text{CH}_4$
15	0	0	0	0	-1	1	1	0	-1	$\text{BuOH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{PrOH} + \text{CH}_4$

atingidas as composições de equilíbrio. Neste caso, a reversibilidade da reação será elucidada através do comportamento da velocidade de reação quando representada em função da espécie reagente (AP). O grafo correspondente contendo todos os percursos a considerar durante a geração de esquemas reacionais (16 ao todo) encontra-se representado na Figura 3.1b.

3.3 Aplicação da etapa 1 — caso de estudo AS

A hidrogenação catalítica do ácido succínico descrita na Secção 2.5.2 envolve 9 componentes. Estes foram subdivididos em dois grupos. Os compostos principais (c1) correspondem às espécies AS, GLB, BDO, THF, BuOH e PrOH, constituindo as restantes espécies o conjunto dos compostos menos importantes (c2).

Neste caso foi utilizado um parâmetro $N = 4$ (equação 3.3), por forma a ser possível observar as eventuais reações de decomposição das espécies orgânicas diretamente em compostos como o metano, e valores máximos para as variáveis n_{re} e $n_{pr} \leq 7$. Usando as restantes restrições da formulação (3.9), forçou-se a que as reações identificadas fossem todas lineares, usando n_{re} e $n_{pr} \leq 1$ para as espécies principais. Neste caso foram geradas 15 reações entre os compostos existentes, listadas na Tabela 3.2, através da identificação dos coeficientes estequiométricos dos diversos compostos.

A representação destas reações na forma de grafo é efetuada na Figura 3.2. Nesta figura os nodos correspondem aos seguintes componentes: AS — ácido succínico; BDO — 1,4-butanodiol; GLB — γ -butirolactona; THF — tetrahydrofurano; PrOH — propanol; BuOH — butanol e CH_4 — metano.

Neste caso de estudo não há registo da concentração de metano. No tratamento dos dados disponíveis assumiu-se que a quantidade de metano produzida no sistema é igual à do PrOH, sendo todo o metano presente proveniente da decomposição de uma molécula C_4 em C_3 mais metano. Devido a esta consideração, foram descartadas as reações 1 e 2 da lista anterior (reações

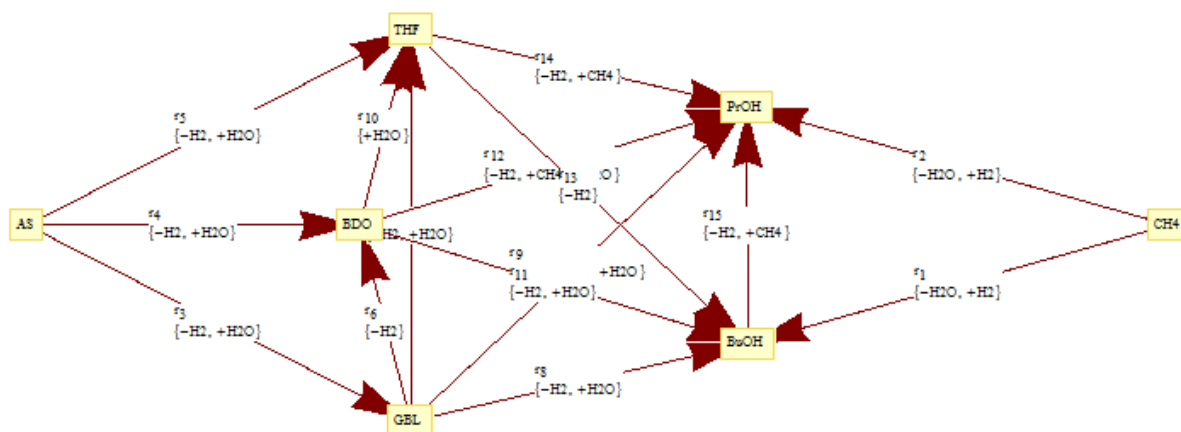


Figura 3.2 Grafo das reações geradas na etapa 1 — caso de estudo AS.

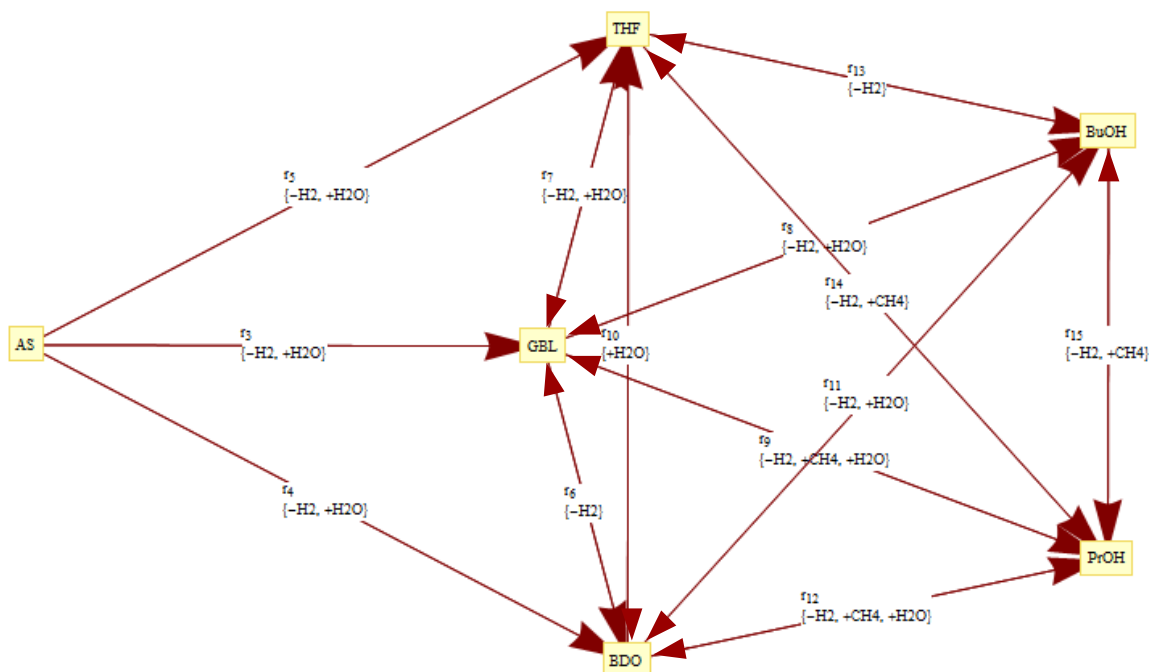


Figura 3.3 Superestrutura a usar na geração dos esquemas reacionais — caso de estudo AS.

de fragmentação total do butanol e propanol, apresentadas no sentido inverso, respetivamente).

Para a próxima etapa serão excluídas as reações 1 e 2, sendo também proibidas as reações 3, 4 e 5 no sentido inverso. Considerando estas imposições, a superestrutura a usar nos esquemas reacionais gerados está representada na Figura 3.3, contendo 23 reações no total.

Capítulo 4

Geração de esquemas reacionais alternativos

Neste Capítulo é utilizada a representação das reações químicas na forma de grafo para a geração de esquemas reacionais alternativos, que permitam a descrição do sistema em causa. Tal como no Capítulo anterior, apenas são considerados esquemas reacionais lineares; num próximo trabalho pretende-se que a metodologia desenvolvida seja estendida ao caso mais geral. Como simplificação inicial, é descrita neste Capítulo apenas a geração de esquemas reacionais com $IR = 0$, i.e., esquemas reacionais sem percursos redundantes. Neste caso o número de arcos no grafo é igual à característica da *matriz de incidência*, que pode ser usada para descrever o grafo correspondente (Gross & Yellen, 2006).

Para gerar redes conexas, usando uma abordagem de otimização, foi utilizada uma formulação de fluxos em rede referente à superestrutura identificada anteriormente, onde são efetuados balanços de massa a cada nodo. Nas redes criadas houve ainda a necessidade de considerar 2 nodos adicionais, um correspondente a uma fonte de fluxo e outro correspondente a um consumidor de fluxo; assim a formulação resultante é descrita como formulação *supersource / supersink*. No futuro poderão ser exploradas semelhanças adicionais entre esta formulação e outras para a resolução de problemas de fluxo com *custo mínimo* em redes (Chen et al., 2010, Capítulo 10). A abordagem utilizada tem a vantagem de evitar a necessidade de inclusão de restrições adicionais de exclusão de *subtours*, evitando também a enumeração de alternativas combinatoriais associada ao cálculo da característica da matriz de incidências dos subgrafos considerados.

A formulação matemática criada foi implementada no sistema GAMS, tendo os diversos esquemas reacionais identificados sido gerados sequencialmente, ao final de cada iteração, através de problemas com restrições lógicas impostas por recurso a variáveis discretas, num problema do tipo MILP. Para este fim, foi utilizada a lista de reações gerada na etapa anterior, sendo agora também considerada a possibilidade de estas ocorrerem na forma inversa à listada na etapa inicial. Em cada solução deste problema é identificado um novo esquema reacional distinto, sendo as soluções anteriores proibidas através da introdução de *integer cuts*. A aplicação do algoritmo

termina quando não é possível gerar outros esquemas reacionais diferentes dos já encontrados anteriormente, que respeitem as restrições impostas.

4.1 Enumeração de esquemas reacionais — formulação

São mantidos nesta formulação os conjuntos de compostos $c1$ e $c2$ definidos na etapa anterior. Adicionalmente é definido o conjunto $p1$, correspondente ao conjunto $c1$ ao qual se subtraiu a espécie principal que representa o nodo de origem. A lista de reações determinadas na etapa anterior foi incluída neste problema, tendo esta informação sido utilizada para formar 2 novos conjuntos que representam as possibilidades de fluxos nesta rede, $exd \equiv \{exd_{i,i',j}\}$ e $exi \equiv \{exi_{i,i',j}\}$. Aqui $i, i' \in c$ representam 2 componentes principais distintos e $j \in rx$ corresponde a uma dada reação listada. Estes conjuntos são úteis para limitar as combinações às quais são aplicadas algumas das restrições descritas mais à frente. Considerando por exemplo a Tabela 3.1 os conjuntos correspondentes são, para este caso:

$$\begin{aligned} exd &= \{exd_{AP,LIM,1}, exd_{AP,AO,2}, \dots, exd_{BP,D,10}\} \\ exi &= \{exi_{LIM,AP,1}, exi_{AO,AP,2}, \dots, exi_{D,BP,10}\} \end{aligned}$$

O fluxo na rede entre os componentes principais é denotado pela variável F . Foi também definida a matriz de adjacências da superestrutura considerada, $am \equiv [am_{i,i'}], \forall i, i' \in c1$, onde:

$$am_{i,i'} = \begin{cases} 1, & \text{nodo } i \text{ ligado ao nodo } i' \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}$$

Caso todos os arcos sejam não dirigidos, esta matriz torna-se simétrica.

Na formulação matemática foram considerados dois nodos adicionais, denominados como *supersource* e *supersink*. Inicialmente o primeiro contém um número de unidades igual ao somatório do número de nodos presentes na superestrutura, e o último está vazio (Figura 4.1). O nodo *supersink* irá obrigatoriamente receber o número total de unidades contidas no *supersource*. O *supersource* está conectado apenas ao nodo de origem, enquanto que cada nodo existente no sistema está ligado ao *supersink*, com uma ligação que representa um fluxo fixo de uma unidade. Na Figura 4.1 os arcos da superestrutura são indicados a cor vermelha, e as conexões aos nodos adicionais (com indicação dos fluxos respetivos) são indicados a cor preta.

São realizados balanços mássicos individuais a cada nodo, garantindo que cada um deles está ligado ao nodo de partida, evitando a formação de *subtours*, independentemente dos percursos escolhidos. As equações de balanço são:

$$ss_i + \sum_{i' \in c1} F_{i,i'} am_{i,i'} - \sum_{i' \in c1} F_{i',i} am_{i',i} - 1 = 0, \quad \forall i \in c1 \quad (4.1)$$

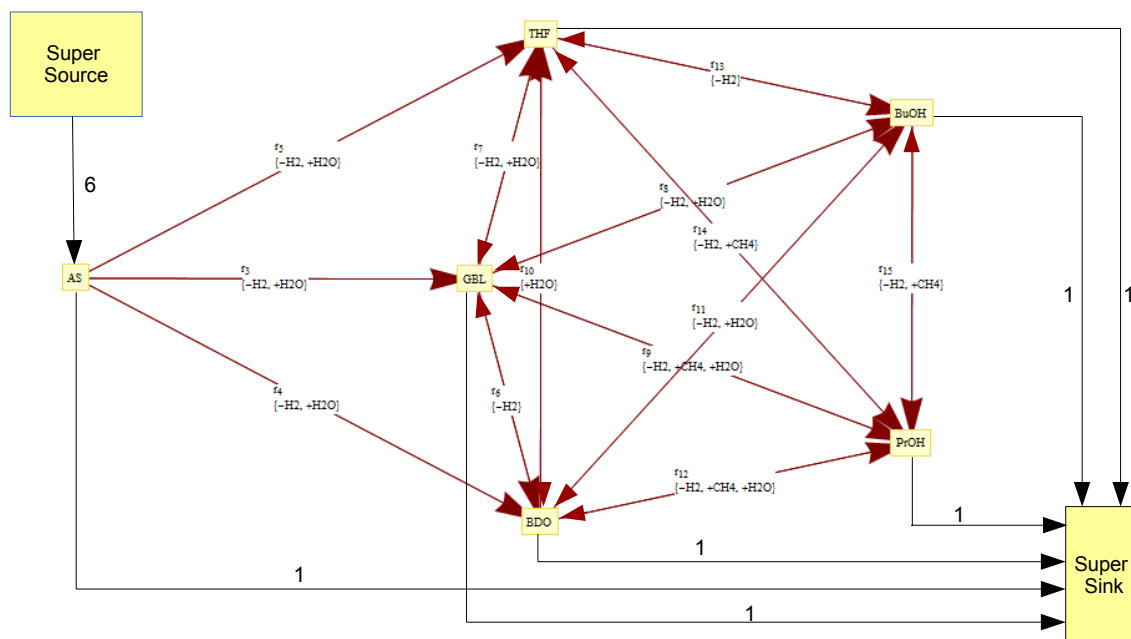


Figura 4.1 Superestrutura da rede reacional do caso em estudo AS com a presença dos nodos *supersource* e *supersink*.

ss_i constitui um parâmetro que é apenas diferente de zero para o nodo de origem, sendo neste caso o seu valor igual ao número de componentes. A propriedade da integralidade é verificada aqui para a variável F uma vez que apenas são retiradas e introduzidas quantidades inteiras na rede.

A formulação utiliza variáveis binárias para escolher a direção das trajetórias reacionais na rede correspondente. $yrxd_j = 1$ indica que a reação j se processa no sentido direto, e $yrxi_j = 1$ indica que esta ocorre em sentido inverso. Assim quando um fluxo $F_{i,i',j}$ é identificado no conjunto exd , a variável correspondente $yrxd_j$ assume o valor unitário, da mesma forma que um fluxo $F_{i,i',j}$ diferente de zero dentro do conjunto exi está ligado ao facto da variável correspondente $yrxi_j$ ser positiva. Isto é conseguido através de restrições do tipo:

$$F_{i,i'} \leq yrxd_j N, \quad \forall (i,i',j) \in exd \quad (4.2a)$$

$$F_{i,i'} \leq yrxi_j N, \quad \forall (i,i',j) \in exi \quad (4.2b)$$

Estas duas equações estabelecem também um limite superior (N) para a variável de fluxo F , que pode ser tomado como igual ao número de componentes principais subtraído de uma unidade. Adicionalmente é necessária uma restrição que satisfaça a condição de que, caso uma reação

esteja presente, o fluxo correspondente não poderá ser nulo:

$$F_{i,i'} \geq yrx_{dj}, \quad \forall (i,i') \in \text{exd} \quad (4.3a)$$

$$F_{i,i'} \geq yrx_{ij}, \quad \forall (i,i') \in \text{exi} \quad (4.3b)$$

Cada uma das reações apenas pode ser considerada, para efeitos da geração do esquema reacional, num dado sentido¹:

$$yrx_{dj} + yrx_{ij} \leq 1, \quad \forall j \in \text{rx} \quad (4.4)$$

Tal como na etapa anterior, os esquemas reacionais possíveis são gerados sequencialmente, através da solução de um problema de otimização. Após a primeira solução ser obtida, esta é proibida através da introdução de *integer cuts*, sendo o problema resolvido novamente, para geração de um esquema reacional diferente. O algoritmo é terminado quando não é possível gerar mais esquemas diferentes dos encontrados anteriormente. As soluções obtidas, referentes ao valor das variáveis yrx_{dj} e yrx_{ij} , são guardadas nas matrizes de parâmetros $ccrd_{j,it}$ e $ccri_{j,it}$, para utilização nos *integer cuts* seguintes, onde o contador it representa o índice da solução correspondente.

Os *integer cuts* que garantem a unicidade de cada solução podem ser expressos neste caso como:

$$\sum_{j \in \text{rx}} ccrd_{j,it} yrx_{dj} + \sum_{j \in \text{rx}} ccri_{j,it} yrx_{ij} - \sum_{j \in \text{rx}} (1 - ccrd_{j,it}) yrx_{dj} - \sum_{j \in \text{rx}} (1 - ccri_{j,it}) yrx_{ij} \leq \sum_{j \in \text{rx}} ccrd_{j,it} + \sum_{j \in \text{rx}} ccri_{j,it} - 1, \quad \forall it \quad (4.5)$$

Os coeficientes estequiométricos das espécies referentes às reações listadas provenientes da etapa anterior (obedecendo o sentido em que foram geradas), são guardados nas matrizes $nsre_{ij}$ e $nspr_{ij}$, com $i \in c1$, $j \in \text{rx}$. Estes parâmetros de cada componente e de cada reação química são utilizados como valor de referência para a nova definição do papel que a espécie química assume consoante o sentido adotado da reação no esquema reacional gerado, i.e, se a espécie é reagente ou produto.

Assim, a utilização de uma espécie numa reação é denotada através das variáveis binárias ycr_{ij} e $ycpr_{ij}$, para $i \in c1$, $j \in \text{rx}$, respetivamente para os reagentes e produtos. A ligação entre a existência de uma reação e a utilização das espécies respetivas é efetuada através da restrição

$$yrx_{dj} = ycpr_{ij}, \quad \forall i \in c, \text{ se } nspr_{ij} \neq 0 \quad (4.6)$$

¹Como foi referido no Capítulo anterior, a partir de um conjunto de concentrações iniciais, as reações reversíveis existentes ocorrerão predominantemente num dado sentido, até ser atingido o equilíbrio. É esse o significado de se considerarem todos os trajetos reacionais orientados na geração de esquemas reacionais. A presença de reações reversíveis será analisada numa etapa posterior do trabalho.

no caso de ser considerada a reação direta, e no caso de ser considerada a reação inversa:

$$y_{rxi_j} = y_{cpr_{i,j}}, \quad \forall i \in c, \text{ se } ns_{re_{i,j}} \neq 0 \quad (4.7)$$

Para as espécies reagentes o procedimento é análogo, resultando em

$$y_{rxd_j} = y_{cre_{i,j}}, \quad \forall i \in c, \text{ se } ns_{re_{i,j}} \neq 0 \quad (4.8)$$

caso a reação seja considerada no sentido direto, e para o sentido inverso:

$$y_{rxi_j} = \bar{y}_{cre_{i,j}}, \quad \forall i \in c, \text{ se } ns_{spr_{i,j}} \neq 0 \quad (4.9)$$

Nos casos em que o componente não é produto nem reagente da reação tem-se, em cada um dos sentidos:

$$y_{cpr_{i,j}} = 0, \quad \text{se } ns_{re_{i,j}} = 0 \wedge ns_{spr_{i,j}} = 0 \quad (4.10a)$$

$$y_{cre_{i,j}} = 0, \quad \text{se } ns_{spr_{i,j}} = 0 \wedge ns_{re_{i,j}} = 0 \quad (4.10b)$$

Adicionalmente, os produtos principais têm que ser todos gerados:

$$\sum_{j \in rx} y_{cpr_{i,j}} \geq 1, \quad \forall i \in p1 \quad (4.11)$$

Em esquemas reacionais com IR nulo esta restrição converte-se na prática numa igualdade, devido ao limite criado pela próxima restrição, que impõe apenas, no máximo, uma possibilidade de geração de cada espécie principal:

$$\sum_{j \in rx} y_{cpr_{i,j}} \leq C_{\max}, \quad \forall i \in c1 \quad (4.12)$$

Nesta equação C_{\max} é um escalar que determina a complexidade máxima dos esquemas reacionais produzidos. Quando C_{\max} é igual à unidade, apenas são gerados esquemas reacionais com $IR = 0$. Desta forma, os produtos principais só podem ser gerados por uma única via, não existindo duas reações que produzem a mesma espécie principal. Este é o caso considerado neste trabalho.

Tal como na etapa anterior, a função objetivo não é muito importante, sendo usada neste caso:

$$\text{ordsc} = \sum_{j \in rx} y_{rxd_j} + y_{rxi_j} \quad (4.13)$$

Nos casos estudados, com $IR = 0$, a função objetivo assume sempre um valor mínimo constante, igual ao somatório do número de reações que geram um esquema reacional conexo, ou seja, igual ao número de componentes menos um. O problema completo é do tipo MILP, sendo a sua

formulação apresentada nas equações (4.14).

$$\min_{F, y_{rxd}, y_{rxj}, y_{cre}, y_{cpr}} \quad \text{ordsc} \quad (4.14a)$$

$$\text{s.a} \quad \text{eqs. (4.1–4.13)} \quad (4.14b)$$

$$y_{rxj} = 0, \quad \forall j \in rx^* \quad (4.14c)$$

$$F_{i,i'} \in \mathbb{N}_0^+, \quad \forall (i, i') \in c1 \quad (4.14d)$$

$$y_{rxd_j}, y_{rxj}, y_{cre_{ij}}, y_{cpr_{ij}} \in \{0,1\}, \quad \forall i \in c1, j \in rx \quad (4.14e)$$

O conjunto rx^* representa o grupo de reações para as quais a trajetória inversa é proibida.

4.2 Aplicação da etapa 2 — caso de estudo AP

Na enumeração de esquemas reacionais lineares, com $IR = 0$, do exemplo de isomerização do α -pineno, todos os componentes são considerados principais, ou seja, cada componente é um nodo na rede respetiva. A aplicação do algoritmo anterior permitiu neste exemplo a geração de 125 esquemas reacionais, contendo cada um 4 reações. Estes esquemas serão analisados no Capítulo 6. Na Figura 4.2 estão representados sob a forma de grafos os 3 primeiros esquemas reacionais encontrados.

4.3 Aplicação da etapa 2 — caso de estudo AS

Na formulação para enumeração de esquemas reacionais lineares, com $IR = 0$, do processo de hidrogenação do ácido succínico, as espécies AS, GBL, BDO, THF, BuOH e PrOH correspondem aos componentes principais, e as espécies CH_4 , H_2O e H_2 constituem o conjunto de componentes menos importantes (c2). Neste caso o número mínimo de reações entre 6 componentes principais é igual a 5. Através das restrições impostas foram gerados 540 esquemas reacionais alternativos para este exemplo. A Figura 4.3 representa, de forma ilustrativa, os 3 primeiros esquemas reacionais obtidos nesta etapa.

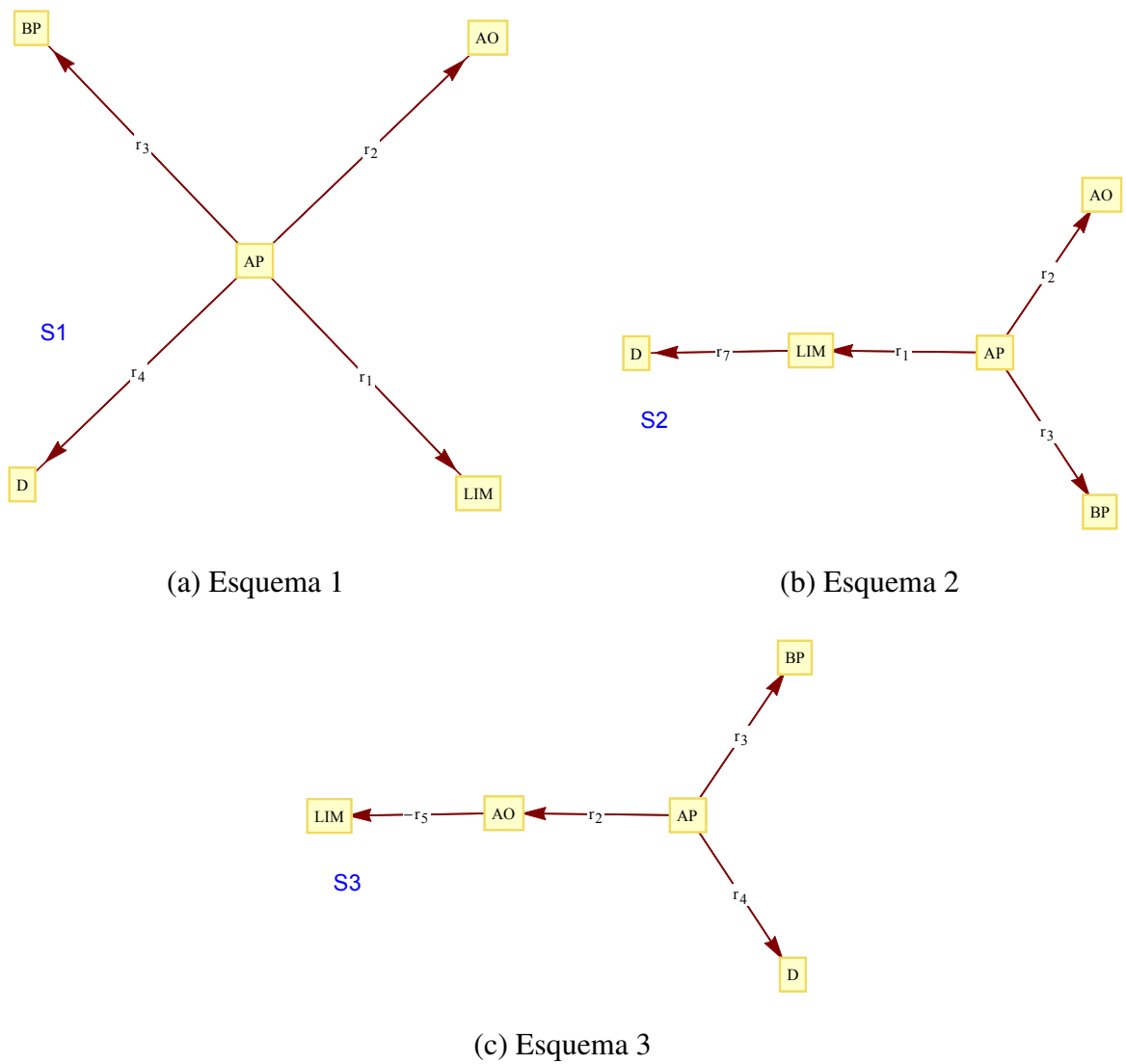


Figura 4.2 Representação dos 3 primeiros esquemas reacionais gerados no caso de estudo AP.

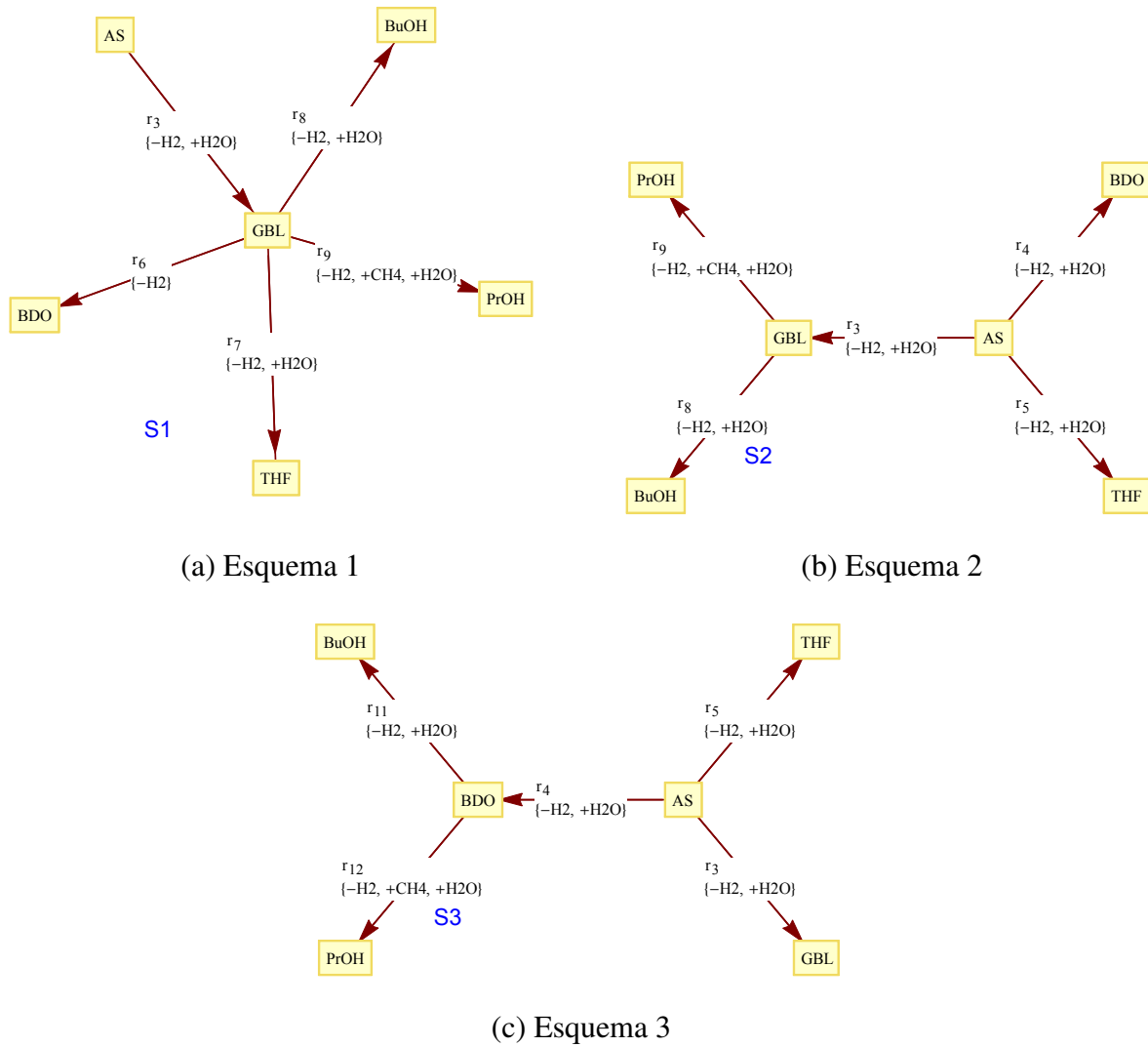


Figura 4.3 Representação dos 3 primeiros esquemas reacionais gerados no caso de estudo AS.

Capítulo 5

Tratamento e incorporação dos dados experimentais

Os dados experimentais disponíveis constituem o suporte essencial para o desenvolvimento dos modelos cinéticos que descrevem o comportamento dos sistemas em estudo. Neste trabalho pressupõe-se que estão disponíveis para análise os resultados de um ou mais ensaios experimentais, contendo perfis temporais das concentrações das diversas espécies químicas presentes no sistema (ensaios em *estado transiente*). Habitualmente estes perfis são caracterizados por medidas das concentrações num conjunto discreto de pontos, e contêm erros inerentes ao método analítico utilizado. A amplitude dos intervalos de amostragem é elevada, em muitos casos, podendo no entanto ser usadas técnicas de interpolação para a estimativa das concentrações noutros instantes intermédios.

Sem condicionar demasiado o âmbito de aplicação da metodologia desenvolvida, pressupõe-se que são medidas todas as variáveis essenciais para a determinação das concentrações de todas as espécies presentes no sistema, podendo alguma(s) desta(s) ser determinadas por diferença no fecho dos balanços mássicos correspondentes. Adicionalmente, a realização de balanços de massa (globais ou parciais) fornece um bom teste para a validação da qualidade dos dados obtidos.

5.1 Estimativa de parâmetros cinéticos

Como descrito anteriormente, a abordagem tradicional utiliza as técnicas de regressão dos dados experimentais como ferramenta central no desenvolvimento de modelos cinéticos. Nesta tarefa é possível a aplicação das metodologias *diferencial* e *integral* de tratamento dos dados disponíveis.

Método diferencial Esta metodologia considera diretamente as equações que descrevem a taxa de variação da concentração de cada composto com o tempo, em função das velocidades das reações químicas em que este participa. Para uma espécie $i \in c$ num sistema fechado de volume constante, tem-se

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \sum_{j \in rx} \alpha_{i,j} r_j(t) \quad (5.1)$$

sendo $\alpha_{i,j}$ o coeficiente estequiométrico do composto i na reação j , e $r_j(t)$ a velocidade da reação correspondente.

Se forem conhecidos (ou estimáveis) os termos $dC_i(t)/dt$, estas equações tornam-se lineares nas velocidades $r_j(t)$, o que facilita a sua determinação. Após este passo, e para reações simples do tipo $r_j = k_j C_i^{n_j}$ é possível aplicar procedimentos de regressão lineares que permitem determinar os parâmetros k_j e n_j com facilidade. Esta facilidade aparente de utilização deste tipo de método é contudo contrabalançada pela necessidade de conhecimento das derivadas temporais dos perfis de concentração, um tipo de dados que muito frequentemente não estão disponíveis diretamente, podendo apenas ser estimados. Neste último caso, a utilização de técnicas como diferenças finitas pode introduzir erros significativos neste cálculo, sobretudo se os pontos experimentais não estiverem muito próximos entre si, ou contiverem ruído significativo.

Método integral O método integral consiste num procedimento de regressão em que as equações diferenciais resultantes da aplicação dos balanços mássicos aos diversos compostos são integradas ao longo do tempo, podendo as concentrações previstas pelo modelo ser diretamente comparadas com os dados experimentais registados. No entanto, esta integração apenas se torna possível após ser postulado um modelo cinético particular para a descrição do sistema (Englezos & Kalogerakis, 2001). Neste caso, os erros relativos a pontos experimentais particulares podem não influenciar tanto os resultados do procedimento de regressão, como no método anterior. No entanto, os modelos cinéticos integrados apresentam quase sempre uma dependência não-linear nos parâmetros cinéticos, o que dificulta bastante o processo de minimização dos resíduos. Adicionalmente a este facto, torna-se extremamente comum a existência de muitos ótimos locais nos problemas de otimização resultantes, o que torna igualmente difícil a aplicação de estratégias locais de otimização, tipicamente mais rápidas e robustas em problemas com elevado grau de não-linearidade. Combinadas entre si, estas desvantagens dificultam a aplicação sistemática do método integral na análise exaustiva de esquemas reacionais e dos modelos cinéticos correspondentes.

Face às características apontadas, a metodologia desenvolvida neste trabalho recorre sobretudo à abordagem diferencial nas fases iniciais da sua aplicação, enquanto não são conhecidos os esquemas reacionais plausíveis para a explicação dos dados experimentais observados. Após a determinação da estrutura do esquema reacional, ambos os métodos podem ser usados, para elucidação das leis cinéticas correspondentes aos diversos passos reacionais encontrados. Esta decisão cria no entanto a necessidade da estimativa precisa das derivadas temporais dos perfis de concentrações, tornando-se necessário a utilização de métodos apropriados para o efeito.

5.2 Incorporação dos dados experimentais

Uma vez que os pontos experimentais de medidas de concentrações não estão, habitualmente, muito próximos entre si, considerou-se neste trabalho excluída a possibilidade de utilização de diferenças finitas para a estimativa das derivadas necessárias. Alternativamente, foi testada com os casos de estudo considerados a possibilidade de obter esta informação através da aplicação de abordagens de suavização dos dados experimentais, como as descritas na Secção 2.4.2. Em particular, foram testadas as abordagens de filtragem de Savitsky-Golay e a técnica LoESS. Os resultados obtidos mostraram que, embora a qualidade das estimativas melhorasse significativamente face aos resultados possíveis através da aplicação de diferenças finitas, existia ainda algum “ruído” nas estimativas produzidas, com impacto negativo a nível das conclusões possíveis.

Face aos resultados desta experiência, optou-se antes por utilizar uma técnica de aproximação contínua *suave* dos perfis experimentais, que permitisse a obtenção de derivadas com menos oscilações. Em geral, durante a aplicação deste tipo de técnicas é possível controlar a suavidade das curvas resultantes, embora isso signifique que estas curvas não passarão por todos os pontos disponíveis, deixando por isso de ter um carácter interpolador dos dados obtidos.

5.2.1 Splines cúbicos

Uma das formas mais comuns para a aproximação de funções contínuas é a utilização de polinómios de aproximação denominados *splines*. Estes polinómios são definidos em subdomínios finitos do domínio de aproximação, tendo propriedades diversas de continuidade nos extremos destes intervalos (denominados *nós*). Uma vez que cada um destes polinómios é contínuo e possui derivadas contínuas em todos os pontos do subdomínio onde é definido, e que a continuidade destas funções aproximadoras (e das suas derivadas) é também assegurada nos pontos de transição, esta abordagem parece ser naturalmente adequada para a função pretendida.

Num cenário genérico de utilização, o intervalo total de tempo de um conjunto de dados é dividido em n intervalos $[t_0, t_1], [t_1, t_2], \dots, [t_{n-1}, t_n]$, sendo S_i o polinómio respeitante ao intervalo $[t_i, t_{i+1}]$. Desta forma, obter-se-ão n polinómios, de S_0 a S_{n-1} . O polinómio S_{i-1} e S_i interpolam o mesmo ponto t_i , pelo que $S_{i-1}(t_i) = S_i(t_i)$, para todo $i = 1, \dots, n - 1$, tornando S contínuo em todo o domínio.

Considerando a utilização de polinómios cúbicos, no total teremos então $4n$ coeficientes relativos a cada elemento cúbico. Em cada sub-intervalo $[t_i, t_{i+1}]$ existem duas condições de interpolação: S_{i-1} e $S_i = S_i(t_i)$ e $S_i(t_{i+1}) = S_{i+1}(t_{i+1})$, contabilizando um total de $2n$ restrições. A continuidade na 1ª derivada é dada entre cada extremo $S'_{i-1}(t_i) = S'_i(t_i)$, contabilizando $n - 1$ condições. O mesmo ocorre para as restrições de continuidade na 2ª derivada, contabilizando mais $n - 1$ condições. Portanto existem $4n - 2$ condições para determinar $4n$ coeficientes, resultando em dois graus de liberdade nesta aproximação interpoladora, de classe C^2 (com derivadas

contínuas até à 2ª ordem) (Kincaid & Cheney, 1991). Algumas variações nestas formulações de interpolação com *splines* cúbicos são também conhecidas. Por exemplo, o *spline* natural é caracterizado por fixar a 2ª derivada do ponto inicial (t_0) e do ponto final (t_n) iguais a zero, o que significa que a função se torna linear nos extremos do horizonte considerado.

Boor (2001) propõe a utilização de *B-splines* (*splines* básicos). Em cada intervalo o polinómio resultante é uma combinação linear de *B-splines* do mesmo grau e suavidade, sendo estável numericamente.

Independentemente da metodologia escolhida, a aproximação através de função *spline* pode resultar em curvas oscilatórias dentro dos intervalos, mesmo obedecendo a todas as restrições de continuidade anteriores. Para solucionar este problema, é usual aplicar tensão nas curvas de forma que “a corda estique”, removendo estas oscilações. Esta técnica é apelidada na literatura como *spline* sob tensão, em que se pretende limitar as variações da 2ª derivada da função.

Boor (2001) propõe também a utilização de *smoothing splines*. Esta formulação é bastante utilizada no tratamento de dados, inclusive em análises estatísticas, podendo ser encontrada em formulações de filtragem de dados. Aqui estabelece-se um compromisso entre uma curva muito suave mas eventualmente mais distante dos pontos experimentais e uma curva mais fiel aos dados, mas com maiores oscilações, através da minimização da função objetivo

$$\phi(p) = p \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - f(x_i)}{\delta_i} \right)^2 + (1 - p) \int_{x_1}^{x_n} (f''(t))^2 \quad (5.2)$$

onde $p \in [0,1]$ é o fator de suavização escolhido e δ_i é indicativo do desvio padrão em y_i . Quando $p \rightarrow 0$ a função converge para uma reta em cada intervalo (máxima suavização da curva), aproximando-se de uma formulação de mínimos quadrados linear. Quando $p \rightarrow 1$ a função interpoladora aproxima-se da *spline* natural (Boor, 2001). A escolha do valor de p indicado pode ser efetuada através do algoritmo de Boor (2001), ou através da aplicação de um procedimento de validação cruzada.

5.2.2 Colocação ortogonal

Como alternativa à utilização de *splines* pode igualmente ser escolhida uma aproximação polinomial em elementos finitos, associada à utilização de um método de colocação ortogonal para a determinação dos coeficientes apropriados das funções interpoladoras nos pontos de colocação. Uma vez que neste caso são habitualmente usados polinómios de base ortogonais, a formulação resultante é também bastante estável, do ponto de vista numérico.

Uma escolha típica consiste na aplicação do método de interpolação polinomial de Lagrange, em cada elemento finito (Finlayson, 1975; Biegler, 2010). Considerando a utilização de polinómios cúbicos, são construídas aproximações formadas por uma combinação linear de 4 polinómios cúbicos ortogonais entre si, que constituem o conjunto gerador do polinómio interpolador

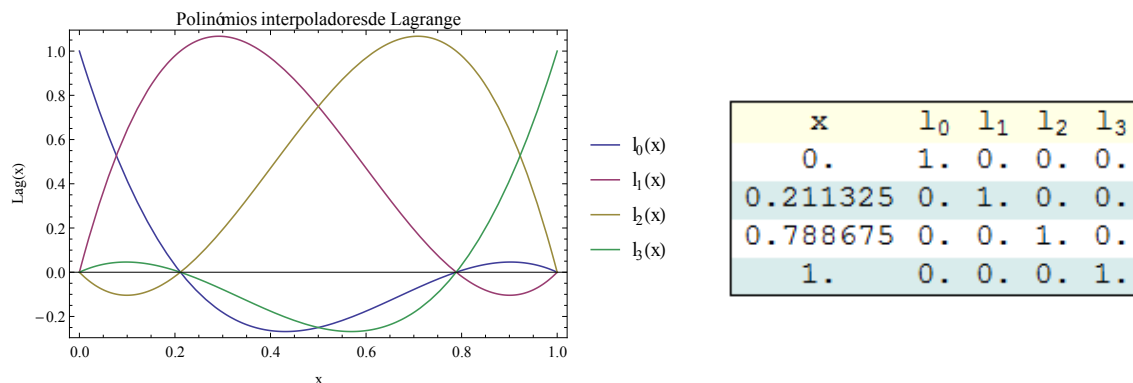


Figura 5.1 Comportamento dos polinômios interpoladores de Lagrange nas raízes dos polinômios ortogonais de Legendre.

no espaço $\mathcal{P}_3(\mathbb{R})$, de dimensão 4.

Os pontos de colocação escolhidos coincidem em geral com a localização das raízes de polinômios ortogonais. Usando polinômios cúbicos, o número de pontos de colocação totaliza $3n + 1$, sendo n o número de elementos finitos. Neste caso existem 2 raízes internas em cada intervalo de aproximação, coincidindo as restantes com os extremos destes intervalos. A Figura 5.1 ilustra a localização das raízes de polinômios ortogonais de Legendre, utilizados neste trabalho, normalizados ao intervalo $x \in [0, 1]$. Como se pode observar desta Figura, em cada ponto de colocação apenas um dos polinômios interpoladores não se anula.

Esta abordagem de aproximação contínua é bastante comum na solução de problemas de otimização com modelos descritos por equações diferenciais (Biegler, 2010). Atendendo à forma diferencial dos balanços de conservação de massa às diferentes espécies considerados (Equação 5.1) esta técnica pode ser usada de forma essencialmente equivalente ao uso de *splines*. De resto, é conhecida a estabilidade interpoladora da forma de Lagrange com base nas raízes de polinômios ortogonais de Legendre (Threfethen, 2013).

5.3 Aproximação dos dados experimentais em elementos finitos por meio de colocação ortogonal — formulação

Para o caso considerado, é necessário construir polinômios interpoladores $P_{e,i}(t)$ para descrever os perfis temporais de concentrações dos compostos, sendo o índice e referente à espécie química principal considerada ($e = 1, \dots, n_{c1}$), e i relativo ao intervalo de aproximação ($i = 1, \dots, n_{elem}$). Usando a forma interpoladora de Lagrange, estas aproximações podem ser

escritas como

$$P_{e,i}(x) = \sum_{j=0}^3 \alpha_{e,i,j} l_j(x), \quad \forall i = 1, \dots, n_{\text{elem}} \quad (5.3)$$

onde n_{elem} é o número de elementos finitos, e $x \in [0,1]$ é a coordenada independente normalizada. Os polinómios de Lagrange podem ser escritos como

$$l_j(x) = \frac{\prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^{n_k} (x - x_k)}{\prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^{n_k} (x_j - x_k)}, \quad \forall j = 0, \dots, n_k \quad (5.4)$$

sendo neste caso $n_k = 3$.

Usando a aproximação (5.3) é possível considerar a determinação dos coeficientes $\alpha_{e,i,j}$ necessários através da resolução de um problema de otimização

$$\min_{\alpha_{e,i,j}} \phi(\alpha) = \sum_{t_k} \sum_e w_e (C_{\text{exp},e}(t_k) - C_{\text{mod},e}(t_k))^2 \quad (5.5)$$

onde os índices *exp* e *mod* dizem respeito aos valores experimentais e previstos pelo modelo (respetivamente), e os pontos t_k são referentes aos instantes de tempo onde são registados dados experimentais. As concentrações previstas pelo modelo para cada espécie e utilizam o conjunto de aproximações $\{P_{e,i}(x)\}$ definidas anteriormente, como funções interpoladoras (f_{int}) no domínio t :

$$C_{\text{mod},e}(t_k) = f_{\text{int}}(t_k; \{P_{e,i}(x)\}) \quad (5.6)$$

Nos pontos de colocação internos, é necessário verificar exatamente as restrições de conservação de massa, que no caso anterior podem ser escritas como:

$$\sum_e C_{\text{mod},e}(t_{i,r}) = C_{\text{total}}(t_{i,r}), \quad \forall i; r = 1,2 \quad (5.7)$$

onde o índice r designa os pontos de colocação e C_{total} denota a concentração total do sistema. Nos extremos dos intervalos são impostas restrições de continuidade nas funções aproximadoras e nas suas derivadas:

$$P_{e,i}(1) = P_{e,i+1}(0), \quad P'_{e,i}(1) = P'_{e,i+1}(0), \quad P''_{e,i}(1) = P''_{e,i+1}(0), \quad \forall e; i = 1, \dots, n_{\text{elem}} - 1 \quad (5.8)$$

Tal como no caso dos *splines*, a aproximação através de colocação ortogonal em elementos finitos pode produzir soluções com mais oscilação do que o desejado. Este comportamento pode ser evitado convertendo a função objetivo (5.5) na forma (5.2), e escolhendo o parâmetro p de forma criteriosa. Como alternativa podem ser impostas diretamente restrições nos sinais e magnitudes relativas das derivadas das funções aproximantes¹. Por exemplo, os sinais das variações

¹Por ser de aplicação mais direta, esta foi a abordagem utilizada com os casos de estudo considerados.

das concentrações podem ser restringidos a serem sempre positivos em regiões (elementos finitos) onde um componente está a ser produzido em termos líquidos, e negativo quando este está a ser consumido em termos líquidos:

$$P'_{e,i}(x_r) \leq 0 \vee P'_{e,i}(x_r) \geq 0, \quad \forall i, r; e \in c^* \quad (5.9)$$

Nestas equações as quantidades x_r correspondem às abcissas dos pontos de colocação (normalizadas), e c^* designa o grupo de compostos aos quais são aplicadas estas restrições. Torna-se igualmente útil impor restrições de monotonicidade nas variações de concentração ao longo dos elementos finitos, garantindo que os perfis em determinadas zonas tenham variações monótonas (crescentes ou decrescentes), consoante ocorra a produção ou o consumo deste componente:

$$P'_{e,i}(x_r) \leq P'_{e,i}(x_{r+1}) \vee P'_{e,i}(x_r) \geq P'_{e,i}(x_{r+1}), \quad \forall i; r = \{0, 1, 2\}; e \in c^* \quad (5.10)$$

De forma semelhante para a 2ª e 3ª derivadas:

$$P''_{e,i}(x_r) \leq P''_{e,i}(x_{r+1}) \vee P''_{e,i}(x_r) \geq P''_{e,i}(x_{r+1}), \quad \forall i; r = 0, 1, 2; e \in c^* \quad (5.11a)$$

$$P'''_{e,i} \leq P'''_{e,i+1} \vee P'''_{e,i} \geq P'''_{e,i+1}, \quad i = 1, \dots, n_{\text{elem}} - 1; e \in c^* \quad (5.11b)$$

A formulação matemática completa para a aproximação por colocação ortogonal pode ser escrita como:

$$\min_{\alpha_{e,i,j}} \phi(\alpha) \quad (5.12a)$$

$$\text{s.a} \quad \text{eqs. (5.3–5.11)} \quad (5.12b)$$

$$C_{\text{mod},e}(t_{i,r}) \geq 0, \quad \forall e, i, r \quad (5.12c)$$

Esta formulação corresponde a um problema de otimização quadrático com restrições lineares (QP). Deve ser notado que nesta formulação, os resíduos da função objetivo (5.12a) são calculados nos pontos experimentais, usando os polinómios interpoladores (5.3), sendo as restantes restrições impostas nos pontos de colocação considerados.

As restrições correspondentes às equações (5.9–5.11) são adicionadas ao problema de ajuste de uma forma incremental pelo utilizador, mediante uma análise qualitativa das tendências observadas nos dados experimentais, e na eventual necessidade de eliminação de oscilações nos perfis, que podem ser variáveis de caso para caso. Em geral a primeira solução da formulação (5.12) envolve apenas a utilização de um conjunto reduzido de equações deste tipo, dada a sua possível interação com os procedimentos habituais de adaptação de tamanho dos elementos finitos, para equidistribuição dos erros de aproximação, que deve ser evitada. Numa segunda passagem, após a convergência da localização dos extremos dos elementos, é possível a adição de restrições adicionais do tipo (5.9–5.11), para eliminar a existência de eventuais oscilações observadas nos perfis, embora já com impacto reduzido na qualidade do ajuste produzido.

A realização deste passo nos casos de estudo considerados, correspondente à Etapa 3 de desen-

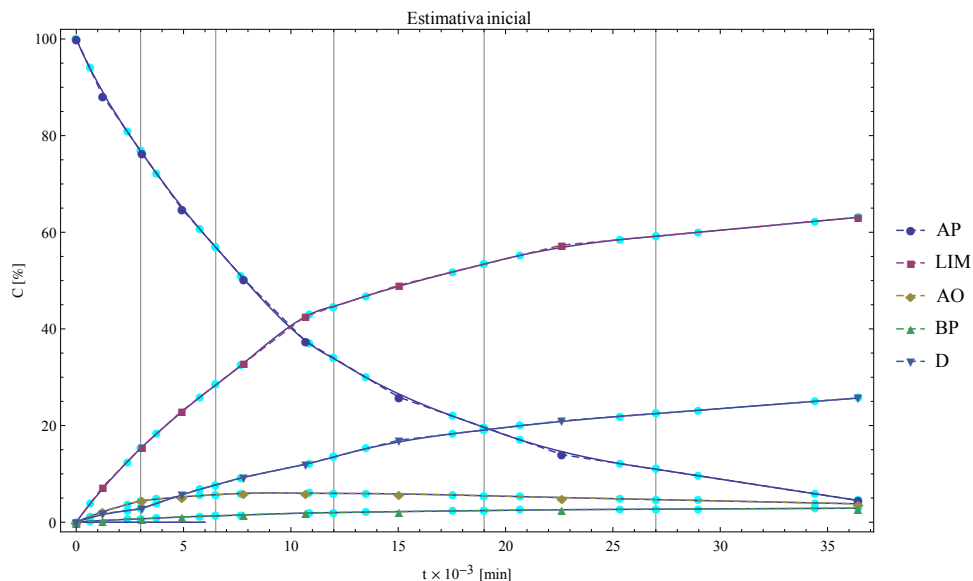


Figura 5.2 Pontos de colocação (azul claro) e distribuição dos elementos (grelha) e interpolação linear (linhas contínuas) dos pontos experimentais (legenda chave) — caso de estudo AP.

volvimento de modelos cinéticos, foi efetuada com o auxílio do sistema Mathematica, tendo sido utilizado o *solver* FindMinimum, com o método disponível de pontos interiores.

5.4 Aplicação da etapa 3 — caso de estudo AP

Na sua tese doutoral, [Fuguitt \(1943\)](#) reportou as experiências realizadas, relativas à isomerização térmica de α -pineno, e quantificou os componentes presentes através da determinação dos índices de refração das misturas. [Box et al. \(1973\)](#) apresentam os mesmos dados experimentais em medidas relativas de concentração, tendo o gráfico correspondente aos perfis ajustados por eles sido apresentado anteriormente na [Figura 2.10](#). Apesar da concordância apenas razoável entre os pontos experimentais e as previsões do modelo, este caso de estudo foi posteriormente utilizado como exemplo por vários outros autores, também para ilustração da tarefa de identificação de parâmetros cinéticos ([Box et al., 1973](#); [Biegler & Tjoa, 1991](#)). Em nenhum destes estudos posteriores é questionado o esquema reacional inicialmente proposto por ([Fuguitt & Hawkins, 1945](#)).

Para a aproximação contínua dos pontos discretos neste caso de estudo foram ajustados simultaneamente 5 perfis temporais, usando 6 elementos finitos, conforme mostrado na [Figura 5.2](#). O perfil contínuo representado nesta [Figura](#) foi obtido por interpolação linear entre os pontos experimentais disponíveis, fornecendo uma primeira estimativa contínua da solução. Verificou-se que no conjunto de dados disponível, o erro de conservação de massa ao longo dos perfis temporais é negligenciável.

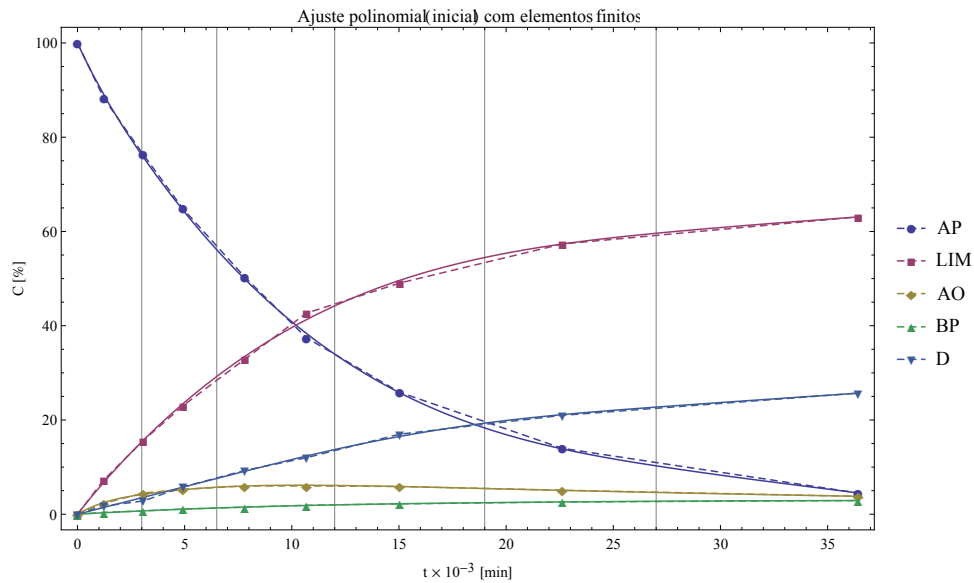


Figura 5.3 Perfis contínuos de concentrações, aproximados por colocação ortogonal em elementos finitos (curva cheia), e comparação com a estimativa obtida por interpolação linear dos pontos experimentais (curva tracejada) — caso de estudo AP.

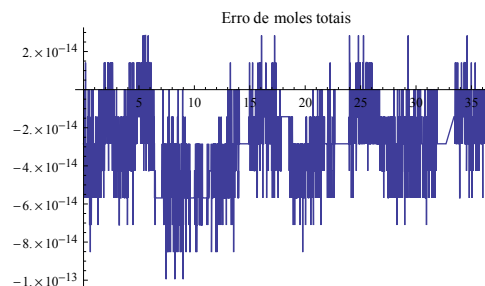


Figura 5.4 Perfil temporal do erro na conservação da massa total — caso de estudo AP.

Neste exemplo cada polinómio tem 4 coeficientes a serem fixados; sendo usados 6 elementos finitos, o número total de variáveis correspondentes é de 120. As restrições neste problema podem ser divididas em 2 grupos, correspondentes às igualdades e desigualdades. Para o efeito da contagem dos graus de liberdade foram consideradas apenas como restrições ativas as igualdades, totalizando 91 equações. Desta forma há neste exemplo, no máximo, 29 graus de liberdade. As desigualdades constituem 382 equações, sendo que destas muitas permaneceram inativas enquanto que apenas algumas foram transformadas em igualdades na solução.

A Figura 5.3 apresenta os perfis obtidos com os coeficientes otimizados dos polinómios interpoladores, sendo representado na Figura 5.4 os erros verificados no fecho do balanço de massa total correspondente. Verificou-se neste caso a necessidade de evitar a incorporação de restrições redundantes (i.e., linearmente dependentes), para o sucesso na solução deste problema, embora esta dificuldade possa ser eliminada utilizando um outro *solver* com uma implementação numérica mais robusta.

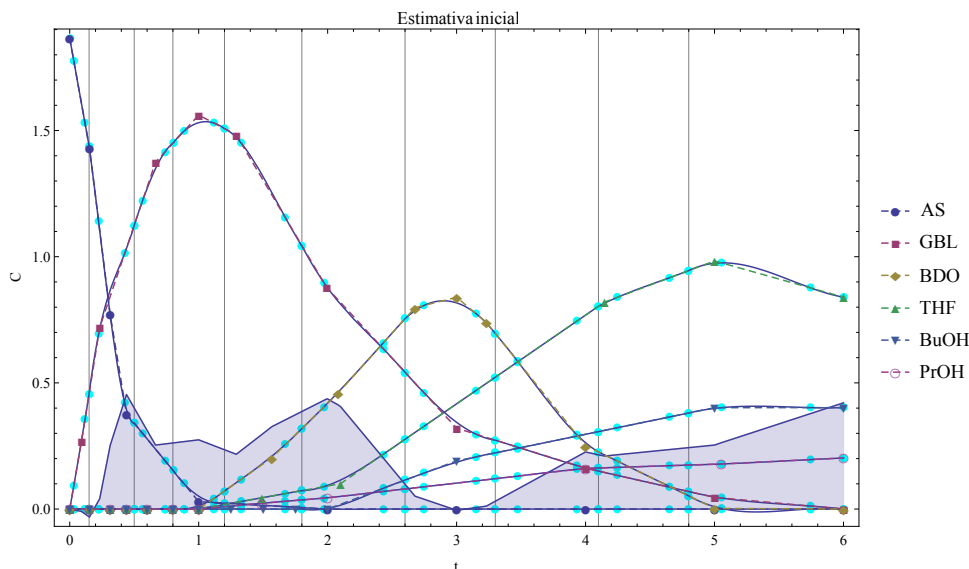


Figura 5.5 Pontos de colocação (azul claro); distribuição dos elementos (grelha) e interpolação linear (linhas contínuas) dos pontos experimentais; erro na conservação da massa total (curva sombreada) — caso de estudo AS.

5.5 Aplicação da etapa 3 — caso de estudo AS

Neste exemplo é necessário aproximar simultaneamente 6 perfis (respeitantes a cada componente), tendo sido usados 10 elementos finitos distribuídos num horizonte temporal de 6 horas. A amplitude de cada elemento foi definida tentando equidistribuir aproximadamente a curvatura média dos perfis de concentração observados em cada subdomínio.

A Figura 5.5 representa os pontos experimentais referentes à hidrogenação do ácido succínico, usando os mesmos dados que os representados na Figura 2.11 anterior. Esta nova representação permite efetuar as seguintes observações:

- As concentrações experimentais aparentam não terem sido todas registadas em simultâneo, nalgumas zonas das curvas.
- Existem, neste caso, erros significativos na conservação de massa total (curva azul) desta Figura, face às espécies cujos dados são disponibilizados. Este facto poderá influenciar de forma significativa as conclusões obtidas, uma vez que nalgumas regiões a amplitude desta incerteza se sobrepõe às concentrações registadas para algumas espécies². Na abordagem presente, a concentração total em falta é distribuída pelas espécies presentes, tentando manter a maior proximidade possível aos dados experimentais de base, de acordo com a função objetivo (5.5), considerando os pesos individuais $w_e = 1$.

²Por exemplo, a espécie THF apresenta apenas uma ligeira diminuição nos últimos 2 pontos experimentais registados na Figura 5.5. Dado o enorme valor do erro no fecho do balanço de massa global nesta região, poderá surgir a dúvida em classificar esta espécie como *terminal* (concentração monotonamente crescente) ou não.

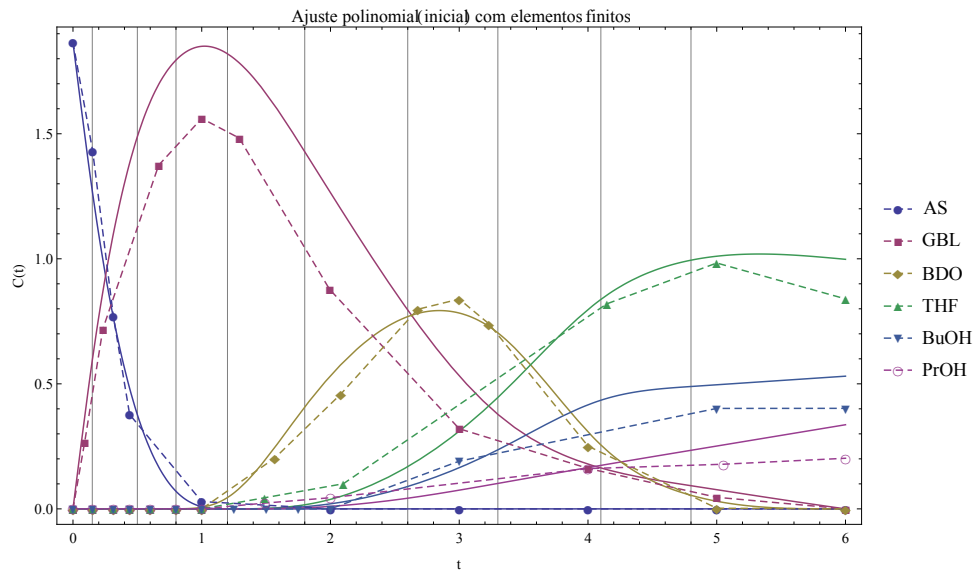


Figura 5.6 Perfis contínuos de concentrações, aproximados por colocação ortogonal em elementos finitos (curva cheia), e comparação com a estimativa obtida por interpolação linear dos pontos experimentais (curva tracejada, com pontos discretos) — caso de estudo AS.

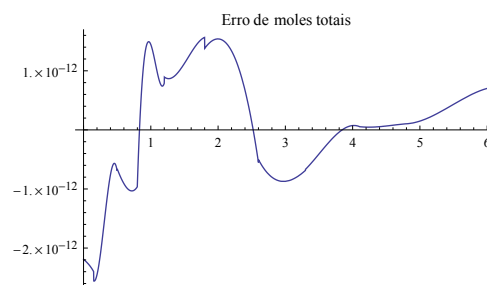


Figura 5.7 Perfil temporal do erro na conservação da massa total — caso de estudo AS.

Neste exemplo, cada polinómio tem também 4 coeficientes a serem determinados, sendo usados 10 elementos finitos; neste caso são necessárias 240 variáveis de otimização. As restrições de igualdade totalizam 191 equações (ou seja, existem no máximo 49 graus de liberdade no problema), tendo sido consideradas 593 restrições de desigualdade. A Figura 5.6 apresenta os perfis obtidos com os coeficientes otimizados dos polinómios interpoladores. Dado o erro significativo na conservação de massa total detetado anteriormente, os perfis de concentrações afastam-se agora (necessariamente) bastante mais dos pontos experimentais. A Figura 5.7 ilustra o erro também negligenciável na conservação de massa total ao longo do perfil temporal, relativo às previsões do modelo ajustado.

Tanto neste caso de estudo como no anterior, a suavidade das curvas contínuas obtidas permite antever a possibilidade de diferenciação *precisa* dos perfis de concentrações obtidos, para tratamento dos dados experimentais correspondentes, usando o método diferencial descrito anteriormente. Considerando a forma da aproximação utilizada, os valores das derivadas das concentrações podem facilmente ser obtidos a partir das derivadas dos polinómios de Lagrange

$l'_j(x)$, utilizados já anteriormente nas equações (5.7) e (5.8). Estes dados serão usados no próximo Capítulo.

Capítulo 6

Seleção de esquemas reacionais

Após o tratamento dos dados experimentais, os perfis suavizados obtidos podem ser cruzados com a informação gerada anteriormente, relativa à lista de mecanismos reacionais possíveis que foram identificados. Os objetivos desta análise podem ser descritos através de duas necessidades complementares:

- Por um lado, atendendo ao elevado número de combinações habitualmente existentes, devem começar por ser descartados os esquemas reacionais claramente incompatíveis com os perfis observados. Esta análise pode ser efetuada, por vezes, usando apenas argumentos de natureza qualitativa; no entanto, o objetivo do desenvolvimento da metodologia presente é o de permitir, tanto quanto possível, a realização desta tarefa de forma sistemática e automática.
- Por outro lado, os esquemas reacionais considerados plausíveis com os perfis temporais encontrados necessitam ser analisados em maior detalhe. Esta análise pode ser efetuada na etapa seguinte da metodologia. Como alternativa, e caso subsistam “demasiados” esquemas reacionais possíveis, deverá ser considerada a possibilidade de sugerir ao utilizador a obtenção de novos conjuntos de dados experimentais que permitam reduzir a dimensão deste conjunto de mecanismos plausíveis, através da análise realizada nesta etapa do processo de desenvolvimento de modelos. Isto pode ser efetuada, por exemplo, realizando novas experiências em condições processuais diferentes, ou incluindo outras espécies na mistura reagente inicial, por forma a tentar elucidar em separado algumas componentes do esquema reacional global.

Para o efeito, são analisadas nesta etapa as equações de balanço às espécies individuais presentes no sistema, usando o método diferencial descrito na Secção 5.1.

6.1 Análise dos balanços individuais de conservação de massa

Considerando novamente um sistema fechado de volume constante, e postulando um esquema reacional particular que permita a obtenção de todos os compostos a partir da(s) espécie(s) presente(s) inicialmente na mistura, torna-se possível escrever as equações correspondentes de balanço de conservação de massa às diversas espécies principais como

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \sum_{j \in r_x} \alpha_{i,j} r_j(t), \quad \forall i \in c_1 \quad (6.1)$$

onde o termo $r_j(t)$ representa a velocidade líquida da reação j no esquema reacional considerado, i.e., a velocidade da reação direta menos a velocidade da reação inversa (se esta última existir), no arco correspondente do grafo representativo do esquema reacional. Nesta análise, dado que estaremos interessados em considerar estes balanços para as espécies c_1 , admitiremos que a cardinalidade deste conjunto é n_{c_1} , sendo a cardinalidade de r_x igual a n_{r_x} .

Supondo que as derivadas $dC_i(t)/dt$ a partir dos perfis de concentrações suavizados, através da abordagem descrita no Capítulo anterior, as equações acima podem ser usadas para tentar estimar as quantidades $r_j(t)$, através da solução do sistema de equações lineares correspondente. No entanto, para que os sistemas considerados tenham solução *única* é necessário analisar a característica da matriz de coeficientes na equação (6.1).

Para simplificação da análise presente, e na sequência das hipóteses consideradas nos Capítulos anteriores, iremos também considerar apenas neste Capítulo esquemas reacionais *lineares*, com $IR = 0$. Adicionalmente, será apenas considerado o caso em que apenas foi realizada uma experiência (nº de ensaios, $n_{en} = 1$), de forma semelhante ao considerado nos casos de estudo utilizados. Nesta situação, os esquemas reacionais correspondentes conterão apenas uma forma distinta de geração de cada composto químico.

Desta forma, a equação (6.1) pode ser escrita, de modo equivalente, como

$$im^T \cdot r = dC \quad (6.2)$$

onde im representa a *matriz de incidências* representativa do grafo correspondente¹, o vetor r corresponde ao vetor de reações (ou arcos) $[r_j(t)]$, e o vetor dC engloba o conjunto de derivadas $[dC_i(t)/dt]$. Como é conhecido, sendo n_{c_1} o número de nodos de um grafo, e n_{r_x} o número de arcos existentes, garante-se que a rede é conexa quando a *característica* da matriz im , de dimensões $n_{c_1} \times n_{r_x}$ for igual ao número de nodos menos uma unidade (Meyer, 2000):

$$car(im) = n_{c_1} - 1$$

¹A matriz de incidências corresponde à matriz de coeficientes estequiométricos *transposta*.

Assim, considerando o conjunto anterior de hipóteses, se o sistema (6.1) for escrito para as espécies principais c_1 , terá sempre característica $n_{c_1} - 1$.

Adicionalmente, torna-se necessário admitir que o conjunto de compostos químicos principais foi definido contendo todas as espécies necessárias para que se verifique, num sistema químico fechado de volume constante:

$$\sum_{i \in c_1} \frac{dC_i}{dt} = 0$$

Neste caso, a solução do sistema linear (6.2) pode ser usada para a determinação única dos n_{c_1} termos $r_j(t)$ desconhecidos. Uma vez que as quantidades $dC_i(t)/dt$ foram estimadas como aproximações contínuas, este procedimento poderá então ser usado para estimar as quantidades $r_j(t)$ de forma também essencialmente contínua. Deve ser realçado o facto de que, para este fim, apenas foi necessário considerar um esquema reacional particular, para determinar os perfis contínuos das $r_j(t)$ correspondentes. A análise destas curvas permite a discriminação posterior dos esquemas reacionais, quanto à sua plausibilidade, conforme analisado a seguir.

6.2 Seleção de esquemas reacionais — formulação

Considerando um conjunto de velocidades líquidas de reação $\{r_j(t)\}$, com $j \in rx$, obtidas a partir da aplicação do procedimento anterior, uma condição *necessária* para a sua plausibilidade é a de que se tenha sempre

$$r_j(t) \geq 0, \quad \forall j \in rx; \forall t \in [t_0, t_f] \quad (6.3)$$

onde $t \in [t_0, t_f]$ representa o intervalo de tempo que contém os diversos pontos experimentais disponíveis. No entanto, admitindo erros experimentais limitados (i.e., quantificáveis), a condição anterior nem sempre é obedecida estritamente, não devendo consequentemente os respetivos esquemas reacionais ser abandonados, devido a este facto.

Uma possibilidade simples de eliminação de esquemas reacionais não-plausíveis consiste na especificação de um patamar de erro máximo na verificação da desigualdade (6.3). Nesta abordagem seriam excluídos esquemas reacionais onde se verificasse pelo menos um caso com $r_j(t) \leq -\epsilon$, representando ϵ o patamar de corte escolhido. Esta metodologia possui contudo a desvantagem de se tornar bastante sensível à escolha do limiar utilizado. Em alternativa, procurou seguir-se neste trabalho uma abordagem de *máxima verosimilhança*, onde os esquemas reacionais analisados são ordenados segundo um critério crescente de violação da restrição (6.3) que apresentam. Nesta lógica, os esquemas reacionais com menor violação desta restrição estão situados no topo da lista, recebendo o máximo de atenção analítica. Esta abordagem integra a expectativa de que, ao longo dos vários ensaios experimentais realizados, apenas os esquemas reacionais que possam explicar *todos* os dados observados sobrevivam a esta etapa de processamento.

A métrica usada para verificação da restrição 6.3 define as quantidades:

$$r_{j,\text{neg}}(t) = -\min\{r_j(t), 0\}$$

Dada a necessidade de verificação da desigualdade anterior durante um intervalo de tempo, define-se a medida integral:

$$\text{irn}_j = \int_{t_0}^{t_f} r_{j,\text{neg}}(t) dt, \quad \forall j \in \text{rx}$$

Isto possibilita a definição das quantidades escalares

$$\text{trn}_{sc} = \sum_{j \in \text{rx}} \text{irn}_{j,sc}$$

para cada esquema reacional sc considerado. Assim, quanto menor o valor de trn obtido, melhor a classificação do esquema reacional correspondente. Uma metodologia de invalidação de esquemas reacionais redundantes ($\text{IR} > 0$), obtida por desenvolvimento deste conceito, é apresentada no Anexo I.

6.3 Aplicação da etapa 4 — caso de estudo AP

Os resultados da aproximação contínua dos dados experimentais referentes a este exemplo estão representados na Figura 6.1, conjuntamente com as respectivas 1ª e 2ª derivadas. Estes resultados, bem com os conjuntos de 10 reações e 125 esquemas reacionais foram importados no sistema Mathematica, tendo sido formadas as respectivas matrizes de incidência, e obtidos os perfis correspondentes às diferentes velocidades de reação, em cada caso. Na Figura 6.2 são apresentados, como exemplos, os 3 esquemas reacionais obtidos após seriação das soluções. Junto de cada gráfico é ainda apresentado o número de ordem do esquema reacional correspondente (S3, S4 e S10), conjuntamente com o valor de trn correspondente.

Com os dados disponibilizados para este sistema, foram considerados como plausíveis (nesta etapa) 52 dos 125 esquemas reacionais, uma vez que apresentam valores de trn não negativos. A distribuição de magnitudes desta variável para cada esquema reacional está representada na Figura 6.3. Neste caso, verifica-se que por se tratar de uma isomerização, muitas combinações de reações são consideradas plausíveis, sendo necessária a utilização de critérios adicionais para delimitar a busca do mecanismo real. Este aspeto é considerado no próximo Capítulo. A Tabela 6.1 contém as frequências relativas das velocidades de reação encontradas nos esquemas reacionais plausíveis, sendo o respetivo histograma apresentado na Figura 6.4. As velocidades de reação que aparecem nos esquemas reacionais selecionados são exatamente todas as consideradas para geração dos esquemas reacionais na etapa 2, embora umas com maior frequência do que outras. Através desta análise nenhuma reação pode ser descartada da descrição neste sistema reacional, confirmando a necessidade de outros critérios para refinar esta seleção.

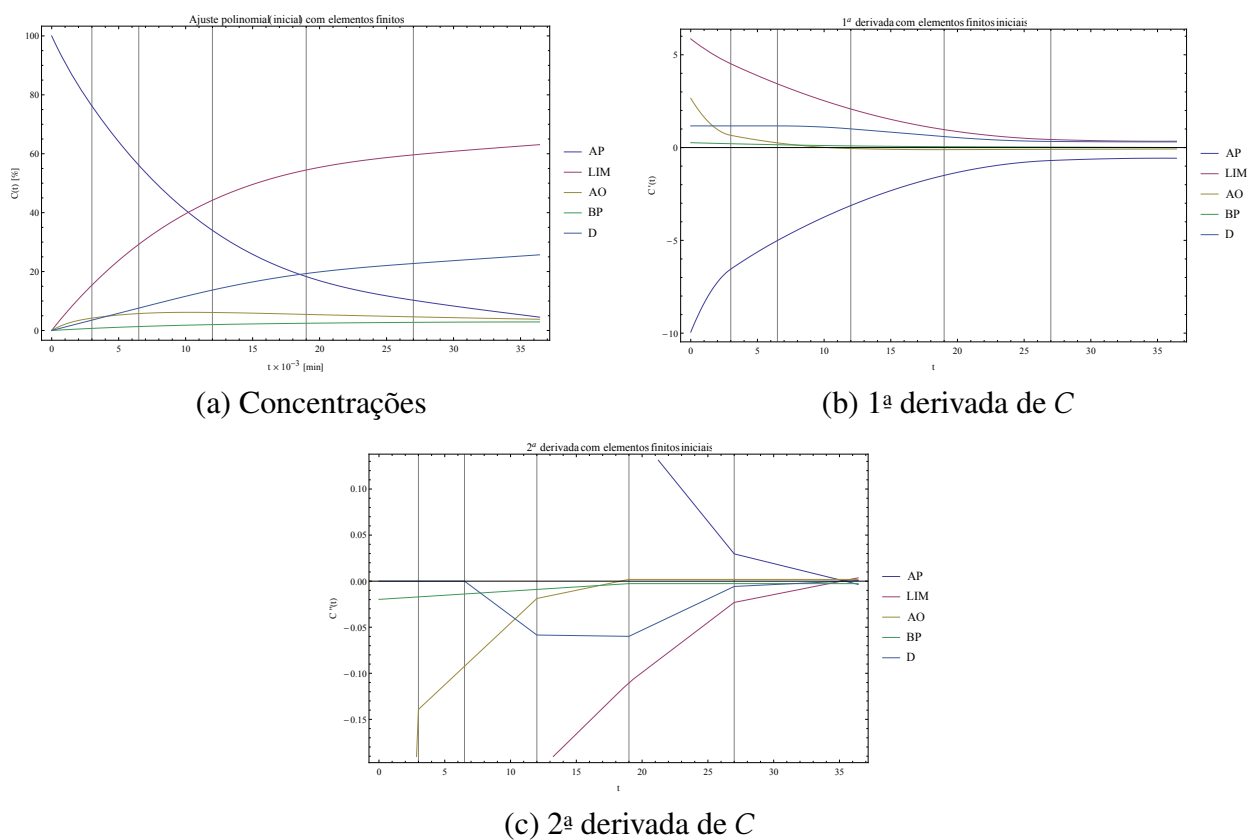


Figura 6.1 Perfis obtidos após otimização dos coeficientes dos polinômios, e suas derivadas — caso de estudo AP.

Tabela 6.1 Frequência relativa das reações nos 52 esquemas reacionais plausíveis — caso de estudo AP. As reações em sentido inverso ao identificado anteriormente são representadas com sinal negativo.

rx	Freq. Rel. [%]	rx	Freq. Rel. [%]	rx	Freq. Rel. [%]	rx	Freq. Rel. [%]
r_2	59.61	r_8	30.77	$-r_6$	17.3	$-r_9$	11.53
r_9	48.08	r_4	23.07	r_{10}	17.3	r_7	11.53
$-r_5$	48.08	r_1	23.07	$-r_{10}$	17.3	$-r_7$	11.53
r_3	34.61	r_6	17.3	$-r_8$	15.38	r_5	11.53

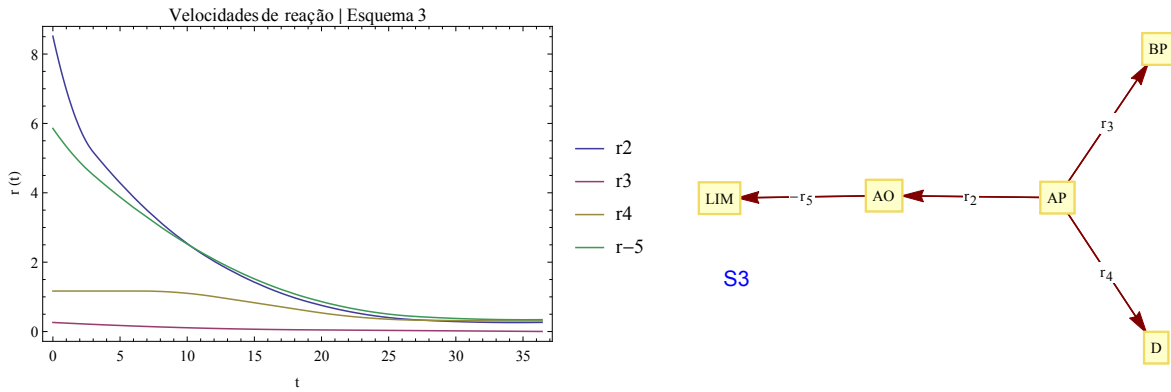
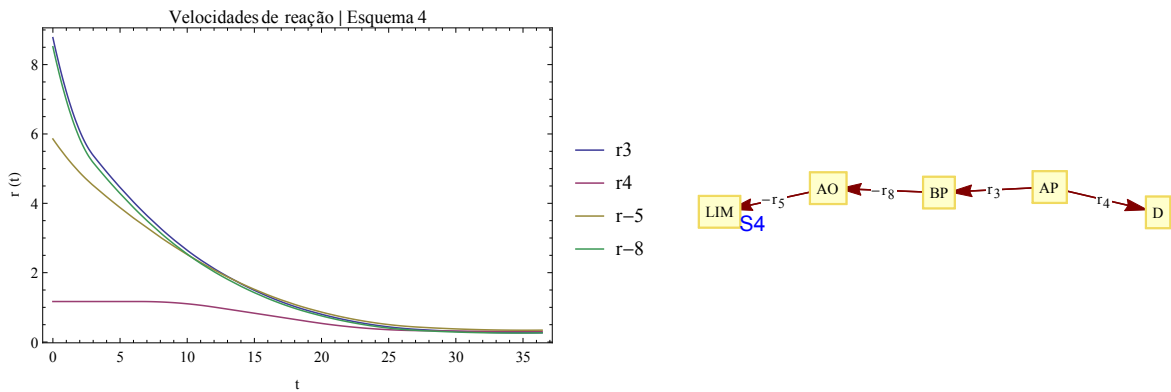
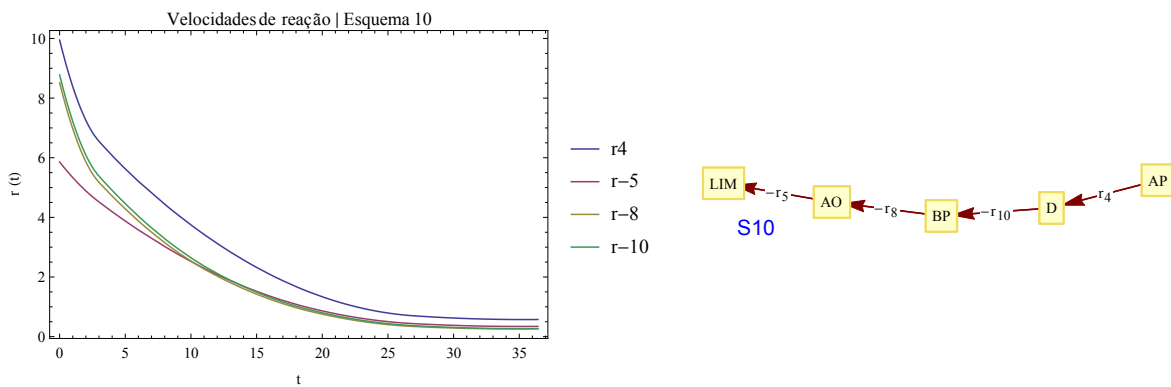
(a) S3: $\text{tr}n_1 = 0$ (b) S4: $\text{tr}n_2 = 0$ (c) S10: $\text{tr}n_3 = 0$

Figura 6.2 Exemplificação de 3 esquemas reacionais plausíveis, com ilustração dos perfis das velocidades de reação correspondentes — caso de estudo AP.

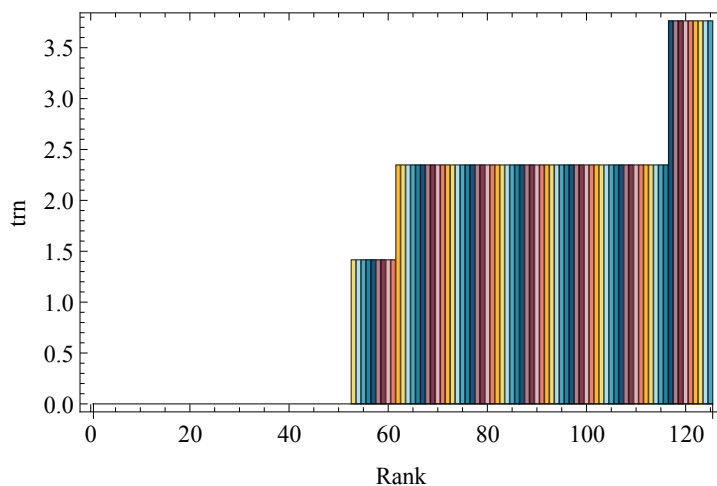


Figura 6.3 Esquemas reacionais ordenados pelo critério de plausibilidade — caso de estudo AP.

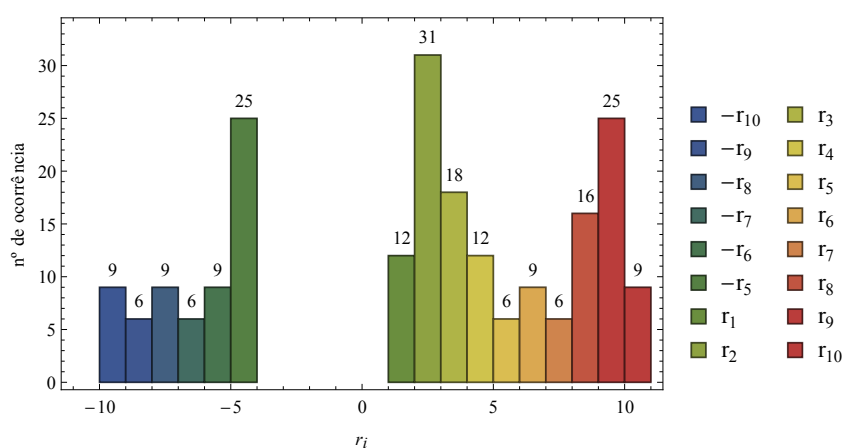


Figura 6.4 Frequência absoluta de cada reação nos 52 esquemas reacionais plausíveis identificados — caso de estudo AP.

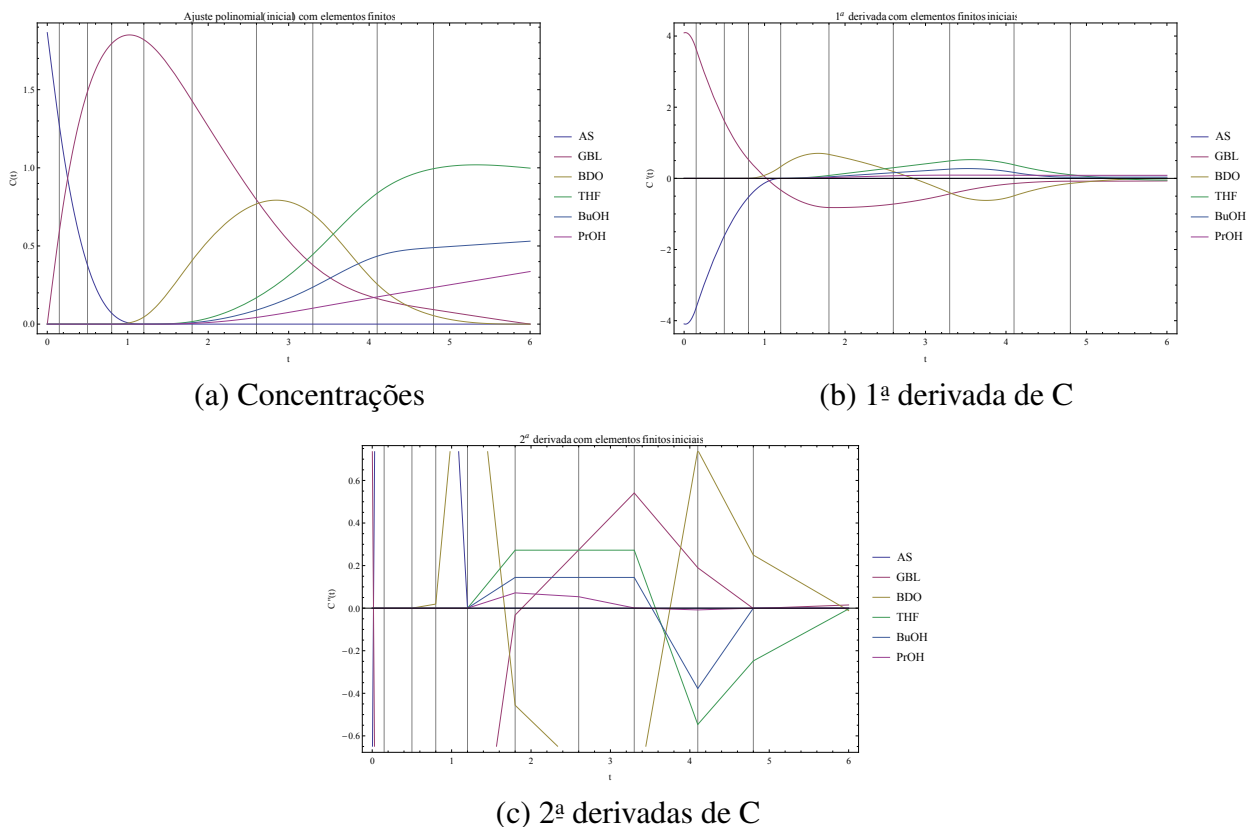


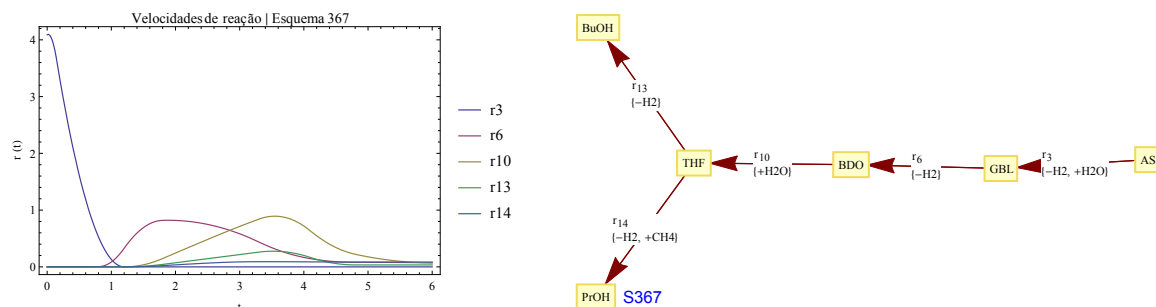
Figura 6.5 Perfis obtidos após otimização dos coeficientes dos polinômios com elementos finitos — caso de estudo AS.

6.4 Aplicação da etapa 4 — caso de estudo AS

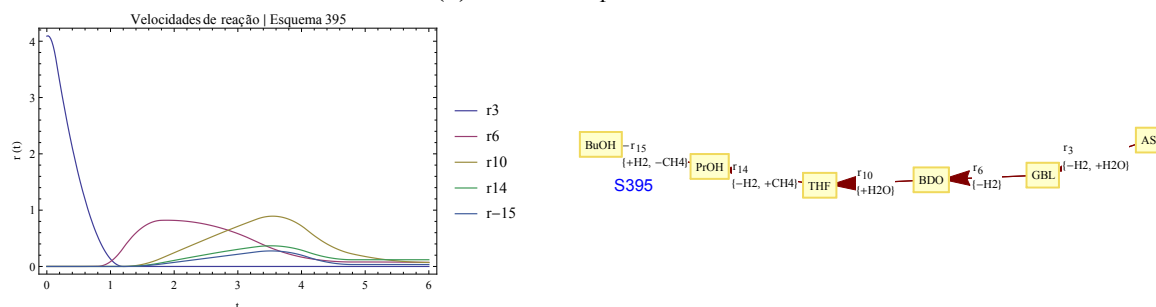
De forma semelhante ao efetuado no caso de estudo anterior, são apresentados na Figura 6.5 os perfis contínuos de concentrações obtidos na etapa anterior, conjuntamente com as respectivas derivadas. Seguindo a mesma metodologia, foram calculadas as quantidades t_{rn} , e ordenados os esquemas reacionais distintos por ordem de plausibilidade. É apresentado na Figura 6.6 um sumário de resultados para os 10 melhores esquemas reacionais identificados para este caso de estudo, contendo o número de geração do esquema reacional, o valor respectivo de t_{rn} , bem como o gráfico dos perfis das respectivas velocidades de reação e a representação na forma de grafo.

Neste sistema foram identificados 28 esquemas reacionais, selecionados através do critério de plausibilidade para uma análise mais rigorosa. A Figura 6.7 apresenta o valor de t_{rn} de todos os 540 esquemas reacionais, ordenados de forma crescente. Através da observação desta Figura foi considerado um valor de corte de 0,033 M. As reações que participam nestes 28 melhores esquemas reacionais estão apresentadas na Tabela 6.2, com a sua respetiva frequência relativa, também apresentada na Figura 6.8 na forma de histograma.

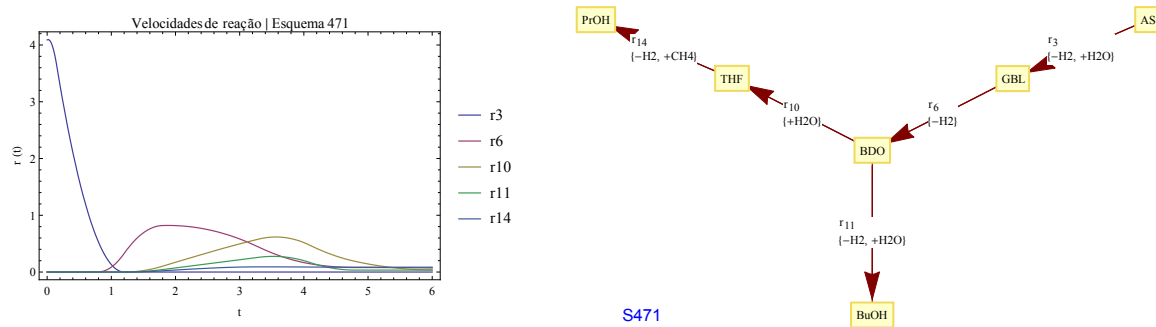
Ao analisar os esquemas mais plausíveis verifica-se que as reações r_3 , r_6 e r_{10} aparecem com



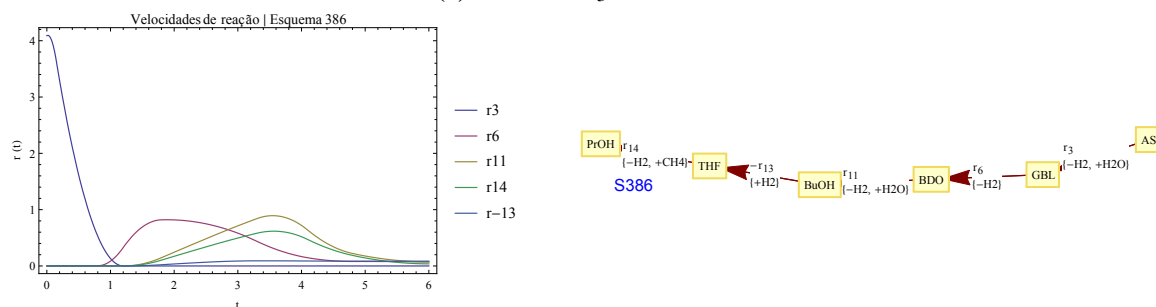
(a) S367: $\text{trn}_1 = 2.03 \times 10^{-13}$



(b) S395: $\text{trn}_2 = 2.03 \times 10^{-13}$

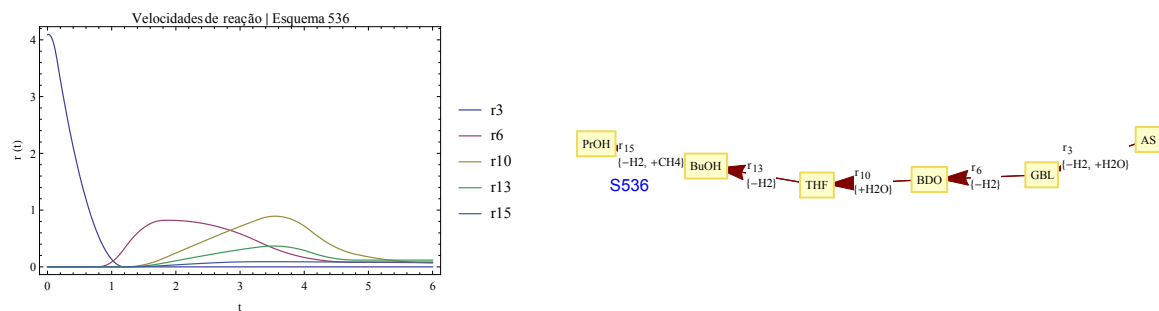


(c) S471: $\text{trn}_3 = 2.03 \times 10^{-13}$

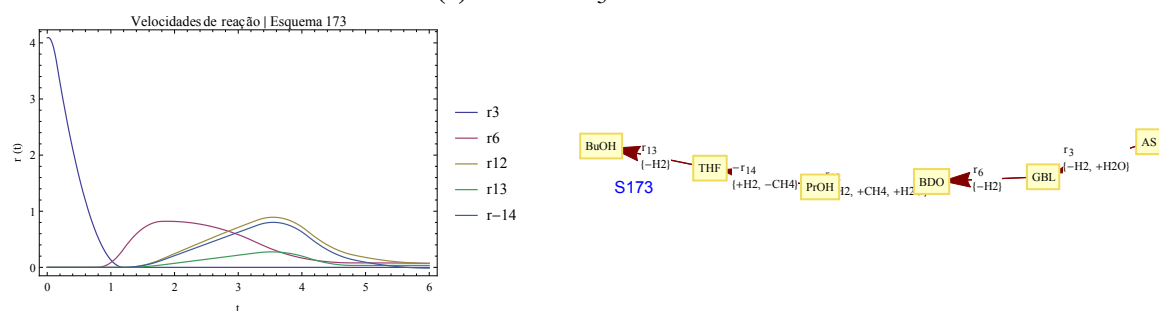


(d) S386: $\text{trn}_4 = 3.05 \times 10^{-13}$

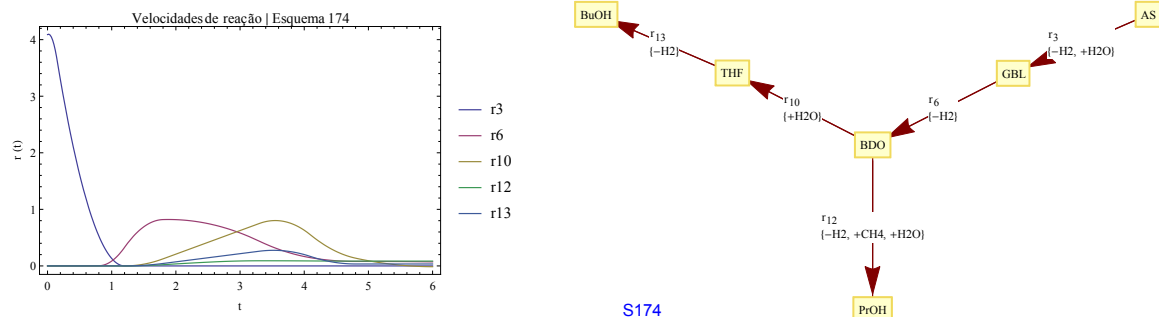
Figura 6.6 Exemplificação de 10 esquemas reacionais plausíveis, com ilustração dos perfis das velocidades de reação correspondentes — (continua).



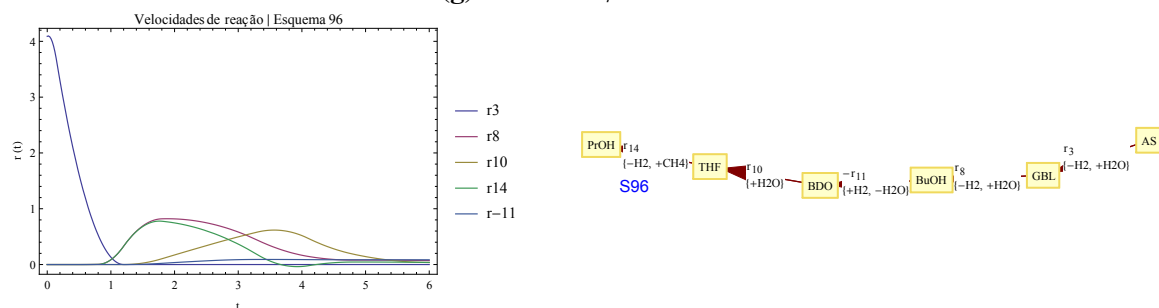
(e) S536: $\text{trn}_5 = 3.05 \times 10^{-13}$



(f) S173: $\text{trn}_6 = 3.28 \times 10^{-3}$

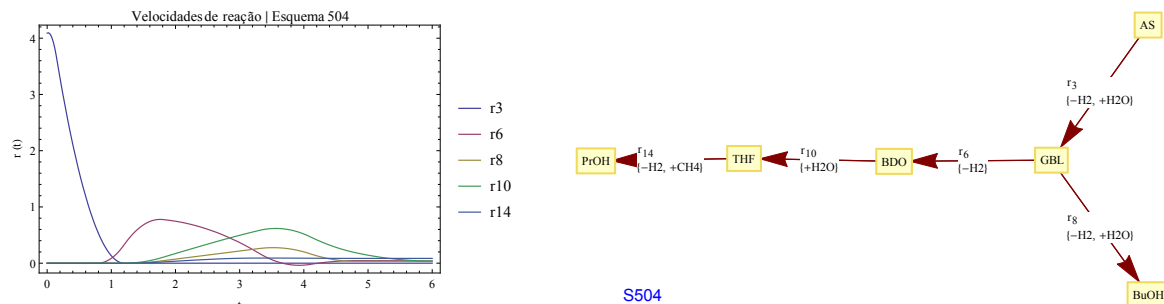


(g) S174: $\text{trn}_7 = 3.28 \times 10^{-3}$

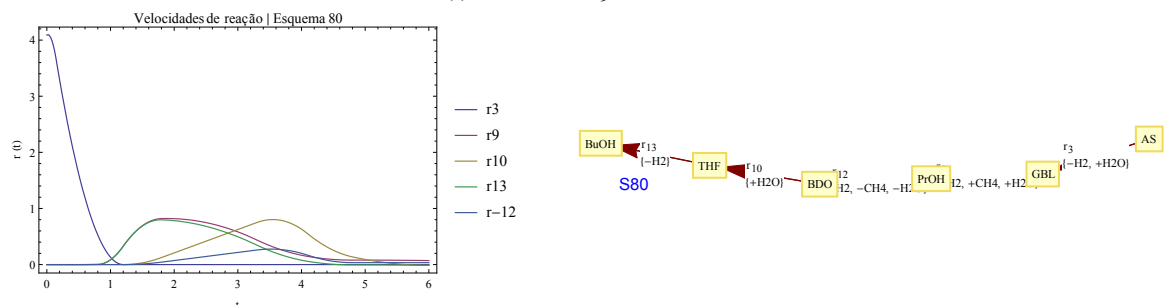


(h) S096: $\text{trn}_8 = 1.27 \times 10^{-2}$

Figura 6.6 Exemplificação de 10 esquemas reacionais plausíveis, com ilustração dos perfis das velocidades de reação correspondentes — (continua).



(i) S504: $\text{tr}_{n_9} = 1.27 \times 10^{-2}$



(j) S080: $\text{tr}_{n_{10}} = 1.31 \times 10^{-2}$

Figura 6.6 Exemplificação de 10 esquemas reacionais plausíveis, com ilustração dos perfis das velocidades de reação correspondentes — caso de estudo AS.

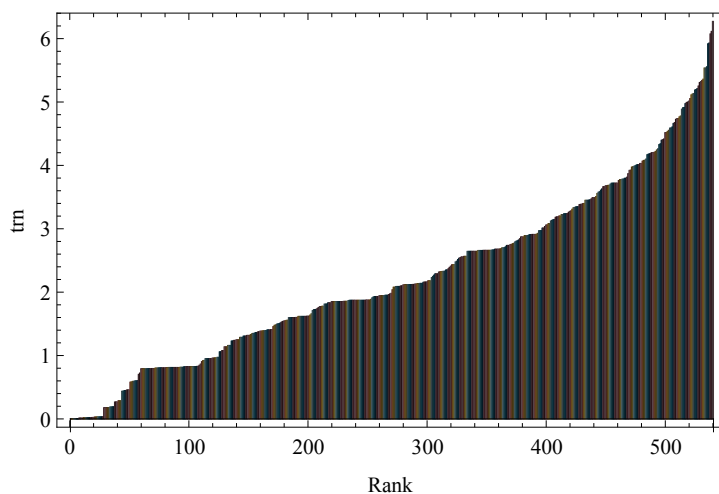


Figura 6.7 Esquemas reacionais ordenados pelo critério de plausibilidade — caso de estudo AS.

Tabela 6.2 Frequência relativa das reações nos 28 esquemas reacionais mais plausíveis — caso de estudo AS.

rx	Freq. Rel. [%]	rx	Freq. Rel. [%]	rx	Freq. Rel. [%]
r_3	100	r_9	21.43	$-r_{13}$	21.43
r_6	78.57	r_8	21.43	r_{15}	14.28
r_{10}	57.14	r_{14}	21.43	$-r_{15}$	14.28
r_{12}	42.86	$-r_{14}$	21.43	$-r_{12}$	10.71
r_{11}	42.86	r_{13}	21.43	$-r_{11}$	10.71

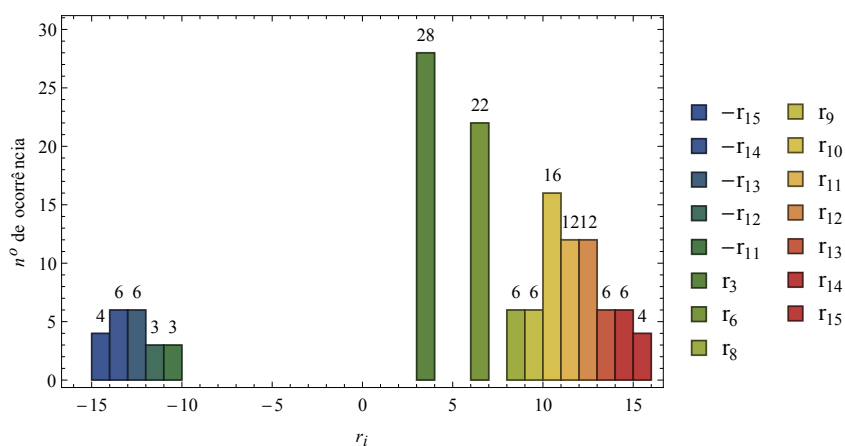


Figura 6.8 Distribuição de frequências das reações nos 28 esquemas reacionais plausíveis — caso de estudo AS.

bastante frequência nos esquemas reacionais mais plausíveis. Uma análise qualitativa aos perfis temporais das concentrações das espécies envolvidas permite confirmar que estas reações devem ser incluídas no esquema reacional final. A Figura 6.9 ilustra a nova estrutura da rede atualizada após a inclusão desta informação.

Neste caso é recomendável a realização de experiências adicionais para elucidação completa do esquema reacional, nomeadamente tendo presente o erro no fecho do balanço de massa total

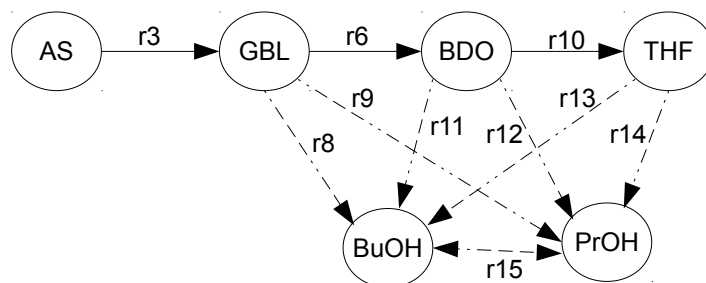


Figura 6.9 Superestrutura correspondente ao esquema reacional do caso de estudo AS, após no final da etapa 4. As reações em aberto são representadas a tracejado.

neste sistema, descrito anteriormente. É recomendável a realização de pelo menos 4 experiências adicionais, começando com os produtos finais até aos intermédios, i.e., usando uma ordem inversa à do esquema reacional. As experiências podem ser iniciadas, por exemplo, com o composto BuOH, para verificar a formação de PrOH e quantificá-la. Em seguida pode ser realizada a experiência com THF, para verificar se é formado BuOH e PrOH, e se esse PrOH formado provém também do THF ou não. A experiência proposta em seguida seria tentar hidrogenar o BDO; consoante os resultados obtidos, e comparando estes resultados com as experiências anteriores, será possível obter conclusões relativas à procedência dos componentes terminais. Finalmente poderá ser sugerida uma reação de hidrogenação isolada de GBL, para confirmar que este composto apenas origina BDO.

Uma análise detalhada do esquema reacional proposto por [Deshpande et al. \(2002\)](#) é feita no Apêndice I, como exemplo de ilustração da metodologia de invalidação de esquemas reacionais desenvolvida.

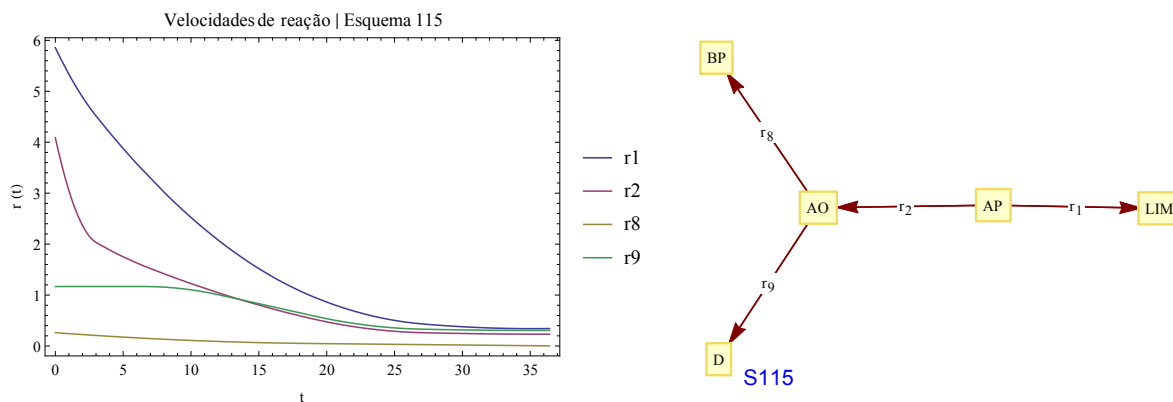
Capítulo 7

Determinação das leis cinéticas e seus parâmetros

Após a identificação dos esquemas reacionais plausíveis, e da sua redução a um conjunto limitado de alternativas, o último passo numa metodologia de desenvolvimento de modelos cinéticos consiste na identificação dos modelos adequados para a descrição das reações individuais consideradas, e na quantificação numérica dos parâmetros correspondentes. Uma vez que os esquemas reacionais propostos foram obtidos de uma forma sistemática, é expectável que nesta tarefa final possam ser utilizados modelos com uma estrutura físico-química familiar. Para além da correlação entre variáveis, os modelos propostos deverão ainda obedecer aos critérios habituais de casualidade e da lei de ação de massas, na sua forma de não-equilíbrio.

Adicionalmente à nova informação produzida, esta etapa deve também ajudar a diminuir o número de esquemas reacionais que continuam a ser plausíveis com os dados experimentais disponíveis, essencialmente reduzindo no final o número de candidatos a um único esquema que possa ser considerado definitivo. Para este fim, é também equacionável a necessidade de obtenção de ensaios experimentais adicionais, que permitam discriminar entre as estruturas de modelos restantes. Neste sentido, o planeamento de novas experiências com vista à *discriminação ótima de modelos* (Seber & Wild, 2003) é uma das técnicas que podem ser usadas para reduzir progressivamente o número de candidatos. De forma semelhante, a introdução de *perturbações escolhidas* durante os ensaios experimentais realizados é uma outra forma de avaliar a estrutura do sistema em causa, tendo sido utilizada anteriormente para elucidar o tipo de conectividade e a proximidade da ligação de espécies em redes reacionais (Vance et al., 2002). Finalmente, para a determinação de correlações entre as velocidades líquidas de reação identificadas e as concentrações das diversas espécies, podem ser utilizadas as ferramentas habituais da *análise exploratória* de dados (Tukey, 1977).

Uma vez que a necessidade de aplicação destas técnicas (ou outras semelhantes) é, em geral, variável de caso para caso, os exemplos considerados anteriormente serão tratados com abordagens diferentes neste Capítulo.



S115: $irn_{46} = 0$

Figura 7.1 Esquema reacional S115, e respetivos perfis de velocidades de reação — caso de estudo AP.

7.1 Caso de estudo AP

Neste exemplo, o número de esquemas reacionais candidatos considerados plausíveis na etapa anterior era significativo (52). Desta forma, foram examinados os dados experimentais disponíveis, com vista a reduzir este número de candidatos, e analisado também o esquema reacional originalmente proposto na literatura (Figura 2.10). Este esquema reacional (S115) tinha sido incluído no grupo dos esquemas reacionais plausíveis, com $irn_{46} = 0$. Uma vez que a reação reversível proposta originalmente está deslocada no sentido direto (r_9), o esquema reacional correspondente está representado na Figura 7.1, juntamente com os perfis das velocidades de reação obtidos.

Para este esquema reacional foi construído um gráfico paramétrico das velocidades de reação em função da concentração do reagente respetivo, sendo representados na Figura 7.2 os perfis correspondentes às reações r_8 e r_9 . No caso da reação r_9 está-se na presença de uma velocidade de reação líquida (reação direta menos reação inversa), e consequentemente a velocidade de reação deveria ser relacionada simultaneamente com as concentrações dos compostos AO e D; deste modo, não é possível concluir sobre a forma da curva obtida. No entanto, para o caso da reação r_8 , deveria ter sido encontrada uma melhor correlação entre o valor desta velocidade de reação e a concentração do reagente correspondente, sobretudo considerando o baixo erro na verificação do balanço mássico global, e a boa aproximação contínua dos perfis de concentração verificados. Contudo, o comportamento registado nesta Figura aparenta não ser coerente, dado que para algumas gamas de concentração são obtidos dois valores da velocidade de reação bastante distintos, e a velocidade de reação decresce com o aumento da concentração de reagente, durante a maior parte da curva. Pode assim concluir-se que, ao contrário do proposto pelos autores, este esquema reacional não permite descrever bem os dados experimentais obtidos, devendo ser investigados outros esquemas reacionais alternativos.

Esta discrepância torna-se mais evidente ao analisarmos os instantes iniciais da experiência,

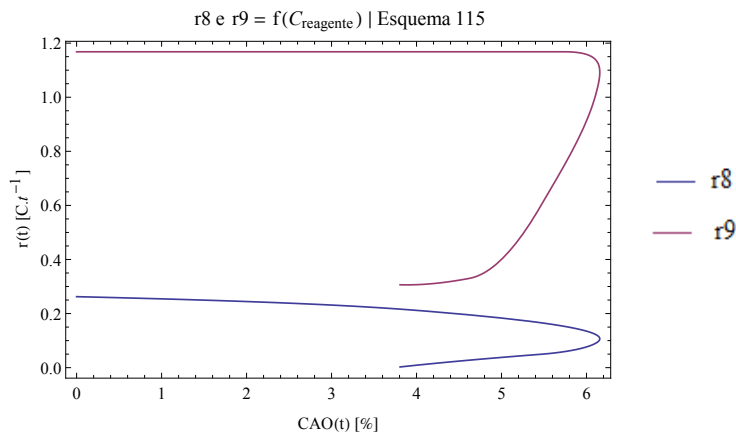
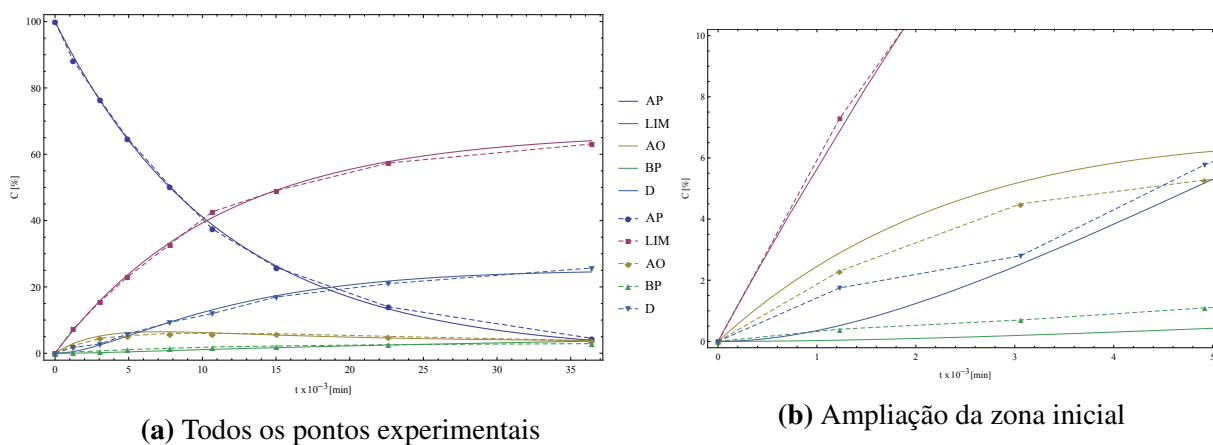


Figura 7.2 Velocidades de reação r_8 e r_9 no esquema reacional S115 — caso de estudo AP.



(a) Todos os pontos experimentais

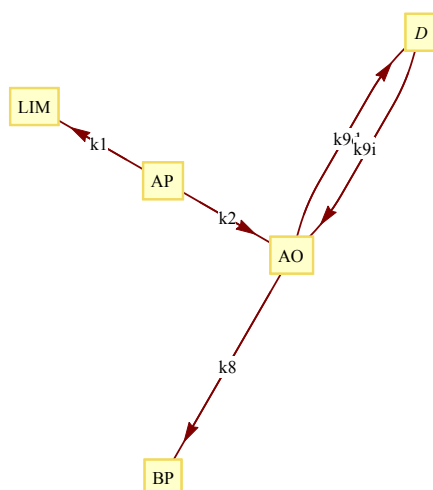
(b) Ampliação da zona inicial

Figura 7.3 Comparação dos dados experimentais aos perfis ajustados na literatura (Biegler & Tjoa, 1991).

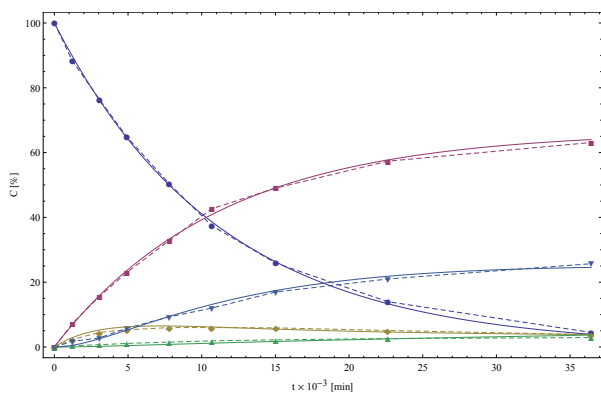
considerando o ajuste realizado por Biegler & Tjoa (1991). Estes autores aplicaram um procedimento de regressão aos dados experimentais originais, assumindo o esquema reacional proposto na Figura 2.10, e considerando todas as reações como sendo de 1ª ordem.

A Figura 7.3 representa os perfis obtidos, usando os parâmetros cinéticos obtidos por estes autores. Nesta Figura é visível que os perfis obtidos não descrevem de forma próxima alguns aspectos qualitativos importantes dos dados, nomeadamente a derivada inicial nula de D, bem como o perfil respeitante ao composto BP. Os dados nesta fase inicial parecem indicar que o composto AP origina todos os restantes compostos desde o instante inicial, o que indica que o esquema reacional proposto poderá não ser o mais indicado para explicar estes dados.

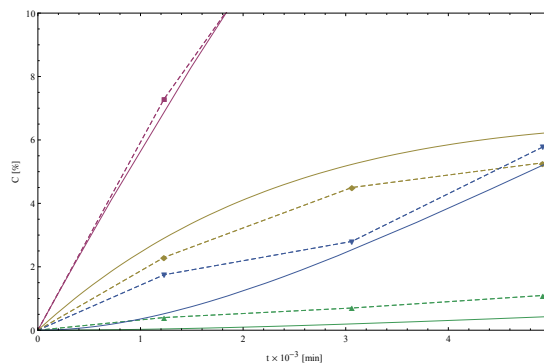
Para confirmar adicionalmente esta observação e eliminar qualquer dúvida em relação aos dados utilizados, foram reproduzidos os resultados de Biegler & Tjoa (1991), usando uma metodologia integral de regressão. A implementação numérica recorreu ao sistema Mathematica, tendo sido testados vários solvers disponíveis na função NMinimize. Os melhores resultados foram obtidos com o algoritmo RandomSearch, convergindo a função objetivo para o valor de 20.04,



(a) Grafo do esquema reacional original



(b) Todos os pontos experimentais

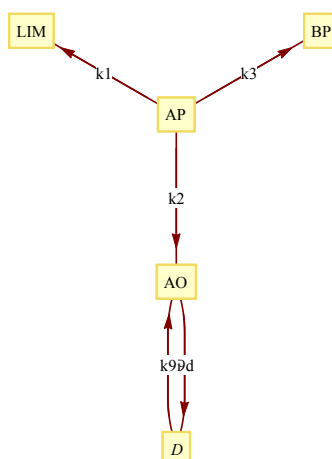


(c) Ampliação da zona inicial

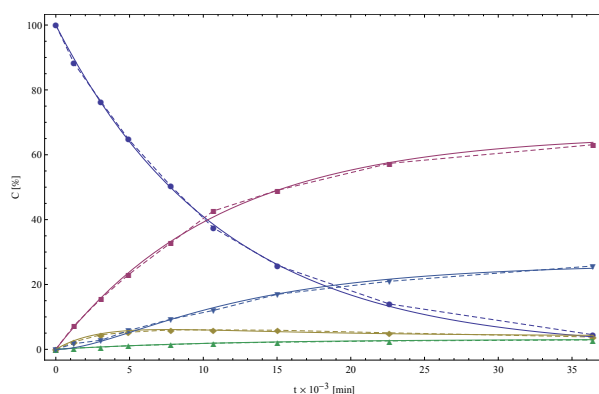
Figura 7.4 Ajuste do modelo cinético de 1ª ordem com o esquema reacional proposto na literatura.

com os seguintes parâmetros cinéticos: $k_1 = 0.059$, $k_2 = 0.03$, $k_8 = 0.021$, $k_{9d} = 0.274$, $k_{9i} = 0.04$. Estes valores são praticamente idênticos aos determinados por estes autores, sendo os gráficos obtidos virtualmente indistinguíveis dos anteriores (Figura 7.4). A função objetivo utilizada corresponde à minimização do quadrado dos resíduos das concentrações para todas as espécies, em todos os pontos experimentais disponíveis.

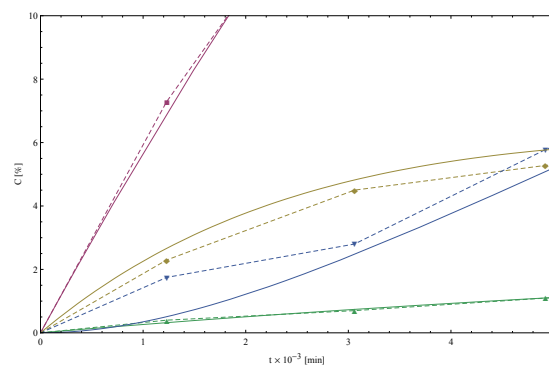
Uma vez identificado que os produtos são todos originados desde o início da reação, propôs-se inicialmente um esquema reacional modificado, neste caso com índice de redundância nulo (Figura 7.5). O ajuste dos parâmetros cinéticos, considerando novamente um modelo de 1ª ordem para todas as reações, foi repetido, usando a mesma metodologia de regressão, sendo os respectivos resultados apresentados nesta Figura. Comparativamente com o modelo anterior, esta proposta apresenta melhores resultados: a função objetivo toma agora o valor de 14.06, com os parâmetros cinéticos $k_1 = 0.059$, $k_2 = 0.027$, $k_3 = 0.003$, $k_{9d} = 0.293$, $k_{9i} = 0.046$. Nesta Figura é possível observar que o ajuste ainda não é perfeito, tendo contudo melhorado face ao



(a) Grafo do esquema reacional alternativo



(b) Todos os pontos experimentais

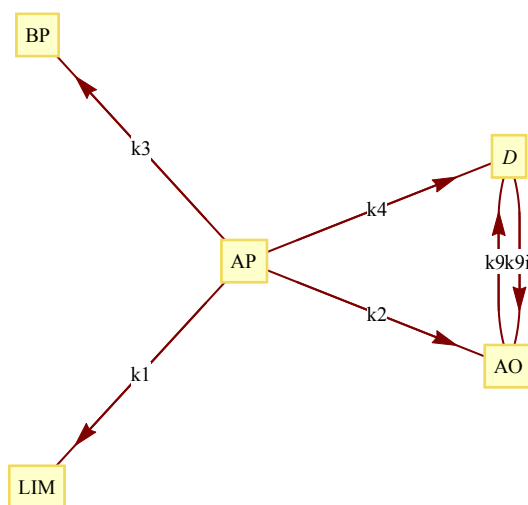


(c) Ampliação da zona inicial

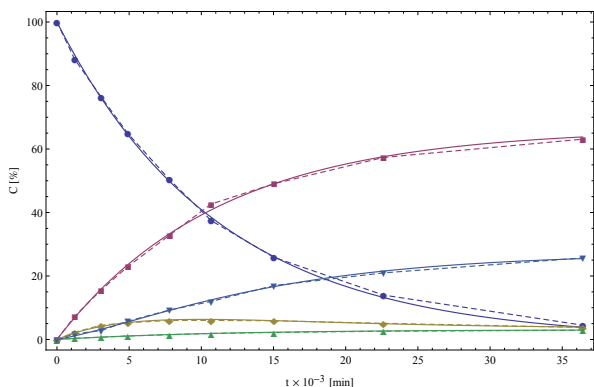
Figura 7.5 Esquema reacional alternativo ($IR = 0$), e perfis de concentração correspondentes.

caso anterior. Verifica-se também que o ajuste poderá ainda ser aperfeiçoado caso a espécie D possa ser produzida desde o instante inicial, ou seja a partir de AP. Assim, é proposto como alternativa um esquema reacional mais complexo, neste caso com $IR = 1$, a partir desta última configuração. A Figura 7.6 apresenta o esquema reacional correspondente na forma de grafo, bem como os perfis de concentrações correspondentes.

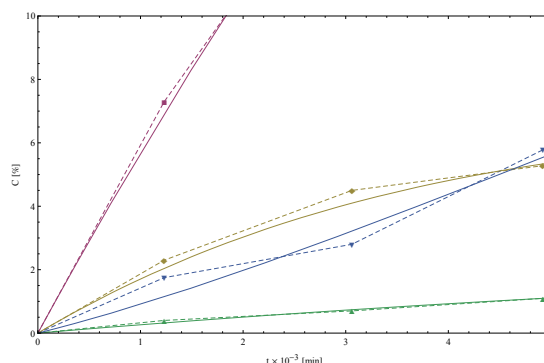
O valor da função objetivo é neste caso de 10.93, sendo os parâmetros cinéticos correspondentes $k_1 = 0.059$, $k_2 = 0.019$, $k_3 = 0.003$, $k_4 = 0.008$, $k_{9d} = 0.161$ e $k_{9i} = 0.02$. Conclui-se, desta forma, que este é um esquema reacional que permite interpretar muito bem os dados experimentais disponíveis, em todas as suas características qualitativas e quantitativas. No entanto, a sua proposta como esquema definitivo carece ainda da realização de ensaios experimentais comprovativos, fora do âmbito deste trabalho. Assim, a principal conclusão da análise completa deste caso de estudo é que parecem existir vários outros esquemas reacionais possíveis, que interpretam melhor os dados experimentais disponibilizados do que o esquema reacional proposto inicialmente. Este facto justifica a realização de estudos experimentais adicionais para



(a) Grafo do Esquema Reacional proposto IR = 1



(b) Todos os pontos experimentais



(c) Ampliação da zona inicial

Figura 7.6 Esquema alternativo com IR = 1, e perfis correspondentes.

discriminar as diferentes alternativas possíveis, e identificar um esquema reacional definitivo.

7.2 Caso de estudo AS

A análise completa deste exemplo é comparativamente bastante mais limitada, pela presença de erros significativos no fecho do balanço de massa total ao sistema, identificados anteriormente. Devido a este facto, a incerteza na determinação dos perfis de concentração é bastante superior ao do exemplo anterior, sendo consequentemente muito difícil a proposta de um esquema reacional completo para este caso. Devido a este facto, será apenas analisada nesta Secção uma determinação parcial do modelo cinético correspondente.

Na Secção 6.4, foram caracterizadas as reações que integram necessariamente o esquema rea-

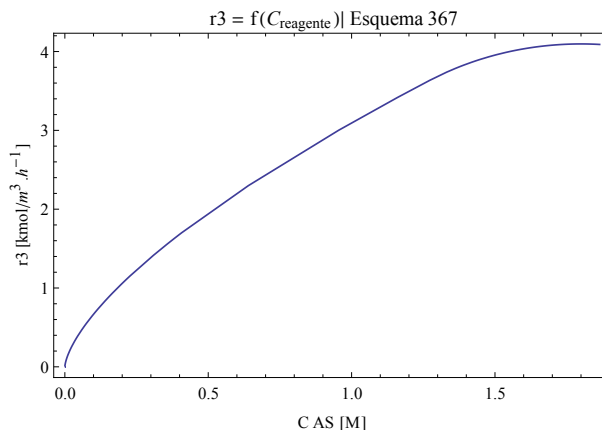
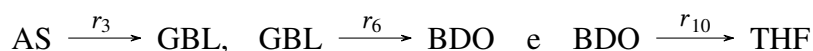


Figura 7.7 Velocidade de reação r_3 em função da concentração de AS.

cional definitivo:

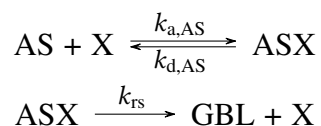


No entanto, tendo presente a superestrutura dos esquemas reacionais possíveis para este sistema (Figura 6.9), a determinação da velocidade r_{10} é dependente do esquema reacional considerado, uma vez que o reagente BDO pode participar simultaneamente como reagente noutras reações paralelas, dependentes do esquema particular considerado. Consequentemente, neste caso de estudo serão apenas obtidos modelos cinéticos para as duas primeiras reações.

7.2.1 Ajuste de parâmetros da velocidade de reação r_3

Usando as aproximações contínuas dos perfis de concentração, a Figura 7.7 ilustra a variação desta velocidade de reação em função da concentração de reagente. O comportamento apresentado indicia uma velocidade de reação aproximadamente linear na zona intermédia de concentrações, que tende rapidamente para um valor constante à medida que a concentração do reagente aumenta. Este comportamento é compatível com uma cinética de *Langmuir-Hinshelwood* essencialmente irreversível, tendo presente tratar-se de um sistema heterogéneo, com a presença de catalisador sólido. Como alternativa, foi também estudada a aproximação destes dados a uma cinética de 1^a ordem, para efeito de comparação.

Cinética de *Langmuir-Hinshelwood* Na sua forma mais simples, este modelo pressupõe a adsorção do reagente na superfície do catalisador, correspondendo este ao passo limitante da reação:



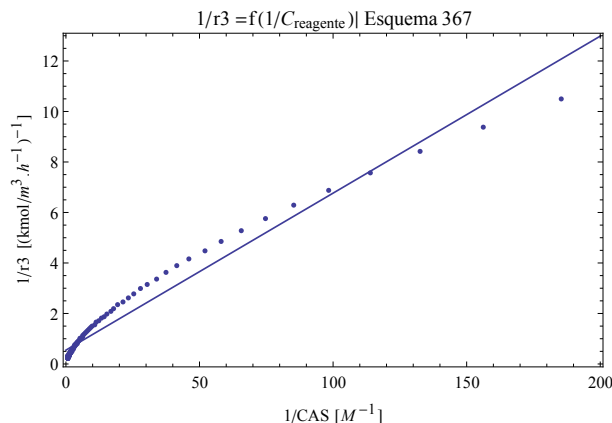


Figura 7.8 Ajuste do modelo cinético para r_3 (curva contínua), e dados experimentais considerados — caso de estudo AS.

Nesta equação as constantes são relativas à adsorção (k_a) e dessorção (k_d) química do reagente AS, e X representa os sítios ativos do catalisador. O modelo cinético global correspondente pode ser escrito como:

$$r_3 = k_{rs} \frac{K_{AS} C_{AS}}{(1 + K_{AS} C_{AS})} \quad (7.1)$$

Uma vez que os valores de r_3 já foram determinados anteriormente, por aplicação do método diferencial, os dois parâmetros deste modelo (k_{rs} e K_{AS}) podem ser determinados por regressão linear, transformando a equação anterior na forma

$$\frac{1}{r_3} = A \frac{1}{C_{AS}} + B \quad (7.2)$$

onde:

$$A = \frac{1}{k_{rs} K_{AS}} \quad \text{e} \quad B = \frac{1}{k_{rs}}$$

A Figura 7.8 mostra os dados experimentais transformados nesta forma, e o ajuste efetuado. Neste caso foram obtidos os parâmetros cinéticos $k_{rs} = 1,83 \text{ M h}^{-1}$ e $K_{AS} = 8,81 \text{ M}^{-1}$, usando uma função objetivo correspondente aos resíduos quadrados do modelo (7.2). O valor residual da função objetivo foi de 15.97, nas unidades consideradas.

A Figura 7.9 compara as velocidades de reação experimental e produzida pelo modelo anterior. Como é visível através destas últimas Figuras, o ajuste conseguido pode apenas ser considerado razoável, devendo ser investigadas outras formas de modelos cinéticos catalíticos mais complexos que a equação (7.1). Esta questão não foi contudo analisada neste relatório, tendo presente uma vez mais a incerteza nos dados experimentais de base.

Cinética de primeira ordem Neste caso, a velocidade de reação em função da concentração de reagente AS foi aproximada a uma reta, conforme representado na Figura 7.10. Através da regressão linear entre os dados de r_3 e a concentração de AS, considerando um modelo li-

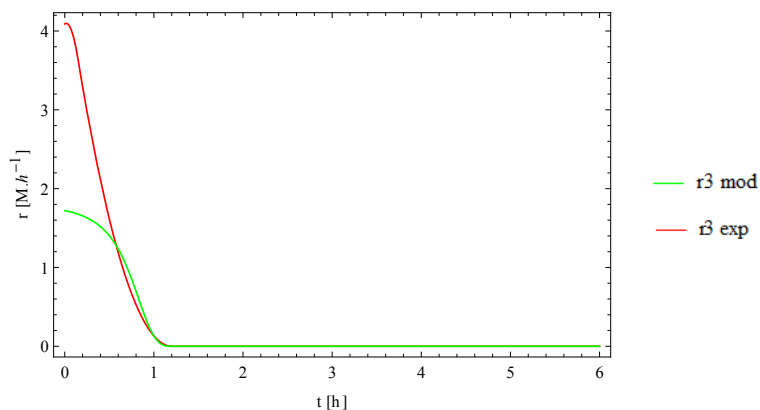


Figura 7.9 Comparação entre o modelo e os dados experimentais para r_3 — cinética de adsorção química.

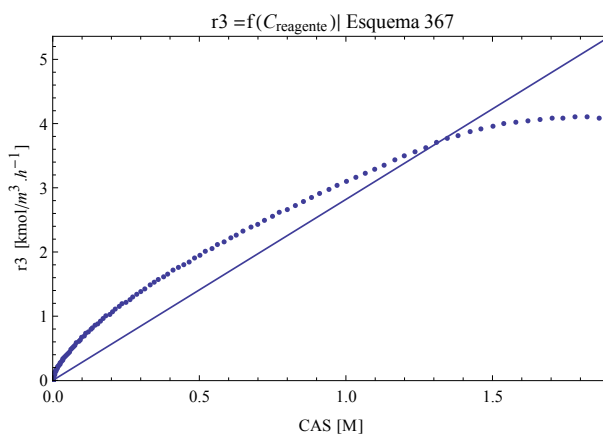


Figura 7.10 Aproximação linear da velocidade de reação r_3 .

near $r_3 = k_3 C_{AS}$, obteve-se $k_3 = 2,82 \text{ h}^{-1}$. A estimativa do erro quadrático total da regressão foi neste caso de $19,72 \text{ M}^2 \text{ h}^{-2}$. A Figura 7.11 compara a velocidade de reação experimental com a prevista pelo modelo linear. Neste caso verifica-se que, apesar da reação ocorrer num meio catalítico, a cinética de 1ª ordem apresenta resultados de qualidade semelhantes ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood considerado anteriormente.

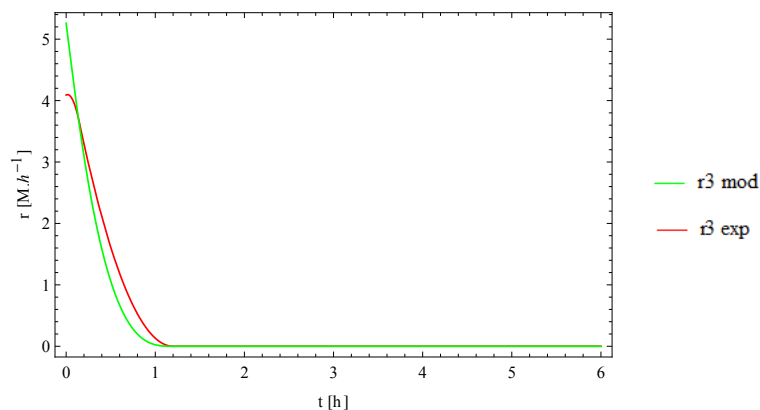


Figura 7.11 Comparação entre o modelo e os dados experimentais para r_3 — cinética de 1ª ordem.

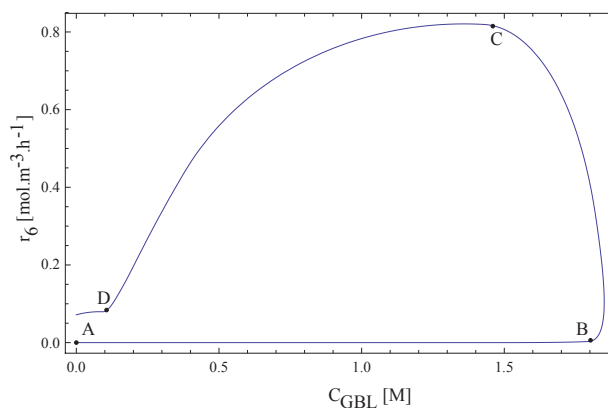


Figura 7.12 Representação de r_6 em função da concentração de GBL.

7.2.2 Ajuste dos parâmetros cinéticos da velocidade de reação r_6

A velocidade da reação r_6 ($\text{GBL} \rightarrow \text{BDO}$) está representada em função da concentração da espécie reagente na Figura 7.12. O comportamento observado, aparentemente complexo, foi interpretado da seguinte forma:

- Entre os pontos A e B, a velocidade desta reação é nula. Este segmento da curva representa o intervalo inicial em que o AS está a ser consumido, correspondendo o ponto B ao momento em que a concentração do AS atinge um valor muito baixo (quase nulo). Desta forma, enquanto existe uma concentração razoável de AS neste sistema, esta reação não ocorre. Uma explicação possível é que a adsorção de AS é muito mais forte do que a de GBL, inibindo a presença deste composto no sistema a reação r_6 .
- Entre os pontos B e C, a velocidade de reação atinge gradualmente o seu valor máximo, devido ao desaparecimento de AS do sistema e consequente formação da espécie GBL.
- Entre os pontos C e D, a cinética desta reação segue um comportamento do tipo Langmuir-Hinshelwood.

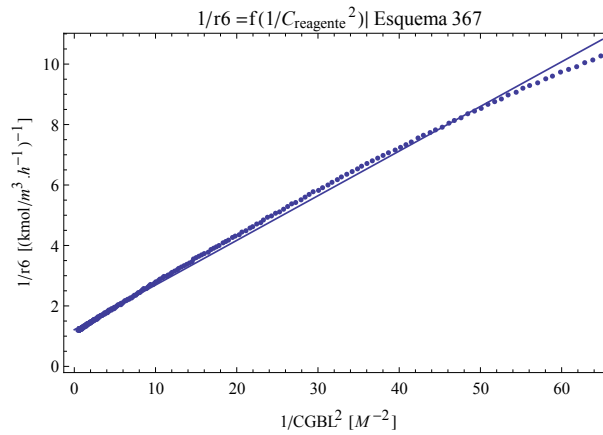
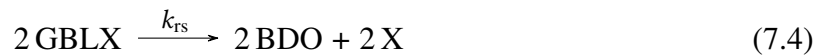


Figura 7.13 Comparação entre os valores experimentais (pontos discretos) e as previsões do modelo para r_6 (curva a cheio).

Para o ajuste da velocidade de reação r_6 no segmento C-D da curva anterior (para tempos de reação entre 1.85 e 4.43 horas), foi considerada uma cinética de *Langmuir-Hinshelwood* envolvendo dois sítios ativos para a espécie GBL:



Neste caso novamente a reação de superfície (7.4) é o passo limitante (mais lento) deste mecanismo. Neste caso a velocidade global de reação r_6 tem a forma:

$$r_6 = k_{\text{rs}} \frac{K_{\text{GBL}} C_{\text{GBL}}^2}{(1 + K_{\text{GBL}} C_{\text{GBL}}^2)} \quad (7.5)$$

Os dois parâmetros do modelo k_{rs} e K_{GBL} podem ser determinados por regressão linear, minimizando o erro entre os inversos das velocidades de reação

$$\frac{1}{r_6} = A \frac{1}{C_{\text{GBL}}^2} + B$$

com

$$A = \frac{1}{k_{\text{rs}} K_{\text{GBL}}} \quad \text{e} \quad B = \frac{1}{k_{\text{rs}}}$$

A Figura 7.13 mostra o inverso da velocidade de reação experimental em comparação com este modelo, no período de tempo onde o modelo é considerado válido. O somatório dos erros quadráticos assumiu neste caso o valor de 3,92 unidades, e os parâmetros calculados foram $k_{\text{rs}} = 0,82 \text{ M h}^{-1}$ e $K_{\text{GBL}} = 8,21 \text{ M}^{-2}$. A Figura 7.14 compara as velocidades de reação experimental e prevista pelo modelo, sendo visível uma boa concordância de valores no intervalo de tempo considerado, entre as 1.85 e as 4.43 horas.

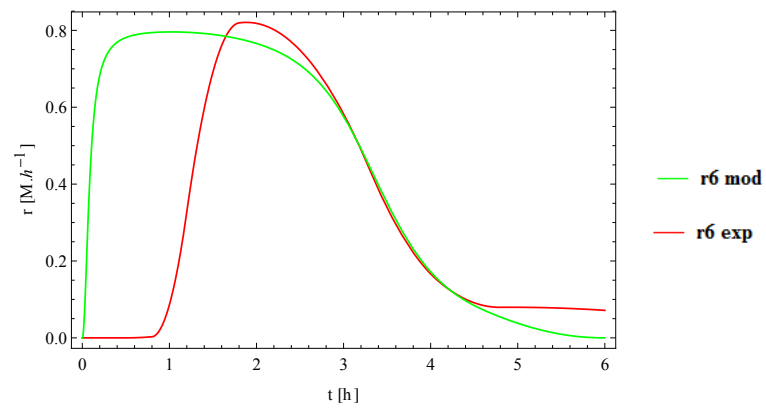


Figura 7.14 Valores experimentais e previstos pelo modelo para r_6 , considerando uma cinética de adsorção química.

Capítulo 8

Conclusões e perspectivas futuras

A metodologia desenvolvida neste trabalho constitui uma abordagem sistemática para determinação de modelos cinéticos. Esta abordagem é de complexidade incremental, procurando explicar os dados experimentais a partir de modelos mais simples, e adicionando progressivamente mais detalhes aos modelos considerados, à medida do necessário para compatibilizar todos os dados às previsões efetuadas.

As etapas consideradas nesta abordagem consideram, por ordem sequencial:

- A enumeração de todas as reações possíveis, considerando critérios estequiométricos.
- A enumeração dos esquemas reacionais viáveis; neste trabalho foram apenas considerados esquemas reacionais lineares, e com índice de redundância nulo.
- A aproximação dos dados experimentais por perfis contínuos, através da técnica de colocação ortogonal.
- A seleção de esquemas reacionais plausíveis, com base nos perfis de velocidades de reação correspondentes.
- A determinação das leis cinéticas e dos parâmetros correspondentes.

Esta abordagem permite sistematizar a obtenção de modelos cinéticos com maior confiança nos resultados, e com todas as vantagens associadas à redução de custos e de esforço face à metodologia tradicional.

Pretende-se, em trabalhos futuros, completar a especificação desta metodologia, por forma a ser possível manipular esquemas reacionais mais complexos (com $IR > 0$), bem como considerar esquemas reacionais não-lineares. Para este efeito, poderá ser considerada a representação dos esquemas reacionais não-lineares através de grafos bipartidos descritos no Capítulo 2. São também necessárias alterações na formulação matemática das etapas iniciais para tratar esquemas reacionais não-lineares. Nomeadamente na Etapa 1, para a geração de reações complexas, é necessário permitir o uso de um maior número de moléculas envolvidas nas reações. Na Etapa 2

de geração de esquemas reacionais não-lineares, é necessário a adaptação da formulação *super-source / supersink* à presença de nodos referentes aos eventos reacionais.

Para analisar esquemas reacionais com $IR > 0$ (lineares ou não), é em geral necessário dispor de mais do que uma experiência laboratorial, por forma a ser possível continuar a usar o método diferencial. A análise mais detalhada do número e tipo de ensaios necessários neste caso necessita também ser efetuada.

Relativamente aos caso de estudo considerados, e para o sistema AP, verificou-se que neste caso o critério de plausibilidade de seleção de esquemas reacionais da Etapa 4 não foi por si só, suficiente para reduzir consideravelmente o número de esquemas reacionais candidatos. No entanto, através de uma análise qualitativa dos dados experimentais disponíveis foi possível propor um esquema reacional linear com $IR = 1$ com melhor capacidade interpretativa dos dados experimentais disponibilizados.

No caso de estudo AS, a principal limitação encontrada foi referente à qualidade dos dados experimentais de base, que limitaram a proposta de um esquema reacional completo para este sistema. Neste exemplo foram determinadas as leis cinéticas de apenas dois passos reacionais, tendo sido propostas outras experiências laboratoriais que permitirão esclarecer melhor o esquema reacional de base, eventualmente validando a proposta apresentada pelos autores.

Bibliografia

- B. Albertson, *Traveling Salesman Problem*, <<http://www.planet-source-code.com/vb/scripts/ShowCode.asp?txtCodeId=65849&lngWId=1>> (2006).
- L.T. Biegler, *Nonlinear Programming: Concepts Algorithms and Application to Chemical Process*, Society for Industrial & Applied (SIAM), Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A. (2010).
- L.T. Biegler, I.B. Tjoa, “Simultaneous Solution and Optimization Strategies for Parameter Estimation of Differential-Algebraic Equation Systems”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, pp. 376–385 (1991).
- C.D. Boor, *A Practical Guide to Splines (Revised Edition)*, Springer, New York, U.S.A (2001).
- G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.F. Mac Gregor, J. Erjavec, “Some problems Associated with Analysis of Multiresponse Data”, *Technometrics*, **15**(1), pp. 33–51 (1973).
- D-S. Chen, R.G. Batson, Y. Dang, *Applied Integer Programming: Modeling and Solution*, John Wiley & Sons, New Jersey, U.S.A. (2010).
- G.M. Côme, “The use of computers in the analysis and simulation of complex reactions”, em C.H. Bamford, C.F.H. Tipper (Eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 24 — Modern Methods in Kinetics*, pp. 249–325, Elsevier, Amsterdam (1983).
- S.D. Conte, C.D. Boor, *Elementary Numerical Analysis: An Algorithmic Approach*, McGraw-Hill, 3^a Ed., New York, U.S.A. (1981).
- R.M. Deshpande, V.V. Buwa, C.V. Rode, R.V. Chaudhari, P.L. Mills, “Tailoring of Activity and Selectivity Using Bimetalic Catalyst in Hydrogenation of Succinic Acid”, *Catalysis Comm.*, **3**, pp. 269–274 (2002).
- B.P. Duarte, M.J. Moura, F.J.M. Neves, N.M.C. Oliveira, “A mathematical programming framework for optimal model selection/validation of process data”, *Computer Aided Chemical Engineering* **25**, pp. 343–348.
- P. Englezos, N. Kalogerakis, *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*, Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A. (2001).
- L.T. Fan, Y-C. Lin, B. Bertok, F. Friedler, “Exhaustive Identification of Feasible Pathways of the Reaction Catalyzed by a Catalyst with Multiactive Sites via a Highly Effective Graph-Theoretic Algorithm: Application to Ethylene Hydrogenation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, pp. 2548–2552 (2012).

- B.A. Finlayson, *Orthogonal Collocation in Chemical Reaction Engineering*, Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A. (1975).
- I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, “Enumeration and discrimination of mechanisms in heterogeneous catalysis based on response reactions and unity bond index-quadratic exponential potential (UBI-QEP) method”, *Surface Science*, **430**, pp. 1–17 (1999).
- R.E. Fuguitt, “Kinetics of Liquid Phase Thermal Isomerization of Alpha-Pinene”, *Ph.D. Thesis*, University of Florida, Florida, U.S.A. (1943).
- R.E. Fuguitt, J.E. Hawkins, “The Liquid Phase Thermal Isomerization of α -Pinene”, *Journal American Chemical Society*, **67**, pp. 242 (1945).
- R.E. Fuguitt, J.E. Hawkins, “Rate of Thermal Isomerization of α -Pinene in the Liquid Phase”, *Journal American Chemical Society*, **69**(2), pp. 319–322 (1947).
- G.H. Givens, J.A. Hoeting, *Computational Statistics*, John Wiley & Sons, New Jersey, U.S.A. (2005).
- J.L. Gross, J. Yellen, *Graph Theory and Its Applications*, 2ª edição, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL (2006).
- J. Happel, P.H. Sellers, “Multiple Reaction Mechanisms in Catalysis”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, pp. 67–76 (1982).
- J. Happel, P.H. Sellers, M. Otarod, “Mechanistic Study of Chemical Reaction Systems”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, pp. 1057–1064 (1990).
- U. G. Hong, H. W. Park, J. Lee, S. Hwang, I. K. Song, “Hydrogenation of succinic acid to γ -butyrolactone (GBL) over ruthenium catalyst supported on surfactant-templated mesoporous carbon”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**, pp. 462–468 (2012).
- U. G. Hong, H. W. Park, J. Lee, S. Hwang, J. Yi, I. K. Song, “Hydrogenation of succinic acid to tetrahydrofuran (THF) over rhenium catalyst supported on H₂SO₄-treated mesoporous carbon”, *Applied Catalysis A: General*, **415-416**, pp. 141–148 (2012).
- U. G. Hong, S. Hwang, J. G. Seo, J. Lee, I. K. Song, “Hydrogenation of succinic acid to γ -butyrolactone (GBL) over palladium catalyst supported on alumina xerogel: Effect of acid density of the catalyst”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17**, pp. 316–320 (2011).
- A. Jenkins, “Elementary reaction”, <<http://goldbook.iupac.org/E02035.html>>, *IUPAC Gold Book*, Fevereiro (2014).
- S. Katare, J.M. Caruthers, W.N. Delgass, V. Venkatasubramanian, “An Intelligent System for Reaction Kinetic Modeling and Catalyst Design”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, pp. 3484–3512 (2004).
- B. Khanh, D. P. Minh, C. Pinel, M. Besson, B. Tapin, F. Epron, C. Especel “Effect of Addition Mode of Re in Bimetallic Pd–Re/TiO₂ Catalysts Upon the Selective Aqueous-Phase Hydrogenation of Succinic Acid to 1,4-Butanediol”, *Top Catal*, **55**, pp. 466–473 (2012).
- D. Kincaid, W. Cheney, *Numerical Analysis: Mathematics of Scientific Computing*, Bro-

- oks/Cole Publishing Company, California, U.S.A. (1991).
- D.-Y. Lee, L.T. Fan, S. Park, S.Y. Lee, S. Shafie, B. Bertók, F. Friedler, “Complementary identification of multiple flux distributions and multiple metabolic pathways”, *Metabolic Engineering*, **7**, pp. 182–200 (2005).
- G.B. Marin, G.S. Yablonsky, *Kinetics of Chemical Reactions: Decoding Complexity*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany (2011).
- W.A. Marvin, S. Rangarajan, P. Daoutidis, “Automated Generation and Optimal Selection of Biofuel-Gasoline Blends and Their Synthesis Routes”, *American Chemical Society, energy&fuels*, 10.1021, ef4003318 (2013).
- M.L. Mavrovouniotis, G. Stephanopoulos, “Synthesis of reaction mechanisms consisting of reversible and irreversible steps. 1. A synthesis approach in the context of simple examples”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(7), pp. 1625—1637 (1992).
- M.L. Mavrovouniotis, “Synthesis of reaction mechanisms consisting of reversible and irreversible steps. 2. Formalization and analysis of the synthesis algorithm”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(7), pp. 1637—1653 (1992).
- C.D. Meyer, *Matrix Analysis and Applied Linear Algebra*, Society for Industrial & Applied (SIAM), Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A. (2000).
- Minimum Spanning Tree*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Minimum_spanning_tree> (2014).
- A.W. Moore, “Cross-validation for detecting and preventing overfitting”, <<http://www.autonlab.org/tutorials/overfit.html>>, Carnegie Mellon University, Outubro, Pittsburgh, PA, U.S.A. (2006).
- E. Murabito, E. Simeonidis, K. Smallbone, J. Swinton, “Capturing the essence of a metabolic network: A flux balance analysis approach”, *J. Theor. Biology*, **260**(3), pp. 445–452 (2009).
- A.G. Nogueira, D.C.M. Silva, C.M.S.G. Baptista, *Prediction of the by-products formation in the adiabatic industrial benzene nitration process*, Chem. Eng. Transactions, **32**, pp. 1249–1254 (2013).
- E.J. Pennaz, “Conceptual Design of Biorefineries Through the Synthesis of Optimal Chemical Reaction Pathways”, *M.Sc. Thesis*, Texas A&M University, College Station, TX (2011).
- A.A. Poyton, M.S. Varziri, K.B. McAuley, P.J. McLellan, J.O. Ramsay, “Parameter estimation in continuous-time dynamic models using principal differential analysis”, *Computers and Chemical Engineering*, **30**, pp. 698–708 (2006).
- A.P. Santana, J.F. Queiró, *Introdução à Álgebra Linear*, Gradiva, 2ª Ed., Lisboa, PT (2013).
- A. Savitsky, M.J.E. Golay, “Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures”, *The Perkin-Elmer Corp.*, **36**(8), pp. 1627–1639 (1964).
- G.A.F. Seber, C.J. Wild, *Nonlinear Regression*, Wiley-Interscience, New Jersey, U.S.A. (2003).
- H. Seo, D.-Y. Lee, L.T. Fan, S. Shafie, B. Bertók, F. Friedler, “Graph-theoretical identification of pathways for biochemical reactions”, *Biotechnology Letters*, **23**, pp. 1551–1557 (2001).

- O.N. Temkin, A.V. Zeigarnik, D. Bonchev, *Chemical Reaction Networks*, CRC Press, Florida, U.S.A. (1996).
- J. Tick, “P-Graph-based Workflow Modelling”, *Acta Polytechnica Hungarica*, **4**(1), pp. 75–88 (2007).
- L.N. Threfethen, *Approximation Theory*, SIAM, Philadelphia, PA, U.S.A. (2013).
- J.W. Tukey, *Exploratory Data Analysis*, Addison-Wesley, Reading, MA, U.S.A. (1977).
- W. Vance, A. Arkin, J. Ross, “Determination of casual connectivities of species in reaction networks”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **99**(9), pp. 5816–5821 (2002).
- K. Villez, V. Venkatasubramanian, R. Rengaswamy, “Generalized shape constrained spline fitting for qualitative analysis of trends”. *Computers and Chemical Engineering*, **58**, pp. 116–134 (2013).
- H.P. Williams, *Model Building in Mathematical Programming*, John Wiley & Sons, 5^a Ed., West Sussex, England (2013).
- P. Zamostny, Z. Belohlav, “A Software for regression analysis of kinetic data”, *Computers & Chemistry*, **23**, pp. 479–485 (1999).
- P. Zamostny, Z. Belohlav, “Identification of kinetic models of heterogeneously catalyzed reactions”, *Applied Catalysis A: General*, **225**, pp. 291–299 (2002).

Nomenclatura

am	Matriz de adjacências
BE	Bit estequiométrico
c	Conjunto de componentes (espécies químicas)
c1	Conjunto de componentes principais (espécies químicas principais)
c2	Conjunto de componentes menos importantes (espécies químicas não principais)
ccpr	Coefficiente do componente produto (parâmetro para integer cut) [0-1]
ccrd	Coefficiente da reação no sentido direto (parâmetro para integer cut) [0-1]
ccre	Coefficiente do componente reagente (parâmetro para integer cut) [0-1]
ccri	Coefficiente da reação no sentido inverso (parâmetro para integer cut) [0-1]
cform	Número de átomos de um elemento na molécula
cord	Coefficiente para ordenação das reações químicas
c*	Conjunto de componentes específicos aos quais são aplicadas restrições
E	Conjunto de elementos químicos (átomos)
exd	Conjunto de reações consideradas no sentido direto
exi	Conjunto de reações no sentido inverso
IR	Índice de redundância
irn	Integral das velocidades de reação negativas
it	Índice da solução (número da iteração)
im	Matriz de incidências
n_c	Número de espécies químicas
n_{c1}	Número de espécies químicas principais
n_{elem}	Número de elementos finitos (polinômios aproximadores)

n_{en}	Número de ensaios experimentais
n_{pr}	Coefficientes estequiométricos dos componentes produtos
n_{re}	Coefficientes estequiométrico (módulo) dos componentes reagentes
n_{rx}	Número de reações químicas
ns_{pr}	Matriz dos coeficientes estequiométricos dos componentes produtos
ns_{re}	Matriz dos coeficientes estequiométricos dos componentes reagentes
ord_{rx}	Coefficiente de ordenação na geração das reações químicas
ord_{sc}	Coefficiente de ordenação na geração dos esquemas reacionais
p_1	Conjunto dos componentes correspondentes aos produtos principais
r_i	Número de reações linearmente independentes
$r_{j,neg}$	Velocidade negativa de reação
rx	Conjunto de reações químicas
rx^*	Conjunto de reações químicas restrita a um único sentido
sc	Conjunto de esquemas reacionais
ss	Super-source (parâmetro da formulação redes conexas)
t_{rn}	Somatório dos integrais das velocidades negativas de reação de cada esquema reacional
yc_{pr}	Variável binária do componente produto de acordo com a direção da reação química no esquema reacional
yc_{re}	Variável binária do componente reagente de acordo com a direção da reação química no esquema reacional
yn_{pr}	Variável binária referente à decomposição do coeficiente estequiométrico da espécie produto em bits de contagem
yn_{re}	Variável binária referente à decomposição do coeficiente estequiométrico da espécie reagente em bits de contagem
y_{pr}	Variável binária do componente produto na reação química
y_{re}	Variável binária do componente reagente na reação química
$y_{rx,d}$	Variável binária da reação no sentido direto
$y_{rx,i}$	Variável binária da reação no sentido inverso

Anexo I

Metodologia de invalidação de esquemas reacionais

A metodologia de seleção de esquemas reacionais apresentada no Capítulo 6 é aqui desenvolvida adicionalmente, para permitir a eliminação de esquemas reacionais que demonstrem ser incompatíveis com os dados experimentais disponíveis. Neste sentido, foi considerado como exemplo de aplicação o caso de estudo AS, e analisados esquemas reacionais com $IR > 0$, semelhantes ao sugerido no estudo original deste sistema (Deshpande et al., 2002).

Como referido, a análise completa dos modelos cinéticos para estes sistemas requer em geral a utilização de mais do que um ensaio experimental. Assim, a estratégia seguida foi a de considerar o comportamento do modelo em causa no melhor dos cenários possíveis. Isto permite eliminar alguns esquemas reacionais que não sejam compatíveis com os dados, considerando apenas um subconjunto dos ensaios totais necessários.

As equações (6.1) correspondem ainda aos modelos de conservação de massa que descrevem estes sistemas. No entanto, dado que agora $IR > 0$, o número de reações é (em geral) superior à característica deste sistema de equações, não sendo possível determinar unicamente todas as velocidades de reação, como anteriormente, a partir de apenas um ensaio experimental. Neste caso, o número de variáveis r_j é superior ao número de equações independentes n_{c1} , sendo o sistema (6.2)

$$im^T \cdot r = dC$$

indeterminado. No entanto, cada variável deve ter uma solução positiva ou nula, para o esquema reacional poder ser considerado plausível. Esta necessidade pode ser verificada através

da solução do seguinte problema

$$\max_{r_j} \min_j r_j(t) \quad (\text{I.1a})$$

$$\text{s.a} \quad \text{im}^T \cdot r(t) = dC(t) \quad (\text{I.1b})$$

$$r_j \geq 0 \quad (\text{I.1c})$$

Se o valor ótimo da função objetivo deste problema for (significativamente) negativo, em algumas regiões do intervalo de tempos considerados, o esquema reacional deve ser eliminado, uma vez que no melhor cenário fictício (velocidades ao máximo positivas) contém velocidades de reação negativas. Isto indicaria que os fluxos reacionais identificados ocorrem no sentido inverso ao das reações propostas, sendo este esquema reacional invalidado.

Como alternativa à resolução do problema anterior, do tipo maxmin, o conjunto de variáveis $r(t)$ pode ser particionado em variáveis básicas e não-básicas. Sendo $n_{c1} - 1$ a característica da matriz im , esta pode ser particionada em colunas básicas e não-básicas como

$$\text{im} = \left[\text{im}_b \mid \text{im}_{nb} \right]$$

e o sistema de equações (6.2) rearranjado como

$$\text{im}_b \cdot r_{j,b}(t) = dC(t) - \text{im}_{nb} \cdot r_{j,nb}(t) \quad (\text{I.2})$$

onde o vetor de variáveis $r_j(t)$ foi também particionado nas componentes $r_{j,b}(t)$ e $r_{j,nb}(t)$, de componentes básicas e não-básicas, respetivamente. Neste caso, a função objetivo (I.1a) pode ser substituída pela forma equivalente

$$\max_{r_{j,nb}} \min_j r_{j,nb}(t)$$

uma vez que os restantes graus de liberdade são determinados pela solução do sistema linear (I.2).

Tratando-se de uma função do tipo maxmin, poderão resultar alguns problemas na sua implementação computacional (Williams, 2013). No entanto, a formulação (I.1) pode ser reformulada como o problema linear

$$\max_{r_{j,nb}, \epsilon} \epsilon \quad (\text{I.3a})$$

$$\text{s.a} \quad \text{im}_b \cdot r_{j,b}(t) = dC(t) - \text{im}_{nb} \cdot r_{j,nb}(t) \quad (\text{I.3b})$$

$$\epsilon \leq r_j, \quad \forall j \quad (\text{I.3c})$$

$$r_{j,nb} \geq 0 \quad (\text{I.3d})$$

onde a variável ϵ representa um limite inferior para as velocidades de reação. Se o problema anterior tiver solução significativamente negativa, durante uma gama de tempos do intervalo

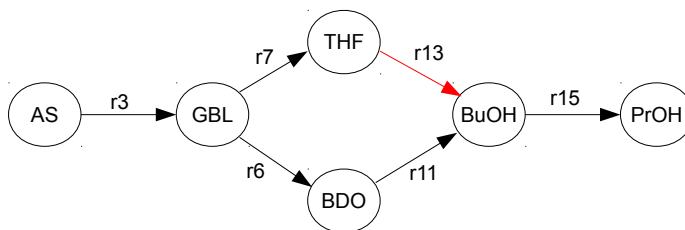


Figura I.1 Esquema reacional proposto por Deshpande et al. (2002).

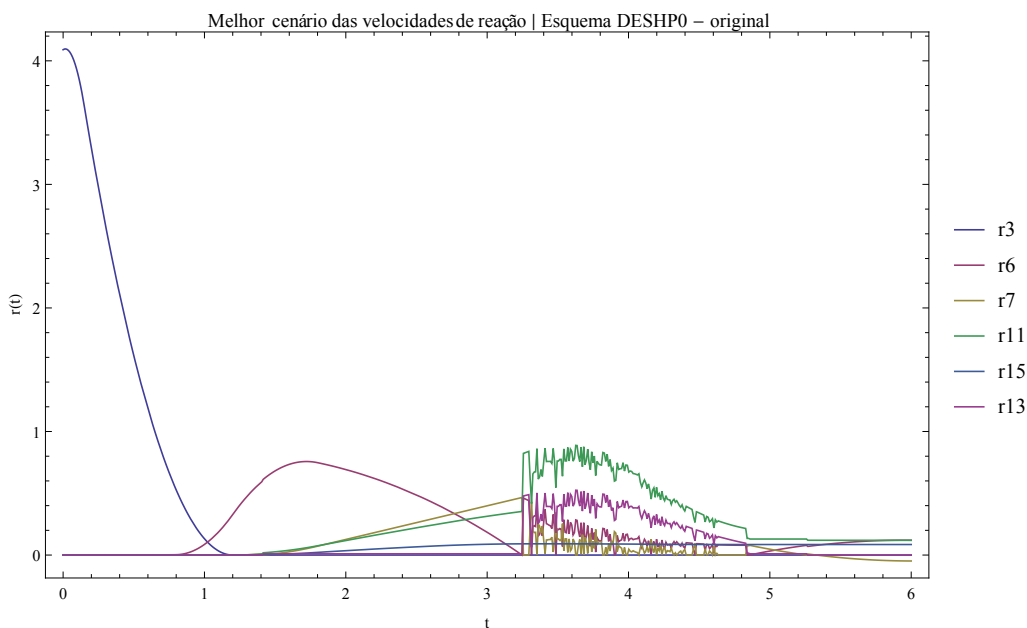


Figura I.2 Velocidades de reação correspondentes à solução da formulação (I.3).

considerado, o esquema reacional correspondente deve ser eliminado.

I.1 Aplicação ao caso de estudo AS

Esta metodologia de invalidação de esquemas reacionais foi testada com o esquema original proposto por Deshpande et al. (2002), apresentado na Figura 2.11, e resumido novamente na forma de grafo na Figura I.1. Neste caso a reação r_{13} foi considerada como variável indeterminada (não básica), tendo sido resolvido o problema (I.3) com os dados obtidos nos Capítulos anteriores; os resultados correspondentes são apresentados na Figura I.2. Desta Figura é possível observar que apenas foram obtidas velocidades de reação ligeiramente negativas próximo do final do intervalo de tempo considerado. No entanto, estes valores apresentam uma magnitude reduzida. Considerando as incertezas dos dados experimentais de base, descritas anteriormente, não é possível invalidar o esquema reacional proposto.