



Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Recursos Naturais da Amazônia

**MODELAGEM MATEMÁTICA E ESTIMATIVA DE  
PARÂMETROS PARA EXTRAÇÃO EM SISTEMAS  
MULTICOMPONENTES UTILIZANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO**

Berilo Costa de Matos Junior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Emanuel Negrão Macêdo.

Coorientador: Bruno Marques Viegas.

Belém

Março de 2026




## “MODELAGEM MATEMÁTICA E ESTIMATIVA DE PARÂMETROS PARA EXTRAÇÃO EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES UTILIZANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO”


Berilo Costa de Matos Junior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.


Aprovada por:

Documento assinado digitalmente  
 **EMANUEL NEGRÃO MACEDO**  
Data: 13/04/2026 15:18:23-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


*Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo (Presidente)*

Documento assinado digitalmente  
 **BRUNO MARQUES VIEGAS**  
Data: 31/03/2026 18:23:33-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


*Prof. Dr. Bruno Marques Viegas (Coorientador)*

Documento assinado digitalmente  
 **RAUL NUNES DE CARVALHO JUNIOR**  
Data: 13/04/2026 15:07:05-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


*Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior (Membro Interno)*

Documento assinado digitalmente  
 **PERICLES CRISIRON PONTES**  
Data: 02/04/2026 10:47:01-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

*Prof. Dr. Péricles Crisiron Pontes (Membro Externo)*

Documento assinado digitalmente  
 **JOSIEL LOBATO FERREIRA**  
Data: 01/04/2026 21:11:43-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

*Prof. Dr. Josiel Lobato Ferreira (Membro Externo)*

Documento assinado digitalmente  
 **KLEBER MARQUES LISBOA**  
Data: 01/04/2026 08:07:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

*Prof. Dr. Kleber Marques Lisboa (Membro Externo)*

BELÉM, PA - BRASIL

MARÇO DE 2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)  
autor(a)

---

C837m Costa de Matos Junior, Berilo.  
Modelagem matemática e estimativa de parâmetros para  
extração em sistemas multicomponentes utilizando fluido  
supercrítico / Berilo Costa de Matos Junior. — 2026.  
127 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo  
Coorientador(a): Prof. Dr. Bruno Marques Viegas  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia, Belém,  
2026.

1. Transferência de massa. 2. Difusividade efetiva.  
3. Leito poroso. 4. Função de equilíbrio. 5. Estimativa de  
parâmetros. I. Título.

CDD 660.2

---

*Dedico este trabalho aos meus pais, Berilo Matos (in memoriam) e Norma Gurjão, que, com amor, dedicação e apoio incondicional, foram o alicerce da minha trajetória, tornando possível que eu chegasse até aqui.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por tudo o que me proporcionou, por sempre iluminar o meu caminho e conceder-me saúde, proteção e a realização deste sonho.

Ao meu pai, Berilo Matos, pelos ensinamentos, pela formação moral e pelo exemplo de caráter, sempre presente e incentivando-me até o seu último dia de vida. À minha mãe, Norma Gurjão, mulher forte e batalhadora, que esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis e nas decisões mais desafiadoras, oferecendo apoio incondicional. Muito obrigado por tudo. Esta conquista também é de vocês.

À minha família, pelo carinho, incentivo e presença constante ao longo desta jornada. Em especial, ao meu irmão Laércio Gurjão, meu grande amigo, pelo companheirismo e por caminhar sempre ao meu lado; ao meu primo Robson Gurjão, pelo constante incentivo aos meus estudos e pelos valiosos conselhos; e aos meus tios Hilma Gurjão, Maria Gurjão e Paulo Gurjão, pelo encorajamento e suporte, tanto na vida pessoal quanto na trajetória acadêmica.

À Treice Lima, por seu amor, afeto, dedicação e parceria incondicional. Ao longo desta caminhada, jamais mediu esforços para me apoiar, encorajar e fortalecer nos momentos mais desafiadores.

Ao meu orientador, Professor Dr. Emanuel Macêdo, pela confiança depositada desde o mestrado, por me acolher no laboratório e acreditar em meu potencial, bem como pela amizade e pelos ensinamentos que levarei para a vida. Ao meu coorientador, Professor Dr. Bruno Viegas, pela amizade, disponibilidade e contribuição essencial nesta etapa tão importante. Ao Professor Dr. João Nazareno, pela parceria, apoio e simplicidade ao colaborar nesta jornada. Ao Professor Dr. Diego Estumano, pela amizade e pelos conselhos ao longo dessa trajetória.

Aos professores e amigos, Nielson Ribeiro (*in memoriam*), Emerson Rodrigues, Periclés Pontes, Helder Miyagawa, Josiel Ferreira, Edilson Magalhães, Clauderino Batista e Sil Quaresma, pelos ensinamentos, orientações e companheirismo.

Aos meus amigos do Matcam, Camila Dias, Elice Santos, Jackline Ferreira, Letícia Álvares, Carlos Moura, Mailson Vilhena, Igor Coimbra, Diego Lopes, Augusto Jardim, Andreo Magalhães, Arthur Carvalho, Josué Ordoñez e Rodrigo Gurjão, que sempre me ajudaram compartilhando conhecimentos, aprendizados e risadas nessa trajetória.

Aos meus amigos Lídia, Larissa, Adailson, Auzier, Carlos, Cezar, Eloan, Galeno, Pedro, Pedro Lima, Ricardo, Romário, Santos, Thales, Victor, Vieira, Vinicius, Wendel e Yan pelo companheirismo e apoio nesta jornada árdua.

A todos que, de alguma forma, contribuíram e torceram pelo meu sucesso, minha sincera gratidão.

À Universidade Federal do Pará, por contribuir com a minha formação, não só profissional, mas também pessoal. É uma honra fazer parte dessa instituição.

À CAPES, pelo apoio financeiro que viabilizou a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

## **MODELAGEM MATEMÁTICA PARA EXTRAÇÃO EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES UTILIZANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO**

Berilo Costa de Matos Junior

Março/2026

Orientador: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo.

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Marques Viegas.

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais.

Diversos estudos têm abordado a modelagem matemática da extração por fluido supercrítico, evidenciando avanços importantes ao longo dos anos nas técnicas de simulação e nos mecanismos de transferência de massa; entretanto, a maioria dessas abordagens restringe-se à extração de um único componente. Nesta tese, desenvolveu-se um modelo matemático para simular o processo de extração supercrítica multicomponente, fundamentado em balanços diferenciais de massa aplicados ao leito de extração e às partículas sólidas, considerando as dinâmicas de macro e microporos por meio de uma função de equilíbrio. Para a simplificação da coordenada radial, adotaram-se as técnicas de Análise Clássica de Sistemas Concentrados e a Abordagem das Equações Integrais Acopladas, sendo a solução numérica obtida pelo Método das Linhas. Os resultados simulados demonstraram elevada precisão e boa concordância com dados experimentais da literatura. A validação foi realizada com base no erro quadrático médio relativo (rRMSE), no qual, revelou que a maioria dos valores permaneceu na faixa de 10% a 20%, corroborando a confiabilidade do modelo proposto. A estimativa dos parâmetros cinéticos foi realizada por meio do método de Monte Carlo via cadeia de Markov com o algoritmo de Metropolis-Hastings, o que possibilitou o ajuste do modelo às medidas experimentais. Os resultados obtidos demonstraram que a abordagem proposta é capaz de representar de forma consistente o comportamento do sistema,

configurando-se como uma ferramenta robusta para a simulação e otimização de processos de extração supercrítica em sistemas multicomponentes. A análise estatística, baseada no erro quadrático médio relativo, indicou desempenho consistente, após o ajuste dos parâmetros no modelo desenvolvido.

Palavras-chaves: Transferência de massa, Difusividade efetiva, Leito poroso, Função de equilíbrio, Estimativa de parâmetros, Metropolis-Hastings.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

## **MATHEMATICAL MODELING FOR EXTRACTION IN MULTICOMPONENT SYSTEMS USING SUPERCRITICAL FLUID**

Berilo Costa de Matos Junior

March/2026

Advisor: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo

Co-advisor: Prof. Dr. Bruno Marques Viegas

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural Resources

Several studies have addressed the mathematical modeling of supercritical fluid extraction, highlighting significant advances in simulation techniques and mass transfer mechanisms; however, most of these approaches are limited to single-component extraction. In this thesis, a mathematical model was developed to simulate multicomponent supercritical extraction, based on differential mass balances applied to both the extraction bed and solid particles, while accounting for macropore and micropore dynamics through an equilibrium function. To simplify the radial coordinate, the Classical Analysis of Lumped Systems and the Coupled Integral Equations Approach were employed, with the numerical solution obtained using the Method of Lines. The simulated results demonstrated high accuracy and good agreement with experimental data from the literature. Model validation was performed using the relative root mean square error (rRMSE), which revealed that most values remained within the 10–20% range, supporting the reliability of the proposed model. Kinetic parameter estimation was carried out through the Markov Chain Monte Carlo method with the Metropolis-Hastings algorithm, enabling the model to be fitted to experimental measurements. The results confirmed the potential of the proposed approach as a tool for simulating and optimizing supercritical extraction processes in multicomponent systems. Statistical analysis, based on the relative root mean square error, demonstrated satisfactory results and good performance after parameter calibration of the developed model.

Keywords: Supercritical fluid extraction, multicomponent systems, coupled integral equations techniques, method of lines, Estimation of parameters, Markov Chain Monte Carlo Method.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1 – MOTIVAÇÃO.....	19
1.2 – OBJETIVOS .....	21
1.2.1 – <b>Objetivo Geral.....</b>	<b>21</b>
1.2.2 – <b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>21</b>
1.3 – CONTRIBUIÇÕES DA TESE.....	21
1.4 – ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	22
1.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23
<b>CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>26</b>
2.1 – MÉTODOS DE EXTRAÇÃO .....	26
2.2 – EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	26
2.2.1 – <b>Fluido Supercrítico .....</b>	<b>27</b>
2.2.2 – <b>Vantagens .....</b>	<b>28</b>
2.2.3 – <b>Desvantagens .....</b>	<b>28</b>
2.3 – MODELOS MATEMÁTICOS DE EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	29
2.3.1 – <b>Modelos Empíricos .....</b>	<b>30</b>
2.3.2 – <b>Modelos Simplificados .....</b>	<b>30</b>
2.3.3 – <b>Modelos Fenomenológicos .....</b>	<b>31</b>
2.3.4 – <b>Modelos de extração multicomponentes com fluido supercrítico .....</b>	<b>31</b>
2.4 – PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	32
2.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33
<b>CAPÍTULO 3 – ARTIGO I – MODELAGEM MATEMÁTICA PARA EXTRAÇÃO DE FLUIDO SUPERCRÍTICO MULTICOMPONENTE BASEADO NA TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DIFUSIVIDADE.....</b>	<b>36</b>
3.1 – INTRODUÇÃO.....	38
3.2 – FORMULAÇÃO MATEMÁTICA.....	40
<b>3.2.1 – Modelagem Matemática para o processo de EFS em leito compactado.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.2 – Modelo matemático conceitual.....</b>	<b>41</b>
3.2.2.1 – <i>Fase Fluida.....</i>	43
3.2.2.2 – <i>Fase Sólida.....</i>	44

<b>3.2.3 – Adimensionalização do sistema.....</b>	<b>46</b>
3.3 – METODOLOGIA.....	48
<b>3.3.1 – Potencial Médio.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.2 – Análise Clássica de Sistemas Concentrados (CLSA).....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.3 – Abordagem das Equações Integrais Acopladas (CIEA).....</b>	<b>52</b>
3.3.3.1 – CIEA – $H_{11}/CLSA$ .....	53
3.3.3.2 – CIEA - $H_{11}/H_{00}$ .....	54
3.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
<b>3.4.1 – Modelo matemático monocomponente .....</b>	<b>57</b>
3.4.1.1 – Verificação do modelo matemático.....	58
<b>3.4.2 – Solução do modelo matemático monocomponente .....</b>	<b>61</b>
<b>3.4.3 – Solução do modelo matemático multicomponente .....</b>	<b>66</b>
3.5 – CONCLUSÃO.....	73
3.6 – REFERÊNCIAS.....	74
<b>CAPÍTULO 4 – ARTIGO II – ESTIMATIVA DE PARÂMETROS EM UM PROCESSO MULTICOMPONENTE DE EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO APLICADO À RUTA GRAVEOLENS .....</b>	<b>79</b>
4.1 – INTRODUÇÃO.....	81
4.2 – METODOLOGIA.....	83
<b>4.2.1 – Modelagem Matemática.....</b>	<b>83</b>
<b>4.2.2 – Estatística Bayesiana.....</b>	<b>84</b>
4.2.2.1 – Análise de Sensibilidade.....	85
<b>4.2.3 – Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC).....</b>	<b>87</b>
4.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
<b>4.3.1 – Coeficiente de Sensibilidade.....</b>	<b>89</b>
<b>4.3.2 – Resultados das simulações.....</b>	<b>93</b>
4.4 – CONCLUSÃO .....	105
4.5 – REFERÊNCIAS.....	106
<b>CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>111</b>
5.1 - CONCLUSÕES GERAIS.....	111
<b>CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>113</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>114</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de fases do dióxido de carbono .....	27
Figura 3.1 – Leito fixo com partículas sólidas com macro e microporos.....	41
Figura 3.2. Comparação da concentração de óleo na fase fluida ( $Y_A$ ) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Silva et al. (2014), utilizando 150 pontos.....	61
Figura 3.3 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração utilizando as aproximações CLSA; $H_{11}/CLSA$ ; $H_{11}/H_{00}$ para o caso 1.....	63
Figura 3.4 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração utilizando as aproximações CLSA; $H_{11}/CLSA$ ; $H_{11}/H_{00}$ para o caso 2.....	63
Figura 3.5 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração utilizando as aproximações CLSA; $H_{11}/CLSA$ ; $H_{11}/H_{00}$ para o caso 3.....	64
Figura 3.6 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração utilizando as aproximações CLSA; $H_{11}/CLSA$ ; $H_{11}/H_{00}$ para o caso 4.....	64
Figura 3.7 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração multicomponentes, utilizando as aproximações CLSA, $H_{11}/CLSA$ , $H_{11}/H_{00}$ , para o caso 1.....	69
Figura 3.8 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração multicomponentes, utilizando as aproximações CLSA, $H_{11}/CLSA$ , $H_{11}/H_{00}$ , para o caso 2.....	70
Figura 3.9 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração multicomponentes, utilizando as aproximações CLSA, $H_{11}/CLSA$ , $H_{11}/H_{00}$ , para o caso 3.....	70
Figura 3.10 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração multicomponentes, utilizando as aproximações CLSA, $H_{11}/CLSA$ , $H_{11}/H_{00}$ , para o caso 4.....	71
Figura 4.1 – Fluxograma do algoritmo para estimativa de parâmetros.....	88
Figura 4.2 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $Y_A$ do caso 1.....	90
Figura 4.3 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $X_A$ do caso 1.....	90
Figura 4.4 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $Y_B$ do caso 1.....	91
Figura 4.5 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $X_B$ do caso 1.....	91
Figura 4.6 - Resultado simulado do processo de extração de <i>cumarina</i> com o intervalo de credibilidade 99%, para o caso 1.....	95
Figura 4.7 - Resultado simulado do processo de extração de <i>ceras</i> com o intervalo de credibilidade 99%, para o caso 1.....	95
Figura 4.8 - Resultado simulado do processo de extração de <i>cumarina</i> com o intervalo de credibilidade 99%, para o caso 2.....	96

Figura 4.9 - Resultado simulado do processo de extração de <i>ceras</i> com o intervalo de credibilidade 99%, para o caso 2.....	96
Figura 4.10 - Resultado simulado do processo de extração de <i>cumarina</i> com o intervalo de credibilidade 99%, para o caso 3.....	96
Figura 4.11 - Resultado simulado do processo de extração de <i>ceras</i> com o intervalo de credibilidade 99%, para o caso 3.....	97
Figura 4.12 - Resultado simulado do processo de extração de <i>cumarina</i> com o intervalo de credibilidade 99%, para o caso 4.....	97
Figura 4.13 - Resultado simulado do processo de extração de <i>ceras</i> com o intervalo de credibilidade 99%, para o caso 4.....	98
Figura 4.14 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a) $Ka$ e b) $Kb$ do caso 1.....	100
Figura 4.15 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a) $\theta_1$ e b) $\theta_2$ do caso 1.....	101
Figura 4.16 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a) $Ka$ e b) $Kb$ do caso 4.....	101
Figura 4.17 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a) $\theta_1$ e b) $\theta_2$ do caso 4.....	102
Figura A.1. Comparação da concentração de óleo na fase fluida ( $Y_A$ ) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Silva et al. (2014), utilizando 150 pontos.....	114
Figura A.2. Comparação da concentração de óleo na fase fluida ( $Y_A$ ) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Silva et al. (2014), utilizando 150 pontos.....	115
Figura A.3 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $Y_A$ do caso 2.....	116
Figura A.4 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $X_A$ do caso 2.....	116
Figura A.5 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $Y_B$ do caso 2.....	117
Figura A.6 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $X_B$ do caso 2.....	117
Figura A.7 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $Y_A$ do caso 3.....	118
Figura A.8 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $X_A$ do caso 3.....	118
Figura A.9 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $Y_B$ do caso 3.....	119
Figura A.10 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $X_B$ do caso 3.....	119
Figura A.11 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $Y_A$ do caso 4.....	120
Figura A.10 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $X_A$ do caso 4.....	120
Figura A.11 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $Y_B$ do caso 4.....	121
Figura A.12 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para $X_B$ do caso 4.....	121

Figura A.15 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a) $Ka$ e b) $Kb$ do caso 2.....	122
Figura A.16 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a) $\theta_1$ e b) $\theta_2$ do caso 2.....	122
Figura A.17 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a) $Ka$ e b) $Kb$ do caso 3.....	123
Figura A.18 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a) $\theta_1$ e b) $\theta_2$ do caso 3.....	123
Figura A.19 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a) $Ka$ e b) $Kb$ do caso 1 .....	124
Figura A.20 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a) $\theta_1$ e b) $\theta_2$ do caso 1.....	124
Figura A.21 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a) $Ka$ e b) $Kb$ do caso 2.....	125
Figura A.22 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a) $\theta_1$ e b) $\theta_2$ do caso 2.....	125
Figura A.23 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a) $Ka$ e b) $Kb$ do caso 3.....	126
Figura A.24 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a) $\theta_1$ e b) $\theta_2$ do caso 3.....	126
Figura A.25 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a) $Ka$ e b) $Kb$ do caso 4.....	127
Figura A.26 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a) $\theta_1$ e b) $\theta_2$ do caso 4.....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Aproximações das concentrações e das funções de equilíbrio pela análise clássica.....	50
Tabela 3.2 – Aproximações das concentrações e das funções de equilíbrio pela CIEA- $H_{11}/H_{00}$ .....	54
Tabela 3.3 – Condições operacionais dos casos analisados.....	58
Tabela 3.4 – Convergência dos Números de Pontos (NP) da concentração na fase fluida, para o tempo igual a 20 min.....	58
Tabela 3.5 – Convergência dos Números de Pontos (NP) da concentração na fase fluida, para o tempo igual a 60 min.....	59
Tabela 3.6 – Convergência dos Números de Pontos (NP) da concentração na fase fluida, para o tempo igual a 110 min.....	60
Tabela 3.7 – Parâmetros adimensionais otimizados na SFE monocomponente.....	62
Tabela 3.8 – Erro Quadrático Médio relativo das aproximações utilizadas nos casos simulados .....	66
Tabela 3.9 - Condições operacionais dos casos analisados.....	67
Tabela 3.10. Parâmetros adimensionais otimizados na SFE multicomponentes.....	68
Tabela 3.11 – Erro Quadrático Médio relativo das aproximações utilizadas nos casos simulados .....	72
Tabela 4.1 – Condições operacionais dos casos analisados.....	85
Tabela 4.2 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado – Caso 1....	92
Tabela 4.3 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado – Caso 2....	92
Tabela 4.4 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado – Caso 3....	92
Tabela 4.5 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado – Caso 4....	92
Tabela 4.6 – Erro relativo Quadrático Médio dos casos simulados.....	99
Tabela 4.7. Estimativa de parâmetros para o caso 1.....	103
Tabela 4.8. Estimativa de parâmetros para o caso 2.....	103
Tabela 4.9. Estimativa de parâmetros para o caso 3.....	103
Tabela 4.10. Estimativa de parâmetros para o caso 4.....	104

## LISTA DE SÍMBOLOS OU NOMENCLATURA

$A$	Área da seção transversal ( $m^2$ )
$A_s$	Área específica do sólido ( $m^{-1}$ )
$b_A$	Constante de Langmuir para o componente A ( $m^3 \text{ kg}^{-1}$ )
$b_B$	Constante de Langmuir para o componente B ( $m^3 \text{ kg}^{-1}$ )
$Bim_a$	Número de biot do componente A
$Bim_b$	Número de biot do componente B
$C_i$	Concentração de massa da espécie $i$
$C_i^T$	Concentração de massa total da espécie $i$
$C_i^{mp}$	Concentração de massa sólida da espécie $i$ nos macroporos ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$C_i^{\mu p}$	Concentração de massa sólida da espécie $i$ nos microporos ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Ca_0$	Concentração inicial de massa sólida do componente A ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Cb_0$	Concentração inicial de massa sólida do componente B ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Ca_f$	Concentração do componente A na fase fluida ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Cb_f$	Concentração do componente B na fase fluida ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Ca_{fe}$	Concentração do componente A na entrada da fase fluida ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Cb_{fe}$	Concentração do componente B na entrada da fase fluida ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Ca_{f0}$	Concentração inicial do componente A na fase fluida ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Cb_{f0}$	Concentração inicial do componente B na fase fluida ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Cap/R_p$	Concentração de soluto na borda da partícula do componente A ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$Dax_{ik}^{mp}$	Coefficiente de dispersão axial da espécie $i$ em relação à espécie $k$ nos macroporos ( $m^2 \text{ s}^{-1}$ )
$Dax_{ik}^{\mu p}$	Coefficiente de dispersão axial da espécie $i$ em relação à espécie $k$ nos microporos ( $m^2 \text{ s}^{-1}$ )
$D_{ik}^{mp}$	Coefficiente de difusão da espécie $i$ em relação à espécie $k$ nos macroporos ( $m^2 \text{ s}^{-1}$ )
$D_{ik}^{\mu p}$	Coefficiente de difusão da espécie $i$ em relação à espécie $k$ nos microporos ( $m^2 \text{ s}^{-1}$ )
$Def_{ik}$	Difusividade efetiva da partícula ( $m^2 \text{ s}^{-1}$ )
$\dot{D}_{ik}$	Termo adimensional de difusividade
$hm$	Coefficiente de transferência de massa no filme ( $m \text{ s}^{-1}$ )
$L$	Comprimento do leito (m)
$n$	Número de pontos experimentais

$N_i$	Fluxo molar da espécie $i$
$N_i^T$	Fluxo molar total da espécie $i$
$N_i^{mp}$	Fluxo molar total da espécie $i$ nos macroporos
$N_i^{μp}$	Fluxo molar total da espécie $i$ nos microporos
$N_{Af}$	Fluxo molar mássico do componente A na fase fluida
$N_{Bf}$	Fluxo molar mássico do componente B na fase fluida
$rRMSE$	Mean Squared Error
$P$	Vetor de parâmetros
$Pe$	Número de Peclet
$qm_A$	Capacidade de adsorção de monocamada para componente A ( $kg\ kg^{-1}$ )
$qm_B$	Capacidade de adsorção de monocamada para componente B ( $kg\ kg^{-1}$ )
$r$	Coordenada radial (m)
$R_p$	Raio da partícula (m)
$u_0$	Velocidade intersticial ( $m\ s^{-1}$ )
$V$	Volume do leito ( $m^3$ )
$X_A$	Concentração adimensional do componente A nos macroporos
$X_B$	Concentração adimensional do componente B nos macroporos
$X_{Pij}$	Coefficiente de sensibilidade reduzido
$Y_A$	Concentração adimensional do componente A no seio do fluido
$Y_B$	Concentração adimensional do componente B no seio do fluido
$Y_{A0}$	Concentração adimensional inicial do componente A no seio do fluido
$Y_{B0}$	Concentração adimensional inicial do componente B no seio do fluido
$Y_{AE}$	Concentração adimensional do componente A no seio do fluido em $Z=0$
$Y_{BE}$	Concentração adimensional do componente B no seio do fluido em $Z=0$
$Y_{ACal}$	Concentração adimensional do componente A calculada pelo modelo proposto
$Y_{BCal}$	Concentração adimensional do componente B calculada pelo modelo proposto
$Y_{AExp}$	Concentração adimensional do componente A experimental
$Y_{BExp}$	Concentração adimensional do componente B experimental
$z$	Coordenada axial (m)
$Z$	Coordenada axial adimensional

## SÍMBOLOS GREGOS

$\varepsilon$	Porosidade no leito
$\varepsilon_p$	Porosidade na partícula
$\eta$	Coordenada radial adimensional
$\lambda_A$	Relação da porosidade na partícula com a função de equilíbrio do componente A
$\lambda_B$	Relação da porosidade na partícula com a função de equilíbrio do componente B
$\phi$	Perturbação aplicada ao parâmetro
$\pi(P)$	Distribuição de probabilidade anterior
$\pi(Y)$	Densidade de probabilidade marginal de medições
$\pi(P Y)$	Distribuição de probabilidade posterior
$\pi(Y P)$	Função de verossimilhança
$\tau$	Tempo adimensional
$\gamma_A$	Termo adimensional do componente A
$\gamma_B$	Termo adimensional do componente B
$\omega$	Desvio padrão relativo
$\omega_0$	Relação dos coeficientes das dispersões axiais adimensionais
$\omega_1$	Relação dos coeficientes das dispersões axiais adimensionais
$\omega_2$	Relação dos coeficientes das dispersões axiais adimensionais
$\theta_1$	Relação dos coeficientes de difusão adimensionais
$\theta_2$	Relação dos coeficientes de difusão adimensionais

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1. MOTIVAÇÃO

Nos últimos anos, têm sido registrados avanços significativos no aprimoramento dos processos de extração com fluido supercrítico (EFS), especialmente no que se refere ao desenvolvimento e otimização de modelos matemáticos baseados na transferência de massa, difusividade e propriedades termodinâmicas dos sistemas envolvidos. Esses modelos têm desempenhado um papel fundamental na representação do comportamento dos compostos na fase supercrítica, bem como na predição dos rendimentos do processo de extração (Banafi et al., 2023; Ferreira et al., 2025).

É importante relatar que a extração por fluido supercrítico é uma técnica inovadora amplamente reconhecida como uma tecnologia limpa e consolidada, que se alinha com os princípios do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura, que busca modernizar as indústrias com foco na sustentabilidade e na implementação de processos industriais ecologicamente responsáveis (Onu, 2019; Silva et al., 2025). Um fluido atinge o estado supercrítico quando tanto a temperatura quanto a pressão ultrapassam seus valores críticos, resultando em propriedades distintas, como uma alta massa específica e uma viscosidade reduzida, que conferem ao fluido uma notável capacidade de solvatação e uma seletividade única para a extração de compostos de interesse (Li e Xu, 2019; Soldan et al., 2021).

A EFS é classificada como uma técnica avançada e não convencional de separação, fundamentada no uso dessas propriedades excepcionais dos fluidos supercríticos, que permitem a extração eficiente de uma ampla gama de substâncias com alta precisão e seletividade (Menezes et al., 2023). Devido às suas características superiores, a EFS tem encontrado uma aplicação crescente nas indústrias de alimentos, farmacêutica e cosmética, bem como na produção de substâncias químicas de elevada pureza, alinhando-se às políticas públicas voltadas para a proteção ambiental e o desenvolvimento sustentável (Silva et al., 2025). Essa versatilidade torna a técnica especialmente relevante para a implementação de processos industriais que minimizem o uso de solventes tóxicos e o impacto ambiental, contribuindo para um futuro mais sustentável nas indústrias de transformação.

Entretanto, a maioria dos estudos realizados concentra-se principalmente na extração de um único componente, a partir de matrizes complexas utilizando fluidos

supercríticos, sendo relativamente escassos os trabalhos que investigam a extração simultânea de múltiplos compostos. Um exemplo de pesquisa que aborda este desafio é o estudo de Savová et al. (2017), no qual é apresentado um modelo matemático para sistemas compostos por células rompidas e intactas, visando uma representação mais realista das condições operacionais e das características físicas e químicas dos materiais a serem extraídos.

Assim, torna-se evidente a necessidade de expandir o desenvolvimento e aprofundar as investigações sobre a modelagem matemática da extração por fluido supercrítico, especialmente para sistemas multicomponentes (Banafi et al., 2023). Com o intuito de desenvolver modelos matemáticos mais consistentes e confiáveis, busca-se aprimorar a representação dos fenômenos envolvidos no processo de extração, visando à maximização do rendimento e da eficiência operacional. A melhoria desses modelos permitirá um controle mais preciso das variáveis de processo, favorecendo a recuperação otimizada de compostos de interesse, ao mesmo tempo que promoverá maior sustentabilidade e viabilidade econômica nas operações industriais de extração (Arias et al., 2022).

O modelo foi fundamentado em balanços diferenciais de massa aplicados ao leito de extração e às partículas sólidas, incorporando as dinâmicas de transferência de massa por meio de uma função de equilíbrio. Para a simplificação da coordenada radial, empregaram-se as técnicas de Análise Clássica de Sistemas Concentrados (CLSA) e a Abordagem das Equações Integrais Acopladas (CIEA) (Cabral et al., 2020; Ferreira et al., 2025; Vilhena et al., 2025). A solução numérica foi obtida pelo Método das Linhas (MOL) (Lopes et al., 2021, Coimbra et al., 2024), sendo implementada no software MATLAB. Os resultados simulados foram comparados com dados experimentais da literatura (Sovová et al., 2017), apresentando boa concordância com as curvas cinéticas preditas.

Na segunda etapa, foi realizada a estimativa dos parâmetros cinéticos do processo com base no modelo proposto. Para isso, utilizou-se o método de Monte Carlo via cadeia de Markov (MCMC) com o algoritmo de Metropolis-Hastings (Moura et al., 2021; Amador et al., 2022), com o objetivo de promover o ajuste fino dos parâmetros e aprimorar a representatividade do modelo em relação ao comportamento real do processo de EFS multicomponente.

## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1. Objetivo Geral

Propor um modelo matemático capaz de representar o processo de extração por fluido supercrítico em sistemas multicomponentes, incorporando a estimativa dos parâmetros cinéticos.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão da literatura acerca dos modelos matemáticos aplicados à extração por fluido supercrítico, com ênfase em abordagens cinéticas;
- Implementar as técnicas de Análise Clássica de Sistemas Concentrados e a Abordagem das Equações Integrais Acopladas como aproximações para reduzir o conjunto de variáveis independentes;
- Desenvolver um algoritmo computacional para a solução e ajuste dos parâmetros do modelo.
- Validar o modelo matemático proposto por meio da comparação com dados experimentais disponíveis na literatura;
- Realizar a estimativa dos parâmetros do processo de EFS com o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov com o algoritmo de Metropolis-Hastings.

## 1.3. CONTRIBUIÇÕES DA TESE

As principais contribuições desta tese são apresentadas a seguir:

- Proposição e desenvolvimento de um modelo matemático detalhado para representar o processo de extração por fluido supercrítico em sistemas multicomponentes, considerando a extração simultânea de dois solutos a partir de uma matriz sólida porosa;
- Aplicação das técnicas de CLSA e da CIEA para a simplificação do modelo matemático, com o objetivo de reduzir o número de variáveis independentes envolvidas no processo;
- Desenvolvimento de um algoritmo computacional, baseado no MOL, para a solução do modelo proposto, cuja eficácia foi verificada por meio da comparação com dados experimentais disponíveis na literatura;

- Desenvolvimento de uma ferramenta numérica para estimativa de parâmetros, utilizando o MCMC com o algoritmo de Metropolis-Hastings.

#### 1.4. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este presente capítulo apresenta as motivações e os objetivos gerais que fundamentaram a realização do estudo sobre o processo de extração por fluido supercrítico multicomponente. Além disso, foram destacadas as principais contribuições científicas desta tese, bem como a estrutura organizacional do trabalho e suas referências bibliográficas.

O capítulo 2, aborda os fundamentos teóricos relacionados aos métodos de extração de compostos bioativos, com ênfase na EFS como tecnologia sustentável e de alta eficiência. São discutidas as propriedades físico-químicas dos fluidos supercríticos e suas vantagens operacionais em relação aos métodos convencionais. Apresenta a modelagem matemática do processo, destacando modelos empíricos, simplificados e fenomenológicos. Adicionalmente, são discutidos modelos multicomponentes e os principais parâmetros operacionais.

O capítulo 3, é apresentado na forma de artigo, que inicia com uma introdução detalhando as principais características do processo de EFS e seu atrativo para o setor industrial, e, sequencialmente, são discutidas as principais contribuições desta tese dentro do contexto atual dos estudos existentes na área. O artigo abordará a fundamentação teórica do modelo matemático proposto, desenvolvido a partir de um balanço de massa, que resultará na construção do modelo conceitual. A metodologia de solução adotada será descrita utilizando técnicas de aproximação. Em seguida, será apresentada a formulação do algoritmo computacional, desenvolvido por meio do método das linhas. Os resultados obtidos a partir das simulações serão apresentados e comparados com os dados disponíveis na literatura, seguido das conclusões do estudo e as referências utilizadas.

O capítulo 4 será apresentado na forma de artigo, detalhando o modelo matemático proposto no capítulo anterior, para a resolução do sistema acoplado de equações diferenciais, adotado como modelo direto de referência. Serão também discutidos os fundamentos da aplicação da estatística bayesiana na formulação e solução de problemas inversos, com ênfase na implementação do método de MCMC utilizando o algoritmo de Metropolis-Hastings, com o objetivo de aprimorar o ajuste dos parâmetros

do modelo. Ao final, serão apresentados os resultados obtidos, as conclusões parciais e as referências bibliográficas consultadas.

O capítulo 5 apresenta as conclusões do estudo sobre a EFS aplicada a sistemas multicomponentes, destacando o desenvolvimento e a validação de um modelo matemático baseado em balanços de massa no leito e nas partículas. Adicionalmente, a estimativa dos parâmetros cinéticos por inferência bayesiana via MCMC, permitindo identificar parâmetros sensíveis e obter estimativas confiáveis.

Por fim, no capítulo 6, serão listadas todas as propostas de trabalhos futuros que visem à continuidade e ao aprofundamento da pesquisa desenvolvida.

## 1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMADOR, I.C.B., NUNES, K.G.P., DE FRANCO, M.A.E., VIEGAS, B.M., MACÊDO, E.N., FÉRIS, L.A., ESTUMANO, D.C, 2022, “Application of Approximate Bayesian Computational technique to characterize the breakthrough of paracetamol adsorption in fixed bed column”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 132, p. 105917.
- ARIAS, J., MARTÍNEZ, J., STASHENKO, E., VALLE, J. M., NÚÑEZ, G. A., 2022, “Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of pinocembrin from *Lippia origanoides* distillation residues. 2. Mathematical modeling of mass transfer kinetics as a function of substrate pretreatment”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 180, pp. 105458.
- BANAFI, A., WEE, S. K., TIONG, A. N. T., KONG, Z. Y., SAPTORO, A., SUNARSO, J., 2023, “Modeling of supercritical fluid extraction bed: A critical review”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 193, pp. 685–712.
- CABRAL, E. T., SOUZA, M. J. R., MACÊDO, E. N., VIEGAS, B. M., QUARESMA, J. N. N., 2020, “Coupled integral equations approach in the solution of Luikov equations with microwave effect”, *Journal of Heat and Mass Transfer Research* v. 7 pp. 65–77.
- CARDOSO, A.C., DIAS, C.S., MOURA, C.H.R.D., FERREIRA, J.L., RODRIGUES, E.C., MACÊDO, E.N., ESTUMANO, D.C., VIEGAS, B.M., 2024, “Use of Bayesian Methods in the Process of Uranium Bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans*”, *Applied Sciences*, v. 14, pp. 109.
- COIMBRA, I. J. C., SILVA, L. F. L., MOREIRA, S. G. C., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N., 2024, “Application of hyperbolic heat conduction model in

- thermal lens spectroscopy”, *Numerical Heat Transfer, Part A Applications*, v. 85, pp. 785–802.
- DIAS, C.S., FRANCO, M.A.E., RODRIGUES, E.C., FERREIRA, J.L., VIEGAS, B.M., FÉRIS, L.A., ESTUMANO, D.C., MACÊDO, E.N., 2024, “Diclofenac sodium adsorption on activated carbon: experimental, modeling and bayesian statistics”, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 96(Suppl. 1), pp. e20231110.
- LI, K., XU, Z., 2019, “A review of current progress of supercritical fluid technologies for e-waste treatment”, *Journal Cleaner Production*, v. 227, pp. 794–809.
- MARTINS NETO, A.P., TAVARES, A.L.S., FORMIGOSA, L.F., GOMES, B.D., GONÇALVES, L.R.B., VIEGAS, B.M., 2025, “Enzymatic Synthesis of Amoxicillin in a Batch Reactor: Mathematical Modeling, Sensitivity Analysis, and Experimental Validation”, *ACS Omega*, v. 10, pp. 31896-31907.
- MORAES, N.L., DE VILHENA, M.B., ROSSI, D.M., VIEGAS, B.M., 2025, “Mathematical Modeling and Simulation of 1, 3-Propanediol Production by *Klebsiella pneumoniae* BLh-1 in a Batch Bioreactor Using Bayesian Statistics”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 122, pp. 333-343.
- MOURA, C.H.R., VIEGAS, B.M., TAVARES, M.R.M., MACÊDO, E.N., ESTUMANO, D.C., QUARESMA, J.N.N., 2021, “Parameter Estimation in Population Balance through Bayesian Technique Markov Chain Monte Carlo”, *Journal of Applied and Computational Mechanics*, v. 7, p. 890-901.
- MOURA, C.H.R., VIEGAS, B.M., TAVARES, M.R.M., MACÊDO, E.N., ESTUMANO, D.C., 2022, “Estimation of Parameters and Selection of Models Applied to Population Balance Dynamics Via Approximate Bayesian Computational”, *Journal of Heat and Mass Transfer Research*, v. 9, pp. 53-64.
- ONU. *Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 9, Indústria, inovação e infraestrutura*, 2019. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/ods9/>>. Acesso em: 12 set. 2023, 10:11:00.
- SILVA, A. P. S., PIRES, F. C. S., FERREIRA, M. C. R., CARVALHO, M. E. F., SIQUEIRA, L. M. M., AZEVEDO, F. F. M., MENEZES, E. G. O., CARVALHO-JR, R. N., 2025, “A new supercritical extraction equipment in the Amazon: Supercritical extractor efficiency upgrade provided by gas booster performance”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 219, pp. 106522.
- SOEIRO, W.F., MOURA, C.H.R., DIAS, C.S., RODRIGUES, E.C., DA COSTA, D.S., VIEGAS, B.M., ESTUMANO, D.C., 2024, “Mathematical Evaluation of Direct

- and Inverse Problem Applied in Breakthrough Models of Metal Adsorption”, *Applied Sciences*, v. 14, pp. 5035.
- SOLDAN, A. C. F., ARVELOS, S., WATANABE, É.O., HORI, C.E., 2021, “Supercritical fluid extraction of oleoresin from *Capsicum annuum* industrial waste”, *Journal Cleaner Production*, v. 297, pp.126593.
- SOVOVÁ, H., SAJFRTOVÁ, M., STATEVA, R. P., 2017, “A novel model for multicomponent supercritical fluid extraction and its application to *Ruta graveolens*”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 120, pp. 102–112.
- TAVARES, R.S., DIAS, C.S., MOURA, C.H.R., RODRIGUES, E.C., VIEGAS, B.M., MACÊDO, E.N., ESTUMANO, D.C., 2022, “Parameter Estimation in Mass Balance Model Applied in Fixed Bed Adsorption Using the Markov Chain Monte Carlo Method”, *Journal of Heat and Mass Transfer Research*, v. 9, pp. 219-232.
- VIEGAS, B.M., MAGALHÃES, E.M., ORLANDE, H.R.B., ESTUMANO, D.C., MACÊDO, E.N., 2023, “Experimental study and mathematical modelling of red mud leaching: application of Bayesian techniques”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 20, pp. 5533-5546.

## CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

Os métodos de extração constituem operações unitárias fundamentais empregadas para a separação de compostos de interesse, utilizando princípios químicos, físicos ou mecânicos. Essa etapa inicial é determinante para a obtenção de produtos naturais bioativos provenientes de matrizes vegetais. A escolha da tecnologia de extração e do sistema solvente depende diretamente da distribuição dos metabólitos na matriz vegetal, bem como de suas propriedades físico-químicas, fatores que influenciam a eficiência e seletividade do processo (Bonfigli et al., 2017; Siqueira et al., 2024).

De acordo com Siqueira et al. (2024), o método de extração deve objetivar o máximo de aproveitamento do conteúdo presente na matriz sólida de interesse, estabelecendo condições operacionais que favoreçam maior rendimento, redução de custos e incremento da produtividade. As estratégias de extração disponíveis podem ser agrupadas em duas categorias principais: técnicas convencionais e técnicas não convencionais, também denominadas emergentes, as quais diferem quanto aos princípios físicos, eficiência energética e impacto ambiental envolvidos.

Dentre esses métodos não convencionais destacam-se os mais eficientes para a extração verde (Green Extraction) de compostos bioativos de matrizes vegetais aqueles que conciliam alto rendimento, baixo impacto ambiental, redução do uso de solventes tóxicos e economia de energia, sem comprometer a integridade dos compostos extraídos (Menezes et al., 2023). São eles, extração por fluido supercrítico, extração por ultrassom, extração por micro-ondas, extração por enzimas, entre outras.

A extração por fluido supercrítico lidera nos aspectos eficiência e sustentabilidade devido à combinação entre suas propriedades termodinâmicas, que permitem ajustar densidade, poder de solvatação e seletividade com boa capacidade preditiva,. O fluido supercrítico, por possuir elevada difusividade, responsável por intensificar a transferência de massa e reduzir substancialmente os tempos de processamento. A separação do extrato por despressurização elimina etapas de evaporação e impede resíduos de solventes, resultando em produtos de elevada pureza e preservação de compostos (Herzyk et al., 2024).

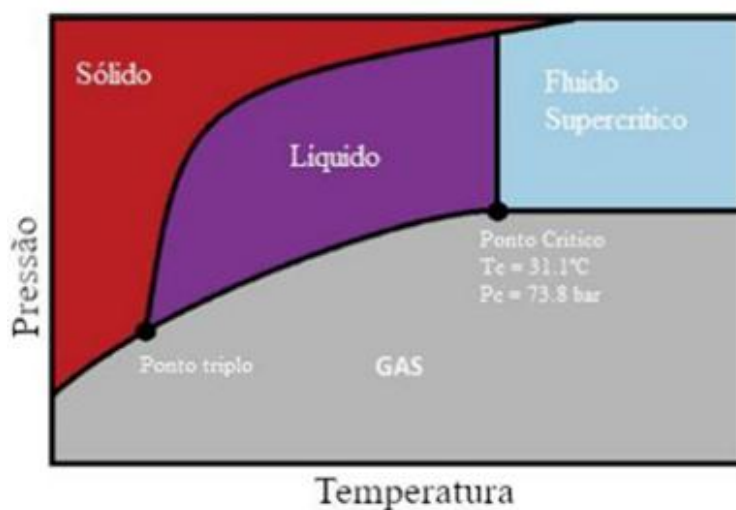
### 2.2. EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO

A extração por fluidos supercríticos (EFS) consolidou-se nas últimas décadas como uma tecnologia de separação avançada de impacto transversal nas indústrias farmacêutica, alimentícia, cosmética e química de especialidades, sendo amplamente reconhecida como uma plataforma sustentável de alta eficiência. O uso de dióxido de carbono supercrítico isoladamente ou em sistemas binários com co-solventes verdes, explora a combinação única de propriedades físico-químicas do estado supercrítico: densidades elevadas, que ampliam o poder de solvatação, e características de transporte semelhantes às de gases, como alta difusividade, baixíssima viscosidade e tensão superficial praticamente nula (Herzyk et al., 2024). Essa configuração híbrida maximiza a penetração do solvente em matrizes porosas, intensifica a transferência de massa e reduz substancialmente o tempo de processamento, resultando em maiores rendimentos e perfis químicos mais estáveis, especialmente para compostos bioativos (Ferreira et al., 2025).

### 2.2.1. Fluido Supercrítico

Conforme Ferreira et al. (2025), quando a temperatura e a pressão de um sistema ultrapassam simultaneamente os valores correspondentes ao ponto crítico, o fluido encontra-se no estado supercrítico, no qual deixa de existir a distinção entre as fases líquida e vapor, não havendo, portanto, equilíbrio líquido-vapor. Esse comportamento termodinâmico pode ser descrito por meio do diagrama de fases do dióxido de carbono, conforme ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.1. Diagrama de fases do dióxido de carbono



Fonte: Jardim et al., 2020.

Nessa condição, o fluido supercrítico apresenta densidade comparável à de líquidos convencionais, o que lhe confere elevada capacidade de solvatação. Em contrapartida, suas propriedades de transporte, especialmente a difusividade, são significativamente superiores às observadas em líquidos, aproximando-se do comportamento típico de gases, o que resulta em intensificação dos fenômenos de transferência de massa (Menezes et. al., 2023; Ferreira et al., 2025).

### **2.2.2. Vantagens**

A extração utilizando fluidos supercríticos destaca-se como uma alternativa sustentável e eficiente em comparação aos métodos convencionais de extração empregados em diversas indústrias, como a cosmética, agrícola, alimentícia e farmacêutica, devido a sua alta seletividade, modulada por ajustes de pressão e temperatura que permitem direcionar o poder solvente. O uso de dióxido de carbono, um solvente inerte e não tóxico, elimina resíduos poluentes e preserva a qualidade dos compostos, resultando em extratos de alta pureza (Siqueira et al., 2025).

A combinação de elevada difusividade e baixa viscosidade do fluido supercrítico maximiza o rendimento e acelera a transferência de massa. Além disso, os sistemas modernos de extração por fluido supercrítico operam de forma automatizada e segura, garantindo reprodutibilidade e viabilidade industrial (Costa et al., 2019; Ferreira et al., 2025).

### **2.2.3. Desvantagens**

A principal limitação associada à extração por fluido supercrítico (EFS) refere-se ao elevado investimento inicial necessário para a implantação do processo, uma vez que a operação em altas pressões requer o uso de equipamentos robustos, materiais específicos e sistemas auxiliares de segurança, o que eleva significativamente os custos de capital. No entanto, conforme destacado por Sovová e Stateva (2019), embora os equipamentos de alta pressão apresentem custos superiores aos empregados em processos de separação convencionais, os custos operacionais tendem a ser menores. Dessa forma, quando o processo é conduzido sob condições operacionais otimizadas e com volumes de extração adequados à escala de produção, os custos globais podem tornar-se comparáveis aos dos métodos tradicionais.

### 2.3. MODELOS MATEMÁTICOS DE EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO

Os modelos matemáticos empregados na descrição da extração por fluido supercrítico (EFS) podem ser classificados em três categorias principais, as quais são (modelos empíricos, modelos simplificados e modelos fenomenológicos). Os modelos empíricos baseiam-se, em geral, em expressões matemáticas simples, caracterizadas por soluções analíticas ou numéricas de rápida implementação. Sua formulação é normalmente construída a partir da concentração inicial do soluto presente na matriz sólida e envolve parâmetros ajustáveis obtidos por regressão aos dados experimentais. Embora apresentem, na maioria dos casos, bons ajustes estatísticos e elevada capacidade de reprodução dos resultados experimentais, os modelos empíricos carecem de fundamentação físico-química. Consequentemente, não permitem a interpretação dos fenômenos de transferência de massa envolvidos no processo de EFS, limitando a compreensão dos mecanismos operacionais e reduzindo significativamente sua aplicabilidade em estudos de otimização do processo. (Jardim et al., 2020).

Os modelos simplificados constituem outra classe amplamente utilizada na modelagem. Esses modelos incorporam equações de taxa e balanços de massa aplicados às fases sólida e fluida, requerendo informações cinéticas e dados de equilíbrio para sua implementação. No entanto, tais abordagens geralmente desconsideram determinados fenômenos físico-químicos relevantes ao processo, como resistências internas mais complexas ou variações estruturais da matriz sólida ao longo da extração. Em termos de parametrização, os modelos simplificados usualmente envolvem um número reduzido de parâmetros ajustáveis. Além disso, sua aplicação exige, ao menos, o conhecimento da concentração inicial do soluto presente, o que limita parcialmente sua capacidade preditiva em condições operacionais distintas (Silva et al., 2014; Ferreira et al., 2025).

Os modelos fenomenológicos, constituem a abordagem mais abrangente e conceitualmente consistente para a descrição da extração. Assim como os modelos simplificados, essas formulações englobam equações de taxa e balanços de massa aplicados às fases sólida e fluida; contudo, diferenciam-se por incorporar de forma explícita um conjunto mais amplo de fenômenos que governam o desempenho do processo. Dentre esses efeitos, destacam-se os padrões de escoamento do fluido no leito, as interações soluto e matriz, o acúmulo de soluto na fase fluida ao longo do leito, a dispersão axial, bem como as resistências externas e internas à transferência de massa. (Ferreira et al., 2025).

### 2.3.1. Modelos Empíricos

Parte das abordagens desenvolvidas para representar a extração por fluido supercrítico em colunas de leito fixo baseia-se em formulações essencialmente empíricas. Essas abordagens recorrem, em geral, a um número reduzido de parâmetros ajustáveis, os quais não possuem significado físico associado aos mecanismos do processo. Esses modelos têm viabilidade limitada, uma vez que foram desenvolvidos por meio de expressões matemáticas simples. Apesar de preverem adequadamente a curva de extração em alguns casos, os modelos empíricos não são adequados para a descrição de fenômenos de transporte e, conseqüentemente, para fins de ampliação de escala e otimização do processo (Jardim et al., 2020; Banafi et al., 2023).

Dentre os modelos empíricos descritos na literatura para a representação do processo de extração, destacam-se aqueles propostos por Naik et al. (1989) e Nguyen et al. (1991). As formulações matemáticas correspondentes a esses modelos são apresentadas nas Equações (2.1) e (2.2), nas quais se expressam as relações utilizadas para a descrição do comportamento da extração ao longo do tempo.

$$e = \frac{e_{\infty} t}{B + t} \quad (2.1)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = -kC_s \quad (2.2)$$

Em que,  $e$  é o rendimento de extração,  $e_{\infty}$  é o rendimento após um tempo infinito de extração,  $t$  é o tempo de extração,  $B$  e  $k$  são constantes cinéticas,  $C_s$  é a concentração de soluto remanescente no substrato.

### 2.3.2 Modelos Simplificados

Devido à elevada complexidade estrutural das matrizes sólidas, aliada à escassez de dados confiáveis de cinética e de equilíbrio requeridos para a formulação de modelos fenomenológicos completos, abordagens de caráter simplificado têm surgido como alternativas relevantes no estudo de processos de extração (Arias et al., 2022). Tais formulações fundamentam-se na adoção de hipóteses restritivas e na identificação dos mecanismos predominantes do sistema, permitindo a redução do grau de complexidade matemática das equações governantes. Como consequência, esses modelos são usualmente expressos por um número limitado de parâmetros ajustáveis, frequentemente relacionados a escalas de tempo características do processo ou a coeficientes globais de

transferência de massa, o que viabiliza sua aplicação em análises preliminares e estudos de engenharia (Banafi et al., 2023).

Segundo Banafi et al., (2023), entre os modelos simplificados mais recorrentes na literatura, destacam-se aqueles baseados no controle por transferência de massa externa e interna, os modelos de natureza difusiva, o modelo de força motriz linear e as abordagens fundamentadas em mecanismos de dessorção, os quais buscam representar, de forma aproximada, o processo de extração por fluido supercrítico.

### **2.3.3. Modelos Fenomenológicos**

A incorporação dos mecanismos de transferência de massa e das interações físico-químicas confere aos modelos fenomenológicos uma elevada capacidade descritiva e preditiva, possibilitando a representação mais fiel do comportamento do sistema ao longo do processo. Essa característica os torna particularmente adequados para aplicações em otimização operacional, projeto de equipamentos e estudos de aumento de escala. No contexto da extração por fluido supercrítico, tais modelos permitem uma análise mais consistente dos fenômenos envolvidos, ao considerar aspectos como a estrutura interna das partículas, resistências difusionais e heterogeneidades da matriz sólida. Dentre as abordagens mais representativas, destacam-se o modelo de células quebradas e intactas proposto por Sovová (1994), o modelo de núcleo encolhido desenvolvido por Goto et al. (1996), além de formulações híbridas que integram diferentes mecanismos de transferência visando uma descrição mais abrangente do processo.

### **2.3.4. Modelos de extração multicomponentes com fluido supercrítico**

A modelagem matemática da extração com fluido supercrítico (EFS) em sistemas multicomponentes representa um desafio adicional em relação aos sistemas monocomponentes, em virtude da coexistência de diferentes espécies químicas com propriedades distintas, interações competitivas e comportamentos de solubilidade fortemente dependentes das condições operacionais. Esses modelos geralmente se baseiam na extensão de formulações fenomenológicas clássicas, incorporando balanços de massa individuais para cada soluto, acoplados por meio de relações de equilíbrio sólido-fluido e de resistências de transferência de massa compartilhadas (Sovová e Stateva, 2019; Banafi et al., 2023).

Apesar da relevância prática dos sistemas multicomponentes, a literatura ainda apresenta um número limitado de modelos matemáticos capazes de descrever, de forma

explícita, a extração com fluido supercrítico. Entre as contribuições existentes, destaca-se o trabalho de Martínez et al. (2003), que propuseram um modelo multicomponente para a extração de oleorresina de gengibre utilizando dióxido de carbono supercrítico. De maneira complementar, Sovová et al. (2017) desenvolveram um modelo de extração supercrítica multicomponente aplicado à matriz vegetal *Ruta graveolens*, ampliando a abordagem fenomenológica clássica para considerar a extração simultânea de diferentes espécies químicas.

#### 2.4. PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO

As propriedades de transporte são parâmetros de fundamental importância para a predição das taxas de transferência de massa em processos de extração com fluidos supercríticos, pois influenciam significativamente na eficiência e no custo operacional do processo (Silva et al., 2014). Segundo Siqueira et al. (2024) a densidade do fluido supercrítico é um dos principais parâmetros responsáveis por sua capacidade solvente, sendo altamente sensível às variações de pressão e temperatura, sobretudo nas proximidades do ponto crítico. Uma das principais vantagens da extração com fluido supercrítico reside na possibilidade de ajuste da solubilidade do soluto por meio do controle das condições operacionais. Esse parâmetro é determinante para o desempenho do processo, pois o aumento da solubilidade resulta diretamente em maiores rendimentos de extração, evidenciando sua relevância no planejamento e na otimização do processo (Siqueira et al., 2024; Ferreira et al., 2025).

Outro parâmetro relevante é a pressão que pode ser utilizada para ajustar a seletividade do processo. A variação de temperatura e pressão tem efeito na densidade do solvente e consequentemente na capacidade de solubilização do soluto. Um aumento na pressão, a temperatura constante, causa um aumento na densidade do fluido supercrítico, elevando assim o seu poder solvente. Para a temperatura, o efeito é mais complexo podendo aumentar ou diminuir o poder de extração (Menezes et al., 2023). Segundo Siqueira et al., (2024), a vazão do solvente supercrítico exerce influência direta sobre a capacidade de extração, sendo comumente associada ao aumento da taxa de remoção do soluto. Contudo, em regimes de vazão elevada, o tempo de residência do fluido no leito pode tornar-se insuficiente para que o solvente atinja a saturação em relação ao soluto. Nessas condições, a eficiência do processo passa a ser limitada por aspectos cinéticos e

de transferência de massa, comprometendo o aproveitamento do potencial solvente do fluido.

Segundo Silva et al., (2014), o tamanho de partícula sólida é um parâmetro determinante na cinética de extração, uma vez que a redução do diâmetro das partículas promove o aumento da área específica disponível para a transferência de massa. Esse efeito tende a intensificar a taxa de extração, favorecendo o contato entre o fluido supercrítico e o soluto. A porosidade do leito exerce influência direta no desempenho da extração por fluido supercrítico, pois determina o volume disponível para o escoamento do solvente. Porosidades adequadas reduzem a queda de pressão e favorecem a distribuição uniforme do fluido ao longo do leito. Em contrapartida, baixos valores de porosidade intensificam resistências à transferência de massa, limitando o acesso do fluido aos poros do sólido (Ferreira et al., 2025).

## 2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARIAS, J., MARTÍNEZ, J., STASHENKO, E., VALLE, J. M., NÚÑEZ, G. A., 2022, “Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of pinocembrin from *Lippia origanoides* distillation residues. 2. Mathematical modeling of mass transfer kinetics as a function of substrate pretreatment”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 180, pp. 105458.
- BANAFI, A., WEE, S. K., TIONG, A. N. T., KONG, Z. Y., SAPTORO, A., SUNARSO, J., 2023, “Modeling of supercritical fluid extraction bed: A critical review”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 193, pp. 685–712.
- BONFIGLI, M.; GODOY, E.; REINHEIMER, M. A.; SCENNA, N.J., 2017, “Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling”, *Journal of Food Engineering*, v. 207, p. 56 – 72.
- COSTA, W. A., BEZERRA, F. W. F., OLIVEIRA, M. S., ANDRADE, E. H. A., SANTOS, A. P. M., CUNHA, V. M. B., SANTOS, D. C. S., BANNA, D. A. D., TEIXEIRA, E., CARVALHO-JR, R. N., 2019, “Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and transesterification of the residual oil from industrial palm kernel cake with supercritical methanol”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 147, pp. 179–187.
- FERREIRA, J. L., MENEZES, E. G. O., JARDIM, A. J. J., CARVALHO-JR, R. N., VIEGAS, B. M., RODRIGUES, E. C., QUARESMA, J. N. N., MACÊDO, E. N., 2025, “Hybrid Approach to Predict the Effective Properties of Supercritical Carbon

- Dioxide Extraction Model with Linear and Nonlinear Phase Equilibrium”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 64, pp. 2880-2894.
- GOTO, M., ROY, B.C., HIROSE, T., 1996, “Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 9, pp. 128–133.
- JARDIM, A. C. C., LOPES, D. S., FERREIRA, J. L. CARVALHO JR, R. N., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N., QUARESMA, J. N. N., 2020, “Supercritical fluid extraction: branched pore model with non-linear equilibrium”, Proceedings of the 18th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, ENCIT-2020, Brazil, 16-20 November.
- MARTÍNEZ, J., MONTEIRO, A.R., ROSA, P.T.V., MARQUES, M.O.M., MEIRELES, M.A.A., 2003, “Multicomponent Model To Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 1057–1063.
- MENEZES, E. G. O., SILVA, A. P. S., SOUSA, K. R. P., AZEVEDO, F. F. M., MORAIS, R. M., CARVALHO-JR, R. N., 2023, “Development of an innovative strategy capable of describing the large-scale extraction of tucumã-of-Pará oil (*Astrocaryum vulgare* Mart.) using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 193, pp. 105825.
- NAIK, S.N., LENTZ, H., MAHESHWARI, R.C., 1989, “Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid—vapor equilibrium conditions”, *Fluid Ph Equilibria*, v. 49, pp. 115–126.
- NGUYEN, K., BARTON, P., SPENCER, J.S., 1991, “Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 4, pp. 40–46.
- SILVA, I. C. M., SANTOS, W. L., LEAL, I. C. R., ZOGHBI, M. G. B., FEIRHMANN, A. C., CABRAL, V. F., MACEDO, E. N., CARDOZO-FILHO, L., 2014, “Extraction of essential oil from *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus* (priprioca) with pressurized CO<sub>2</sub>”, *Journal Supercrit Fluids*, v. 88, pp. 134–141.
- SIQUEIRA, L.M.M., CAMPOS, A.L.B.S, PIRES, F.C.S., FERREIRA, M.C.R., SILVA, A.P.S., MENEZES, E.G.O., RAMOS, I.N.F., KHAYAT, A.S., REGO, J.A.R., CARVALHO JUNIOR, R.N., 2024, “Evaluation of Bioactive Compounds and Antioxidant and Cytotoxic Effects of oil and pulp without açai fat (*Euterpe Oleracea*) obtained by Supercritical Extraction”, *Foods*, v. 13, pp. 2819.

- SOVOVÁ, H., 1994, “Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>—I. Modelling of extraction curves”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, pp. 409–414.
- SOVOVÁ, H., SAJFRTOVÁ, M., STATEVA, R. P., 2017, “A novel model for multicomponent supercritical fluid extraction and its application to *Ruta graveolens*”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 120, pp. 102–112.
- SOVOVÁ, H., STATEVA, R. P., 2019, “New developments in the modelling of carotenoids extraction from microalgae with supercritical CO<sub>2</sub>”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 148, pp. 93–103.

## **CAPÍTULO 3**

### **ARTIGO I – MODELAGEM MATEMÁTICA PARA EXTRAÇÃO DE FLUIDO SUPERCRÍTICO MULTICOMPONENTE BASEADO NA TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DIFUSIVIDADE**

## **Modelagem matemática para extração de fluido supercrítico multicomponente baseado na transferência de massa e difusividade.**

Matos-JR, B. C<sup>1.</sup>, Vilhena, M. B<sup>1.</sup>, Jardim, A. C. C<sup>1.</sup>, Ferreira, J. L<sup>2.</sup>, Viegas, B. M<sup>2.</sup>,  
Quaresma, J. N. N<sup>1.</sup>, Macêdo, E. N<sup>1.</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia,  
Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 66075-110, Brasil.

<sup>2</sup> Faculdade de Biotecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 66075-110,  
Brasil.

### **Resumo**

Neste estudo, desenvolveu-se um modelo matemático para simular o processo de extração por fluido supercrítico (SFE) de múltiplos componentes. O modelo fundamentou-se no balanço de massa diferencial, tanto no leito de extração quanto nas partículas, incorporando as dinâmicas de macro e microporos por meio de uma função de equilíbrio. Para simplificar a coordenada radial do sistema, foram adotadas as técnicas de Análise Clássica de Sistemas Concentrados e a Abordagem das Equações Integrais Acopladas. A formulação resultante foi resolvida numericamente por meio do Método das Linhas, permitindo a obtenção de perfis simulados sob diferentes condições operacionais. Os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura, apresentando boa capacidade preditiva e boa concordância com as curvas cinéticas de extração. A validação do modelo foi confirmada pelos baixos valores de Erro Quadrático Médio Relativo entre os dados experimentais e os valores simulados que apresentaram valores entre 10 a 20%. A capacidade do modelo de representar adequadamente o processo de EFS sob diferentes condições operacionais confirma seu potencial como uma ferramenta eficaz para a simulação e otimização da extração de múltiplos componentes por fluido supercrítico.

Palavras-chave: Extração por fluido supercrítico, transferência de massa, modelagem matemática, Análise Clássica de Sistemas Concentrados, Abordagem das Equações Integrais Acopladas.

### 3.1 – INTRODUÇÃO

Há um interesse crescente na pesquisa e no desenvolvimento de alternativas tecnológicas voltadas para a minimização do impacto ambiental. Essas alternativas buscam a redução do consumo energético, a diminuição da geração de resíduos tóxicos, a otimização na utilização de subprodutos e o aprimoramento contínuo da qualidade e confiabilidade dos produtos (Knez et al., 2019; Soldan et al., 2021; Silva et al., 2025). Dentre as técnicas, destaca-se a extração por fluido supercrítico (EFS), considerada uma tecnologia limpa e consolidada.

A extração por fluido supercrítico é uma técnica não convencional amplamente reconhecida por sua eficiência em diversas aplicações industriais e científicas. Essa abordagem utiliza solventes mantidos em condições específicas de temperatura e pressão, acima de seus respectivos pontos críticos, onde ocorre a transição para o estado supercrítico. Nesse estado, o fluido apresenta propriedades híbridas entre líquido e gás, o que torna essa técnica particularmente vantajosa para a extração de compostos bioativos, purificação de substâncias e desenvolvimento de processos sustentáveis, uma vez que reduz significativamente o uso de solventes orgânicos tóxicos e, conseqüentemente, minimiza os impactos ambientais (Hernandez et al., 2019, Jardim et al., 2020).

A EFS é uma técnica de separação avançada, baseada na capacidade de solvatação e seletividade de fluidos supercríticos (Costa et al., 2019; Menezes et al., 2023). Utiliza solventes em temperaturas e pressões superiores ao ponto crítico (Hernandez et al., 2019), resultando em fluidos com densidade similar à dos gases, viscosidades reduzidas e coeficientes de difusão elevados de acordo com Soldan et al., 2021. Essas características tornam a EFS atrativa comercialmente e oportuna para o setor industrial. Uma aplicação importante é a extração de compostos de alto valor de materiais sólidos, como partes de organismos vegetais como nos trabalhos de Sovová et al. (2017) e Sovová e Stateva (2019). Outro aspecto importante do fluido supercrítico, é a viabilidade de recuperação simplificada do solvente após sua utilização no processo de extração, mediante a aplicação de ajustes de pressão ou temperatura, permitindo uma contínua reciclagem (Soldan et al, 2021). Por conseguinte, Menezes et al., (2023) e Ferreira et al., (2025) relatam que é possível alcançar uma separação eficiente entre o soluto e o solvente em estado supercrítico, obtendo um produto com um elevado nível de pureza.

Dado o aumento contínuo do interesse em utilizar a extração com fluídos supercríticos em aplicações tanto comerciais quanto industriais, é de extrema importância disponibilizar uma modelagem matemática confiável e sólida para esse procedimento, além de otimizar a operação para atingir o rendimento máximo de extração viável. (Banafi et al., 2023). Essa abordagem é essencial para aprimorar a eficiência e a escalabilidade dos dados obtidos em laboratório, visando sua aplicação em cenários industriais. Além de que, a modelagem matemática permite a análise do impacto dos parâmetros operacionais na viabilidade técnica e econômica desses processos industriais (Xiong et al., 2019).

Outro aspecto relevante é o papel central que os modelos matemáticos desempenham na pesquisa e no desenvolvimento de processos de extração supercrítica. Esses modelos permitem a concepção e o dimensionamento de equipamentos industriais de forma mais eficiente, reduzindo a necessidade de experimentação extensiva e repetitiva em escala laboratorial (Xiong et al., 2019; Katiyar et al., 2022). Nesse contexto, a demanda por modelos matemáticos robustos e confiáveis torna-se fundamental, uma vez que seu principal objetivo é prever, com elevada acurácia, o comportamento do sistema e os resultados experimentais, contribuindo para a redução de ensaios laboratoriais redundantes (Banafi et al., 2023).

Nos últimos anos, avanços significativos foram feitos na modelagem matemática dos processos de EFS como é demonstrado nos trabalhos de Silva et al., (2014); Sovová et al. (2019); Myers et al. (2022). Entretanto, a maioria dos estudos se concentra na extração de um único componente, com poucos trabalhos abordando a EFS multicomponente. Nesse sentido, é necessário aprofundar a pesquisa em modelagem matemática de EFS para sistemas multicomponentes para garantir confiabilidade, consistência e maximização do rendimento Arias et al. (2022); Banafi et al., (2023).

A estratégia mais comum para extração multicomponente consiste em ajustar individualmente as curvas de extração para cada substância, ignorando a influência de outros solutos, conforme inicialmente proposto por Sovová (2005). No entanto, essa abordagem não considera a extração multicomponente simultânea e os efeitos interativos entre as difusividades dos componentes e os coeficientes de dispersão axial. A complexidade dos estudos de escalonamento na extração supercrítica, devido à vasta gama de parâmetros, ressalta a necessidade de desenvolver um modelo preditivo que descreva adequadamente as diversas cinéticas de extração (Carvalho-JR et al. 2005; Costa et al., 2019; Menezes et al., 2023).

Este trabalho propõe um novo modelo matemático para a extração supercrítica multicomponente, baseado no balanço de massa diferencial, tanto no leito de extração quanto nas partículas, incorporando as dinâmicas de macro e microporos por meio de uma função de equilíbrio e considerando a extração bicomponente de uma matriz sólida. O modelo incorpora a cinética dos componentes utilizando as técnicas de Análise Clássica de Sistemas Concentrados e a Abordagem das Equações Integrais Acopladas (Cabral et al., 2020; Ferreira et al., 2025; Vilhena et al., 2025) para simplificar e reduzir o conjunto de variáveis independentes. A metodologia de solução do modelo foi obtida pelo Método das Linhas (Lopes et al., 2021, Coimbra et al., 2024) implementado no software MATLAB, os resultados simulados foram comparados com dados experimentais da literatura de Sovová et al., (2017).

## 3.2 – FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

### 3.2.1 – Modelagem Matemática para o processo de EFS em leito compactado

Para o desenvolvimento do modelo matemático, foram adotadas as seguintes hipóteses:

1. A matriz sólida é porosa, esférica, uniforme e possui macro e microporos para os componentes A e B;
2. A transferência de massa no leito e nas partículas é unidimensional e transiente, com velocidade de escoamento do fluido uniforme;
3. O leito tem porosidade constante e as partículas são porosas com valores constantes;
4. Considera-se que o sistema é isobárico e isotérmico;
5. A difusividade nos macros e microporos do componente A em B é simétrica a difusividade do componente B em A;
6. Considera-se a isoterma de Langmuir estendida para multicomponentes de acordo com Girish (2017);

A Figura 3.1 ilustra o escoamento do solvente através do leito contendo partículas sólidas dos componentes A e B, as quais apresentam estrutura porosa composta por macroporos e microporos.

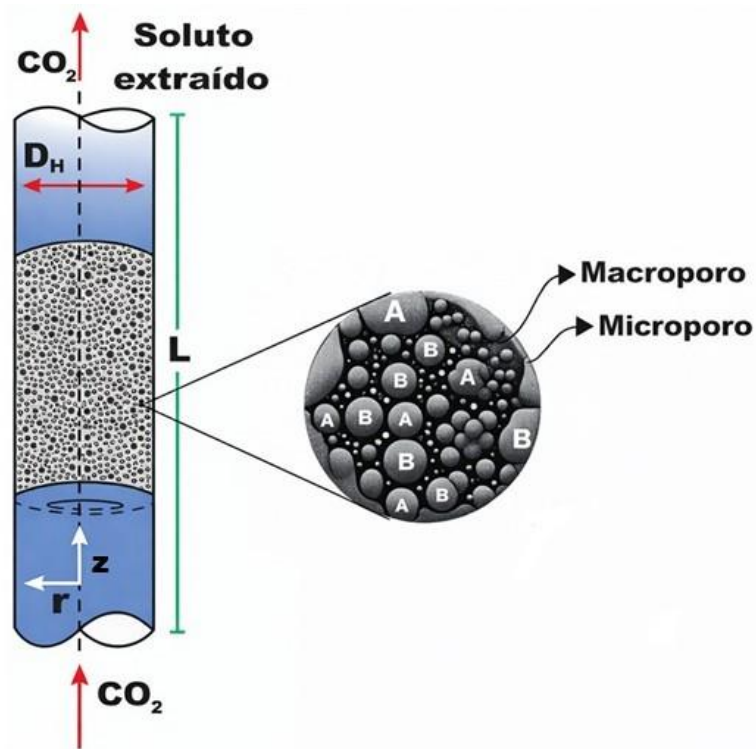


Figura 3.1 – Leito fixo com partículas sólidas com macro e microporos.

Fonte: Adaptado de Ferreira et al. (2025).

A Figura 3.1 ilustra um leito fixo constituído por partículas porosas, as quais apresentam uma estrutura interna caracterizada pela presença de microporos e macroporos. Os componentes de interesse no sistema são representados por A e B. O leito possui altura  $L$  e diâmetro  $D_H$ . O fluido é o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), empregado como solvente no processo. A descrição espacial do sistema é realizada por meio das coordenadas  $z$ , na direção axial, e  $r$ , na direção radial.

### 3.2.2 – Modelo matemático conceitual

O modelo matemático foi baseado no balanço de massa diferencial para as fases fluida e sólida, considerando os fluxos molares convectivo e difusivo na coordenada axial (Mikhailov e Ozisik, 1994; Carvalho-JR et al., 2005; Tosun, 2019). Inicialmente, realizou-se um balanço de massa na partícula com macroporos ( $m_p$ ) e microporos ( $\mu_p$ ), utilizando a coordenada radial e o balanço molar no leito compactado conforme apresenta a Eq. (3.1).

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = E - S \pm R_i''' \quad (3.1)$$

em que  $N_i$  representa o fluxo molar,  $E$  significa a massa que entra no sistema,  $S$  representa a massa que sai do sistema e  $R_i'''$  é o termo de geração. Como não há termo de geração na partícula, a equação (3.2) é expressa em função da concentração, sendo  $r$  a coordenada radial:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_i)}{\partial r} \quad (3.2)$$

Para o fluxo molar total e para a concentração total  $N_i^T$  e  $C_i^T$  tem-se as seguintes equações (3.3-3.5):

$$N_i^T = \varepsilon_p N_i^{mp} + (1 - \varepsilon_p) N_i^{\mu p} \quad (3.3)$$

$$\frac{N_i^T}{V} = \frac{\varepsilon_p N_i^{mp}}{V} + \frac{(1 - \varepsilon_p) N_i^{\mu p}}{V} \quad (3.4)$$

$$C_i^T = \varepsilon_p C_i^{mp} + (1 - \varepsilon_p) C_i^{\mu p} \quad (3.5)$$

em que,  $\varepsilon_p$  simboliza a porosidade na partícula. Substituindo as equações (3.3) e (3.4) na equação (3.2) tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_p C_i^{mp} + (1 - \varepsilon_p) C_i^{\mu p}] = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 [\varepsilon_p N_i^{mp} + (1 - \varepsilon_p) N_i^{\mu p}] \right\} \quad (3.6)$$

Baseado na lei de Fick generalizada para os fluxos molares Eq. (3.7):

$$N_i = - \sum_{k=1}^n D_{ik} \nabla C_k \quad (3.7)$$

Para a fase fluida, o balanço de massa é realizado considerando o termo de geração  $R_i'''$ , de acordo com as Eq. (3.8 – 3.12).

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = E - S \pm R_i''' \quad (3.8)$$

$$E = \varepsilon A N_i \Big|_Z \quad (3.9)$$

$$S = \varepsilon A N_i \Big|_{Z+\Delta Z} \quad (3.10)$$

$$R_i''' = h_m A_s A \Delta z (\varphi_i C_{ip}|_{Rp} - C_{if}) \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial C_{if}}{\partial t} = -\frac{\partial N_{if}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} h_m A_s (\varphi_i C_{ip}|_{Rp} - C_{if}) \quad (3.12)$$

em que,  $A_s$ , é área específica da superfície do leito ( $m^{-1}$ ),  $h_m$ , representa o coeficiente de transferência de massa no filme ( $m/s$ ),  $C_{if}$  é a concentração do componente na fase fluida ( $kg/m^3$ ),  $C_{ip}$  representa a concentração do componente na interface entre a partícula e a fase fluida ( $kg/m^3$ ),  $\varepsilon$  significa a porosidade no leito,  $u_0$  é a velocidade intersticial do fluido ( $m/s$ ).

### 3.2.2.1 – Fase fluida.

O balanço de massa para a fase fluida no leito compactado considera o fluxo molar convectivo e difusivo na coordenada  $z$ , conforme as equações (3.13-3.14):

$$\frac{\partial C_{af}}{\partial t} = -\frac{\partial N_{af}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} h_m A_s (\varphi_a C_{ap}|_{Rp} - C_{af}), \quad 0 < z < L, \quad t > 0 \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial C_{bf}}{\partial t} = -\frac{\partial N_{bf}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} h_m A_s (\varphi_b C_{bp}|_{Rp} - C_{bf}), \quad 0 < z < L, \quad t > 0 \quad (3.14)$$

Considerando que o balanço de massa para a fase fluida no leito compactado leva em conta os fluxos molares convectivo e difusivo ao longo da coordenada  $z$ , então as equações de transferência de massa podem ser escritas conforme as equações (3.13) a (3.24):

$$\frac{\partial N_{af}}{\partial z} = u_o \frac{\partial C_{af}}{\partial z} - \left( Dax_{AA} \frac{\partial^2 C_{af}}{\partial z^2} + Dax_{AB} \frac{\partial^2 C_{bf}}{\partial z^2} \right) \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial N_{bf}}{\partial z} = u_o \frac{\partial C_{bf}}{\partial z} - \left( Dax_{BA} \frac{\partial^2 C_{af}}{\partial z^2} + Dax_{BB} \frac{\partial^2 C_{bf}}{\partial z^2} \right) \quad (3.16)$$

o  $Dax$  representa o coeficiente de dispersão axial ( $m^2/s$ ). Realizando as substituições das equações (3.15) em (3.13) e (3.16) em (3.14), têm-se as seguintes equações para a fase fluida:

$$\frac{\partial C_{af}}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_{af}}{\partial z} = \left( D_{axAA} \frac{\partial^2 C_{af}}{\partial z^2} + D_{axAB} \frac{\partial^2 C_{bf}}{\partial z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} h_m A_s (\varphi_A C_{ap}|_{Rp} - C_{af}), \quad 0 < z < L, t > 0 \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial C_{bf}}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_{bf}}{\partial z} = \left( D_{axBA} \frac{\partial^2 C_{af}}{\partial z^2} + D_{axBB} \frac{\partial^2 C_{bf}}{\partial z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} h_m A_s (\varphi_B C_{bp}|_{Rp} - C_{bf}), \quad 0 < z < L, t > 0 \quad (3.18)$$

Com as seguintes condições iniciais:

$$C_{af}(z, 0) = C_{af0}, \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.19)$$

$$C_{bf}(z, 0) = C_{bf0}, \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.20)$$

Para as condições de contorno ao longo da coordenada axial  $z$ , é necessário realizar um balanço de transferência de massa. Na posição  $z = 0$ , em que a entrada é igual à saída, tem-se:

$$-\left( D_{axAA} \frac{\partial C_{af}}{\partial z} \Big|_{z=0} + D_{axAB} \frac{\partial C_{bf}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) = u_o [C_{afe}(0, t) - C_{af}(0, t)], \quad t > 0 \quad (3.21)$$

$$-\left( D_{axBA} \frac{\partial C_{af}}{\partial z} \Big|_{z=0} + D_{axBB} \frac{\partial C_{bf}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) = u_o [C_{bfe}(0, t) - C_{bf}(0, t)], \quad t > 0 \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial C_{af}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0, \quad t > 0 \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial C_{bf}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0, \quad t > 0 \quad (3.24)$$

### 3.2.2.2 – Fase Sólida

Para essa fase, foram desenvolvidas as equações do fluxo molar para os macros e microporos usando a isoterma de Langmuir estendida, amplamente utilizada para descrever o equilíbrio de adsorção competitiva entre diferentes espécies (Girish, 2017), conforme descrito nas equações (3.13-15). Adicionalmente, foi usada uma função de equilíbrio para determinar o coeficiente de difusão nos microporos em função das propriedades dos macroporos, conforme apresentado nas equações (3.25) a (3.38).

$$C_i^{\mu p} = f(C_i^{mp}) \quad \therefore \quad \frac{\partial C_i^{\mu p}}{\partial r} = \frac{\partial f_i}{\partial C_i^{mp}} \frac{\partial C_i^{mp}}{\partial r} \quad (3.25.a,b)$$

$$f_1 = \frac{q_{mA} b_a C_a^{mp}}{1 + b_a C_a^{mp} + b_b C_b^{mp}} \quad (3.26)$$

$$f_2 = \frac{q_{mB} b_b C_b^{mp}}{1 + b_a C_a^{mp} + b_b C_b^{mp}} \quad (3.27)$$

$$f_{1A} = \frac{\partial f_1}{\partial C_a^{mp}} \quad \therefore \quad f_{2A} = \frac{\partial f_2}{\partial C_a^{mp}} \quad (3.28.a,b)$$

$$f_{1B} = \frac{\partial f_1}{\partial C_b^{mp}} \quad \therefore \quad f_{2B} = \frac{\partial f_2}{\partial C_b^{mp}} \quad (3.29.a,b)$$

$$\frac{\partial C_a^{\mu p}}{\partial r} = f_{1A} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial r} + f_{1B} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial r} \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial C_b^{\mu p}}{\partial r} = f_{2A} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial r} + f_{2B} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial r} \quad (3.31)$$

$$E_{A1} = [\varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) f_{1A}] \quad \therefore \quad E_{A2} = (1 - \varepsilon_P) f_{2A} \quad (3.32.a,b)$$

$$E_{B1} = (1 - \varepsilon_P) f_{1B} \quad \therefore \quad E_{B2} = [\varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) f_{2B}] \quad (3.33.a,b)$$

$$D_{efAA} = [\varepsilon_P D_{AA}^{mp} + (1 - \varepsilon_P) (D_{AA}^{\mu p} f_{1A} + D_{AB}^{\mu p} f_{2A})] \quad (3.34)$$

$$D_{efAB} = [\varepsilon_P D_{AB}^{mp} + (1 - \varepsilon_P) (D_{AA}^{\mu p} f_{1B} + D_{AB}^{\mu p} f_{2B})] \quad (3.35)$$

$$D_{efBA} = [\varepsilon_P D_{BA}^{mp} + (1 - \varepsilon_P) (D_{BA}^{mp} f_{1A} + D_{BB}^{mp} f_{2A})] \quad (3.36)$$

$$D_{efBB} = [\varepsilon_P D_{BB}^{mp} + (1 - \varepsilon_P) (D_{BA}^{\mu p} f_{1B} + D_{BB}^{\mu p} f_{2B})] \quad (3.37)$$

$$\varphi_A = \left[ \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) \frac{q_{mA} b_a}{(1 + b_a C_a^{mp} + b_b C_b^{mp})} \right] \quad (3.38.a)$$

$$\varphi_B = \left[ \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) \frac{q_{mB} b_b}{(1 + b_a C_a^{mp} + b_b C_b^{mp})} \right] \quad (3.38.b)$$

Reorganizando as equações (3.25-3.38), obtém-se as seguintes condições de contorno para o transporte de soluto da partícula para o seio do fluido em  $r = R_p$ .

$$-\left( D_{efAA} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} + D_{efAB} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \right) = h_m [\varphi_A C_a^{mp}(R_p, t, z) - C_{af}(z, t)], \quad 0 \leq z \leq L, \quad t > 0 \quad (3.39)$$

$$-\left( D_{efBA} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} + Def_{BB} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \right) = h_m [\varphi_B C_b^{mp}(R_p, t, z) - C_{bf}(z, t)], \quad 0 \leq z \leq L, t > 0 \quad (3.40)$$

Considerando a fase fluida e a fase s3lida com as suas condi37es iniciais e de contorno:

$$\frac{\partial C_{af}}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_{af}}{\partial z} = \left( D_{axAA} \frac{\partial^2 C_{af}}{\partial z^2} + D_{axAB} \frac{\partial^2 C_{bf}}{\partial z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} h_m A_s (\varphi_A C_{ap} \Big|_{R_p} - C_{af}), \quad 0 < z < L, t > 0 \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial C_{bf}}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_{bf}}{\partial z} = \left( D_{axBA} \frac{\partial^2 C_{af}}{\partial z^2} + D_{axBB} \frac{\partial^2 C_{bf}}{\partial z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} h_m A_s (\varphi_B C_{bp} \Big|_{R_p} - C_{bf}), \quad 0 < z < L, t > 0 \quad (3.42)$$

$$E_{A1} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial t} + E_{B1} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( D_{efAA} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial r} + D_{efAB} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial r} \right) \right], \quad 0 \leq r \leq R_p, 0 \leq z \leq L, t > 0 \quad (3.43)$$

$$E_{A2} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial t} + E_{B2} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( D_{efBA} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial r} + D_{efBB} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial r} \right) \right], \quad 0 \leq r \leq R_p, 0 \leq z \leq L, t > 0 \quad (3.44)$$

$$C_{af}(z, 0) = C_{af0} \quad \therefore \quad C_{bf}(z, 0) = C_{bf0}, \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.45.a,b)$$

$$C_a^{mp}(r, 0, z) = C_{a0} \quad \therefore \quad C_b^{mp}(r, 0, z) = C_{b0}, \quad 0 \leq r \leq R_p, \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.46.a,b)$$

$$-\left( D_{axAA} \frac{\partial C_{af}}{\partial z} \Big|_{z=0} + D_{axAB} \frac{\partial C_{bf}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) = u_o [C_{afe}(0, t) - C_{af}(0, t)], \quad \frac{\partial C_{af}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0, \quad t > 0 \quad (3.47)$$

$$-\left( D_{axBA} \frac{\partial C_{af}}{\partial z} \Big|_{z=0} + D_{axBB} \frac{\partial C_{bf}}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) = u_o [C_{bfe}(0, t) - C_{bf}(0, t)], \quad \frac{\partial C_{bf}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0, \quad t > 0 \quad (3.48)$$

$$\frac{\partial C_a^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \therefore \quad \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad t > 0 \quad (3.49.a,b)$$

$$-\left( D_{efAA} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} + Def_{AB} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \right) = h_m [\varphi_A C_a^{mp}(R_p, t, z) - C_{af}(z, t)], \quad 0 \leq z \leq L, t > 0 \quad (3.50)$$

$$-\left( D_{efBA} \frac{\partial C_a^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} + Def_{BB} \frac{\partial C_b^{mp}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \right) = h_m [\varphi_B C_b^{mp}(R_p, t, z) - C_{bf}(z, t)], \quad 0 \leq z \leq L, t > 0 \quad (3.51)$$

### 3.2.3 – Adimensionaliza37o do sistema

Considerando a modificação do modelo para torná-lo em função da concentração inicial do componente A, principal soluto no processo de EFS, as funções acopladas ao sistema, em sua forma adimensional, são definidas nas equações (3.52) a (3.54).

$$Y_A = \frac{C_{af}}{C_{a0}}, Y_B = \frac{C_{bf}}{C_{a0}}, X_A = \frac{C_a^{mp}}{C_{a0}}, X_B = \frac{C_b^{mp}}{C_{a0}}, Y_{AE} = \frac{C_{afe}}{C_{a0}}, Y_{BE} = \frac{C_{bfe}}{C_{a0}}$$

$$Z = \frac{z}{L}, \eta = \frac{r}{R_p}, \tau = \frac{u_o t}{L}, X_{B0} = \frac{C_{b0}}{C_{a0}}, \alpha_o = \frac{D_{AB}^{mp}}{D_{AA}^{mp}}, \alpha_1 = \frac{D_{BA}^{mp}}{D_{BB}^{mp}}, \theta_1 = \frac{D_{AA}^{mp} L}{u_o R_p^2} \quad (3.52.a,y)$$

$$\theta_2 = \frac{D_{BB}^{mp} L}{u_o R_p^2}, \omega_0 = \frac{D_{axAB}}{D_{axAA}}, \omega_1 = \frac{D_{axBA}}{D_{axAA}}, \omega_2 = \frac{D_{axBB}}{D_{axAA}}, Pe = \frac{u_o L}{D_{axAA}}, Km = \frac{A_s h_m L}{u_o}$$

$$Bim_A = \frac{h_m R_p}{D_{AA}^{mp}}, Bim_B = \frac{h_m R_p}{D_{BB}^{mp}}, \gamma_A = b_a C_{a0}, \gamma_B = b_b C_{a0}, K_A = q_{mA} b_a, K_B = q_{mB} b_b$$

$$\lambda_A = \left[ \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) \frac{K_A}{(1 + \gamma_A X_A + \gamma_B X_B)} \right]; \lambda_B = \left[ \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) \frac{K_B}{(1 + \gamma_A X_A + \gamma_B X_B)} \right]$$

$$F_{1A} = \frac{K_A (1 + \gamma_B X_B)}{(1 + \gamma_A X_A + \gamma_B X_B)^2}; F_{1B} = \frac{-K_A \gamma_B X_A}{(1 + \gamma_A X_A + \gamma_B X_B)^2}; F_{2A} = \frac{-K_B \gamma_A X_B}{(1 + \gamma_A X_A + \gamma_B X_B)^2}$$

$$F_{2B} = \frac{K_B (1 + \gamma_A X_A)}{(1 + \gamma_A X_A + \gamma_B X_B)^2}; G_{A1} = [\varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) F_{1A}]; G_{A2} = (1 - \varepsilon_P) F_{2A}$$

$$G_{B1} = (1 - \varepsilon_P) F_{1B}; G_{B2} = [\varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) F_{2B}]; d_{AA1} = \frac{D_{AA}^{\mu p}}{D_{AA}^{mp}} \quad (3.53.a,r)$$

$$d_{AA2} = \frac{D_{AB}^{\mu p}}{D_{AA}^{mp}}; d_{AB1} = \frac{D_{AB}^{\mu p}}{D_{AB}^{mp}}; d_{AB2} = \frac{D_{AA}^{\mu p}}{D_{AB}^{mp}}; d_{BA1} = \frac{D_{BA}^{\mu p}}{D_{BA}^{mp}}$$

$$d_{BA2} = \frac{D_{BB}^{\mu p}}{D_{BA}^{mp}}; d_{BB2} = \frac{D_{BA}^{\mu p}}{D_{BB}^{mp}}; d_{BB1} = \frac{D_{BB}^{\mu p}}{D_{BB}^{mp}}$$

$$\frac{D_{ef AA}^{mp}}{D_{AA}^{mp}} = \dot{D}_{ef AA} = [\varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) (d_{AA1} F_{1A} + d_{AA2} F_{2A})]$$

$$\frac{D_{ef AB}^{mp}}{D_{AB}^{mp}} = \dot{D}_{ef AB} = [\varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) (d_{AB2} F_{1B} + d_{AB1} F_{2B})] \quad (3.54.a,d)$$

$$\frac{D_{ef BA}^{mp}}{D_{BA}^{mp}} = \dot{D}_{ef BA} = [\varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) (d_{BA1} F_{1A} + d_{BA2} F_{2A})]$$

$$\frac{D_{ef BB}^{mp}}{D_{BB}^{mp}} = \dot{D}_{ef BB} = [\varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) (d_{BB2} F_{1B} + d_{BB1} F_{2B})]$$

Com a adimensionalização do processo de EFS, obtém-se as seguintes equações (3.55-3.63):

$$\frac{\partial Y_A}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_A}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + \omega_0 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_A X_A|_{\eta=1} - Y_A), \quad 0 < Z < 1, \tau > 0 \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_B}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left( \omega_1 \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + \omega_2 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_B X_B|_{\eta=1} - Y_B), \quad 0 < Z < 1, \tau > 0 \quad (3.56)$$

$$G_{A1} \frac{\partial X_A}{\partial \tau} + G_{B1} \frac{\partial X_B}{\partial \tau} = \frac{\theta_1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \eta^2 \left( \dot{D}_{ef AA} \frac{\partial X_A}{\partial \eta} + \alpha_0 \dot{D}_{ef AB} \frac{\partial X_B}{\partial \eta} \right) \right], \quad 0 < \eta < 1, \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.57)$$

$$G_{A2} \frac{\partial X_A}{\partial \tau} + G_{B2} \frac{\partial X_B}{\partial \tau} = \frac{\theta_2}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \eta^2 \left( \alpha_1 \dot{D}_{ef BA} \frac{\partial X_A}{\partial \eta} + \dot{D}_{ef BB} \frac{\partial X_B}{\partial \eta} \right) \right], \quad 0 < \eta < 1, \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.58)$$

$$Y_A(Z, 0) = Y_{A0} \quad \therefore \quad Y_B(Z, 0) = Y_{B0}, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.59.a,b)$$

$$X_A(\eta, Z, 0) = 1 \quad \therefore \quad X_B(\eta, Z, 0) = \frac{Cb_0}{Ca_0} = X_B, \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.60.a,b)$$

$$-\left( \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + \omega_0 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right) = Pe [Y_{AE}(0, \tau) - Y_A(0, \tau)], \quad \frac{\partial Y_A}{\partial Z} \Big|_{Z=1} = 0, \quad \tau > 0 \quad (3.61)$$

$$-\left( \omega_1 \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + \omega_2 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right) = Pe [Y_{BE}(0, \tau) - Y_B(0, \tau)], \quad \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \Big|_{Z=1} = 0, \quad \tau > 0 \quad (3.62)$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0, \quad \frac{\partial X_B}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = 0, \quad 0 \leq Z \leq 1, \quad \tau > 0 \quad (3.63.a,b)$$

$$-\left( \dot{D}_{ef AA} \frac{\partial X_A}{\partial \eta} + \alpha_0 \dot{D}_{ef AB} \frac{\partial X_B}{\partial \eta} \right) = Bim_A [\lambda_A(1, \tau, Z) X_A(1, \tau, Z) - Y_A], \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.64)$$

$$-\left( \alpha_1 \dot{D}_{ef BA} \frac{\partial X_A}{\partial \eta} + \dot{D}_{ef BB} \frac{\partial X_B}{\partial \eta} \right) = Bim_B [\lambda_B(1, \tau, Z) X_B(1, \tau, Z) - Y_B], \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.65)$$

Antes de ser resolvido pelo Método das Linhas, o modelo matemático proposto será simplificado e comparado utilizando três diferentes aproximações: CLSA, CIEA (H<sub>11</sub>/CLSA) e CIEA (H<sub>11</sub>/H<sub>00</sub>).

### 3.3 – METODOLOGIA

Inicialmente, foi realizada uma aproximação para obtenção do potencial médio ao longo da coordenada radial do balanço da partícula, utilizando a técnica da análise clássica de sistemas concentrados e a abordagem de equações integrais acopladas

(Hermite e Borchardt, 1878; Dantas et al., 2007; Cardoso et al., 2014; Anjos et al., 2021). Com o objetivo de simplificar a formulação do sistema de equações, adotou-se a hipótese de que as partículas são suficientemente pequenas. Para a resolução do modelo matemático proposto, foram consideradas três abordagens: uma baseada na Análise Clássica de Sistemas Concentrados e duas utilizando aproximações de Hermite, por meio do Método das Equações Integrais Acopladas.

### 3.3.1 – Potencial Médio

Considerando as partículas pequenas, um potencial médio foi definido para a função da concentração na fase sólida ( $X_i$ ). Este conceito é aplicado na formulação do operador integral, utilizado para a resolução média das PDEs, onde as equações são integradas na variável  $\eta$  no intervalo  $[0, 1]$ , conforme as equações (3.66-3.71) (An e Su, 2011; Barros e Sphaier, 2019).

$$X_i = \frac{\int_V X_i(\eta, Z, \tau) dV}{\int_V dV} \quad \therefore \quad \frac{\int_{\eta=0}^1 4\pi\eta^2 X_i d\eta}{\int_{\eta=0}^1 4\pi\eta^2 d\eta} \quad \therefore \quad X_i(Z, \tau) = 3 \int_0^1 \eta^2 X_i d\eta \quad (3.66.a,b)$$

$$X_A(\eta=0, Z, \tau) \cong X_{A0}(Z, \tau) \quad \therefore \quad X_A(\eta=1, Z, \tau) \cong X_{A1}(Z, \tau) \quad (3.67.a,b)$$

$$X_B(\eta=0, Z, \tau) \cong X_{B0}(Z, \tau) \quad \therefore \quad X_B(\eta=1, Z, \tau) \cong X_{B1}(Z, \tau) \quad (3.68.a,b)$$

$$\int_0^1 \eta^2 \left( \frac{G_{A1}}{\theta_1} \frac{\partial X_A}{\partial \tau} + \frac{G_{B1}}{\theta_1} \frac{\partial X_B}{\partial \tau} \right) d\eta = \int_0^1 \eta^2 \left\{ \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \eta^2 \left( \dot{D}_{ef AA} \frac{\partial X_A}{\partial \eta} + \alpha_0 \dot{D}_{ef AB} \frac{\partial X_B}{\partial \eta} \right) \right] \right\} d\eta \quad (3.69)$$

$$\int_0^1 \eta^2 \left( \frac{G_{A1}}{\theta_1} \frac{\partial X_A}{\partial \tau} + \frac{G_{B1}}{\theta_1} \frac{\partial X_B}{\partial \tau} \right) d\eta = \left( \eta^2 \phi_A \Big|_1 - \eta^2 \phi_A \Big|_0 \right) \therefore \int_0^1 \eta^2 \left( \frac{G_{A1}}{\theta_1} \frac{\partial X_A}{\partial \tau} + \frac{G_{B1}}{\theta_1} \frac{\partial X_B}{\partial \tau} \right) d\eta = \phi_A \Big|_1 \quad (3.70)$$

$$-\left( \dot{D}_{ef AA} \frac{\partial X_A}{\partial \eta} + \alpha_0 \dot{D}_{ef AB} \frac{\partial X_B}{\partial \eta} \right) = \text{Bim}_A(\lambda_A \Big|_{\eta=1} X_A \Big|_{\eta=1} - Y_A) \therefore \phi_A = \dot{D}_{ef AA} \frac{\partial X_A}{\partial \eta} + \alpha_0 \dot{D}_{ef AB} \frac{\partial X_B}{\partial \eta} \quad (3.71)$$

Utilizando a condição de contorno, obtêm-se as equações (3.72-3.75):

$$\lambda_A(\eta=1, Z, \tau) = \lambda_{A1}(Z, \tau) \quad \therefore \quad -\phi_A \Big|_1 = \text{Bim}_A(\lambda_{A1}(Z, \tau) X_A \Big|_{\eta=1} - Y_A) \quad (3.72.a,b)$$

$$\lambda_B(\eta=1, Z, \tau) = \lambda_{B1}(Z, \tau) \quad \therefore \quad -\phi_B \Big|_1 = \text{Bim}_B(\lambda_{B1}(Z, \tau) X_B \Big|_{\eta=1} - Y_B) \quad (3.73.a,b)$$

Essa estratégia reduz o número de variáveis independentes por meio de um processo de média aplicado à função de equilíbrio, conforme apresentado nas equações (3.66), (3.67) e (3.68).

$$\begin{aligned}
 F_{1A} = & F_{1A} + (X_A - X_A) \left. \frac{\partial F_{1A}}{\partial X_A} \right|_{X_A} + (X_B - X_B) \left. \frac{\partial F_{1A}}{\partial X_B} \right|_{X_B} + \frac{(X_A - X_A)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 F_{1A}}{\partial X_A^2} \right|_{X_A} + \dots \\
 & + \frac{(X_B - X_B)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 F_{1A}}{\partial X_B^2} \right|_{X_B} + \dots + \frac{(X_A - X_A)^n}{n!} \left. \frac{\partial^n F_{1A}}{\partial X_A^n} \right|_{X_A} + \frac{(X_B - X_B)^n}{n!} \left. \frac{\partial^n F_{1A}}{\partial X_B^n} \right|_{X_B}
 \end{aligned} \tag{3.74}$$

$$F_{1A} \cong F_{1A}(X_A, X_B) \tag{3.75}$$

### 3.3.2 – Análise Clássica de Sistemas Concentrados (CLSA)

Com o intuito de realizar uma análise de soluções para o sistema de equações diferenciais parciais (PDEs), são comparadas três aproximações (CLSA,  $H_{11}/CLSA$  e  $H_{11}/H_{00}$ ) com a finalidade de reduzir ou aproximar as variáveis independentes, preservando suas informações e condições estabelecidas (Traiano et al., 1997; Corrêa e Cotta, 1998; Reis et al., 2000). Dessa forma, é possível estabelecer uma equação matemática onde os potenciais na superfície são aproximados pelos seus valores médios. A Tabela 3.1 apresenta as concentrações aproximadas pelos potenciais médios na fase sólida, suas derivadas e as aproximações das funções de equilíbrio dos microporos para os macroporos, conforme as equações (3.76-3.85).

Tabela 3.1 – Aproximações das concentrações e das funções de equilíbrio pela análise clássica.

---

**Análise Clássica de Sistemas Concentrados**

---

**Concentrações na fase sólida (3.76 - 3.79)**

---

$$X_{A1} \cong X_A \qquad X_{B1} \cong X_B \qquad \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^1 \eta^2 X_A d\eta \cong \frac{1}{3} \frac{\partial X_A}{\partial \tau} \qquad \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^1 \eta^2 X_B d\eta \cong \frac{1}{3} \frac{\partial X_B}{\partial \tau}$$


---

**Funções de Equilíbrio (3.80 - 3.85)**

---

$$F_{1A}|_1 = \frac{K_A(1+\gamma_B X_{B1})}{(1+\gamma_A X_{A1}+\gamma_B X_{B1})^2} \cong F_{1A} = \frac{K_A(1+\gamma_B X_B)}{(1+\gamma_A X_A+\gamma_B X_B)^2} \qquad F_{1B}|_1 = \frac{-K_A \gamma_B X_{A1}}{(1+\gamma_A X_{A1}+\gamma_B X_{B1})^2} \cong F_{1B} = \frac{-K_A \gamma_B X_A}{(1+\gamma_A X_A+\gamma_B X_B)^2}$$

$$F_{2A}|_1 = \frac{-K_B \gamma_A X_{B1}}{(1+\gamma_A X_{A1}+\gamma_B X_{B1})^2} \cong F_{2A} = \frac{-K_B \gamma_A X_B}{(1+\gamma_A X_A+\gamma_B X_B)^2} \qquad F_{2B}|_1 = \frac{K_B(1+\gamma_A X_{A1})}{(1+\gamma_A X_{A1}+\gamma_B X_{B1})^2} \cong F_{2B} = \frac{K_B(1+\gamma_A X_A)}{(1+\gamma_A X_A+\gamma_B X_B)^2}$$

$$\lambda_{A|_1} = \left[ \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) \frac{K_A}{(1+\gamma_A X_{A1}+\gamma_B X_{B1})} \right] \cong \lambda_A = \left[ \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) \frac{K_A}{(1+\gamma_A X_A+\gamma_B X_B)} \right]$$

$$\lambda_{B|_1} = \left[ \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) \frac{K_B}{(1+\gamma_A X_{A1}+\gamma_B X_{B1})} \right] \cong \lambda_B = \left[ \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) \frac{K_B}{(1+\gamma_A X_A+\gamma_B X_B)} \right]$$


---

É possível desenvolver uma formulação simplificada para as PDEs, eliminando a dependência espacial em relação à coordenada radial da partícula ( $\eta$ ), conforme representado nas equações (3.86) a (3.93).

$$\frac{\partial Y_A}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_A}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + \omega_0 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_A X_A - Y_A), \quad 0 < Z < 1, \tau > 0 \quad (3.86)$$

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_B}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left( \omega_1 \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + \omega_2 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_B X_B - Y_B), \quad 0 < Z < 1, \tau > 0 \quad (3.87)$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial \tau} \left[ \frac{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) F_{1A}}{3\theta_1} \right] + \frac{\partial X_B}{\partial \tau} \left[ \frac{(1-\varepsilon_p) F_{1B}}{3\theta_1} \right] = -Bim_A (\lambda_A X_A - Y_A), \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.88)$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial \tau} \left[ \frac{(1-\varepsilon_p) F_{2A}}{3\theta_2} \right] + \frac{\partial X_B}{\partial \tau} \left[ \frac{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) F_{2B}}{3\theta_2} \right] = -Bim_B (\lambda_B X_B - Y_B), \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.89)$$

$$Y_A(Z, 0) = Y_{A0} \quad \therefore \quad Y_B(Z, 0) = Y_{B0}, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.90.a,b)$$

$$X_A(Z, 0) = 1 \quad \therefore \quad X_B(Z, 0) = X_B, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.91.a,b)$$

$$\left( \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + \omega_0 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right) = -Pe [Y_{AE}(0, \tau) - Y_A(0, \tau)], \quad \left. \frac{\partial Y_A}{\partial Z} \right|_{Z=1} = 0, \quad \tau > 0 \quad (3.92)$$

$$\left( \omega_1 \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + \omega_2 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right) = -Pe [Y_{BE}(0, \tau) - Y_B(0, \tau)], \quad \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \Big|_{Z=1} = 0, \quad \tau > 0 \quad (3.93)$$

### 3.3.3 – Abordagem das Equações Integrais Acopladas (CIEA)

Foi aplicada a técnica de aproximação por Hermite e Borchardt (1878), utilizando integrais baseadas em seus valores e derivadas nos limites de integração (Macêdo et al., 2000; Cardoso et al., 2014; Vilhena et al., 2025). É possível formular o mesmo sistema de equações com simplificação matemática semelhante à análise clássica. A formulação varia conforme a ordem de aproximação de Hermite, seguindo as regras do trapézio ( $H_{00}$ ) e do trapézio corrigida ( $H_{11}$ ), conforme as equações (3.94 - 3.99) (Mennig e Ozisik, 1985; Dantas et al., 2007; Ferreira et al., 2025).

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x) dx \cong \sum_{v=0}^{\alpha} C_v y_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\beta} D_v y_i^{(v)} \quad (3.94)$$

em que  $y(x)$  e sua derivada  $y^{(v)}(x)$  são definidas para todo  $x \in (x_{i-1}, x_i)$ , assumindo que o valor numérico de  $y^{(v)}(x_{i-1}) = y_{i-1}^{(v)}$  para  $v = 0, 1, 2, \dots, \alpha$  e  $y^{(v)}(x) = y_i^{(v)}$  para  $v = 0, 1, 2, \dots, \beta$  são disponíveis nos pontos finais do intervalo. Do mesmo modo, a integral  $y(x)$  é expressa como uma combinação linear de  $y_{i-1}, y_i$  e suas derivadas  $y_{i-1}^{(v)}$  até a ordem  $v = \alpha$  e  $y_i^{(v)}(x_i)$  até a ordem  $v = \beta$ , conhecido como  $H_{\alpha, \beta}$  (Naveira et al., 2009; Cardoso et al., 2014) e representado pela equação. (3.95):

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x) dx = \sum_{v=0}^{\alpha} C_v(\alpha, \beta) h_i^{v+1} y_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\beta} C_v(\beta, \alpha) h_i^{v+1} y_i^{(v)} \quad (3.95)$$

em que:

$$h_i = x_i - x_{i-1} \quad (3.96)$$

$$C_v(\alpha, \beta) = \frac{(\alpha + \beta)! (\alpha + \beta + 1 - v)!}{(v + 1)! (\alpha - v)! (\alpha + \beta + 2)!} \quad (3.97)$$

Nesse contexto, as aproximações de Hermite, incluindo a regra do trapézio e a regra do trapézio reduzida, além da análise clássica, foram selecionadas para a resolução e simplificação do modelo proposto.

$$H_{00} \rightarrow \int_0^h y(x)dx \cong \frac{h}{2}[y(0) + y(h)] \quad (3.98)$$

$$H_{11} = \int_0^h y(x)dx \cong \frac{h}{2}[y(0) + y(h)] + \frac{h^2}{12}[y'(0) - y'(h)] \quad (3.99)$$

As aproximações, como no sistema de análise clássica, simplificam o modelo matemático e eliminam a dependência espacial em  $\eta$ . Após aplicar essa metodologia, obtém-se um novo sistema de PDEs e ODEs em termos de potenciais médios, diferenciando suas funções de equilíbrio.

### 3.3.3.1 – CIEA – $H_{11}$ /CLSA

A CIEA foi aplicada ao modelo matemático para reduzir as variáveis independentes e simplificar o sistema de PDEs em ODEs (Traiano et al., 1997; Corrêa e Cotta, 1998). A análise clássica foi usada para a função de equilíbrio, equações (3.76 - 3.85), enquanto as equações (3.100 - 3.112) representam o sistema de PDEs e ODEs.

$$\frac{\partial Y_A}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_A}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + \omega_0 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_{A1} X_{A1} - Y_A), \quad 0 < Z < 1, \tau > 0 \quad (3.100)$$

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_B}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left( \omega_1 \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + \omega_2 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right) + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_{B1} X_{B1} - Y_B), \quad 0 < Z < 1, \tau > 0 \quad (3.101)$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial \tau} \left[ \frac{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)F_{1A}}{3\theta_1} \right] + \frac{\partial X_B}{\partial \tau} \left[ \frac{(1-\varepsilon_p)F_{1B}}{3\theta_1} \right] = -Bim_A (\lambda_{A1} X_{A1} - Y_A), \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.102)$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial \tau} \left[ \frac{(1-\varepsilon_p)F_{2A}}{3\theta_2} \right] + \frac{\partial X_B}{\partial \tau} \left[ \frac{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)F_{2B}}{3\theta_2} \right] = -Bim_B (\lambda_{B1} X_{B1} - Y_B), \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.103)$$

$$\frac{G_{A10}}{\theta_1} \frac{dX_{A0}}{d\tau} + \frac{G_{B10}}{\theta_1} \frac{dX_{B0}}{d\tau} = 9 \left[ Bim_A (\lambda_{A1} X_{A1} - Y_A) + 4\zeta_1 (X_A - X_{A0}) + 4\zeta_2 (X_B - X_{B0}) \right], \tau > 0 \quad (3.104)$$

$$\frac{G_{A20}}{\theta_2} \frac{dX_{A0}}{d\tau} + \frac{G_{B20}}{\theta_2} \frac{dX_{B0}}{d\tau} = 9 \left[ Bim_B (\lambda_{B1} X_{B1} - Y_B) + 4\zeta_3 (X_A - X_{A0}) + 4\zeta_4 (X_B - X_{B0}) \right], \tau > 0 \quad (3.105)$$

$$\frac{G_{A11}}{\theta_1} \frac{dX_{A1}}{d\tau} + \frac{G_{B11}}{\theta_1} \frac{dX_{B1}}{d\tau} = - \left[ 5Bim_A (\lambda_{A1} X_{A1} - Y_A) + 12\zeta_1 (X_{A1} - X_A) + 12\zeta_2 (X_{B1} - X_B) \right], \tau > 0 \quad (3.106)$$

$$\frac{G_{A21}}{\theta_2} \frac{dX_{A1}}{d\tau} + \frac{G_{B21}}{\theta_2} \frac{dX_{B1}}{d\tau} = - \left[ 5Bim_B (\lambda_{B1} X_{B1} - Y_B) + 12\zeta_3 (X_{A1} - X_A) + 12\zeta_4 (X_{B1} - X_B) \right], \tau > 0 \quad (3.107)$$

$$Y_A(Z,0) = Y_{A0} \quad \therefore \quad Y_B(Z,0) = Y_{B0}, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.108.a,b)$$

$$X_A(Z,0) = 1 \quad \therefore \quad X_{A0}(Z,0) = 1 \quad \therefore \quad X_{A1}(Z,0) = 1, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.109.a,b)$$

$$X_B(Z,0) = X_B \quad \therefore \quad X_{B0}(Z,0) = X_B \quad \therefore \quad X_{B1}(Z,0) = X_B, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.110.a,b)$$

$$\left( \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + \omega_0 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right) = -Pe[Y_{AE}(0,\tau) - Y_A(0,\tau)], \quad \frac{\partial Y_A}{\partial Z} \Big|_{Z=1} = 0, \quad \tau > 0 \quad (3.111)$$

$$\left( \omega_1 \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + \omega_2 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right) = -Pe[Y_{BE}(0,\tau) - Y_B(0,\tau)], \quad \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \Big|_{Z=1} = 0, \quad \tau > 0 \quad (3.112)$$

### 3.3.3.2 – CIEA - $H_{11}/H_{00}$

Foi elaborado um novo sistema de PDEs e ODEs aplicando a CIEA, com condições iniciais e de contorno, visando simplificar e reduzir o número de variáveis independentes (Reis et al., 2000). Neste caso, foi implementada a aproximação ( $H_{00}$ ) para a função de equilíbrio, utilizando a regra do trapézio para aumentar a representatividade do problema físico. Com essa abordagem, as concentrações na fase sólida e as funções de equilíbrio são definidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Aproximações das concentrações e das funções de equilíbrio pela CIEA- $H_{11}/H_{00}$ .

<b>Abordagem das Equações Integrais Acopladas</b>	
<b>Concentrações na fase sólida (3.113 - 3.116)</b>	
$f_{F1A} _{H_{00}} = \frac{1}{2} \left( F_{1A} _{\eta=1} \frac{dX_{A1}}{d\tau} \right)$	$f_{F1B} _{H_{00}} = \frac{1}{2} \left( F_{1B} _{\eta=1} \frac{dX_{B1}}{d\tau} \right)$
$f_{F2A} _{H_{00}} = \frac{1}{2} \left( F_{2A} _{\eta=1} \frac{dX_{A1}}{d\tau} \right)$	$f_{F2B} _{H_{00}} = \frac{1}{2} \left( F_{2B} _{\eta=1} \frac{dX_{B1}}{d\tau} \right)$
<b>Funções de Equilíbrio (3.117-3.122)</b>	
$F_{1A} _1 = \frac{K_A(1 + \gamma_B X_{B1})}{(1 + \gamma_A X_{A1} + \gamma_B X_{B1})^2}$	$F_{1B} _1 = \frac{-K_A \gamma_B X_{A1}}{(1 + \gamma_A X_{A1} + \gamma_B X_{B1})^2}$
$F_{2A} _1 = \frac{-K_B \gamma_A X_{B1}}{(1 + \gamma_A X_{A1} + \gamma_B X_{B1})^2}$	$F_{2B} _1 = \frac{K_B(1 + \gamma_A X_{A1})}{(1 + \gamma_A X_{A1} + \gamma_B X_{B1})^2}$
$\lambda_A _1 = \left[ \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) \frac{K_A}{(1 + \gamma_A X_{A1} + \gamma_B X_{B1})} \right] \quad \therefore \quad \lambda_B _1 = \left[ \varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) \frac{K_B}{(1 + \gamma_A X_{A1} + \gamma_B X_{B1})} \right]$	

A partir das substituições das equações (3.113 - 3.122) nas equações (3.76 - 3.85), é possível descrever o novo conjunto de PDEs e ODEs para a formulação CIEA (H<sub>11</sub>/H<sub>00</sub>) de acordo com as equações (3.123 - 3.139).

$$\frac{\partial Y_A}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_A}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left[ \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + \omega_0 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right] + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_{A1} X_{A1} - Y_A), \quad 0 < Z < 1, \tau > 0 \quad (3.123)$$

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_B}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left[ \omega_1 \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + \omega_2 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right] + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_{B1} X_{B1} - Y_B), \quad 0 < Z < 1, \tau > 0 \quad (3.124)$$

$$\frac{\varepsilon_p}{3\theta_1} \frac{\partial X_A}{\partial \tau} + \frac{(1-\varepsilon_p)f_{1A1}}{2\theta_1} \left( \frac{dX_{A1}}{d\tau} \right) + \frac{(1-\varepsilon_p)f_{1B1}}{2\theta_1} \left( \frac{dX_{B1}}{d\tau} \right) = -Bim_A (\lambda_{A1} X_{A1} - Y_A), \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.125)$$

$$\frac{\varepsilon_p}{3\theta_2} \frac{\partial X_B}{\partial \tau} + \frac{(1-\varepsilon_p)f_{2A1}}{2\theta_2} \left( \frac{dX_{A1}}{d\tau} \right) + \frac{(1-\varepsilon_p)f_{2B1}}{2\theta_2} \left( \frac{dX_{B1}}{d\tau} \right) = -Bim_B (\lambda_{B1} X_{B1} - Y_B), \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.126)$$

$$\frac{G_{A10}}{\theta_1} \frac{dX_{A0}}{d\tau} + \frac{G_{B10}}{\theta_1} \frac{dX_{B0}}{d\tau} = 3W_{A0}, \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.127)$$

$$\frac{G_{A20}}{\theta_2} \frac{dX_{A0}}{d\tau} + \frac{G_{B20}}{\theta_2} \frac{dX_{B0}}{d\tau} = 3W_{B0}, \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.128)$$

$$\frac{G_{A11}}{\theta_1} \frac{dX_{A1}}{d\tau} + \frac{G_{B11}}{\theta_1} \frac{dX_{B1}}{d\tau} = -2Bim_A (\lambda_{A1} X_{A1} - Y_A) + W_{A1}, \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.129)$$

$$\frac{G_{A21}}{\theta_2} \frac{dX_{A1}}{d\tau} + \frac{G_{B21}}{\theta_2} \frac{dX_{B1}}{d\tau} = -2Bim_B (\lambda_{B1} X_{B1} - Y_B) + W_{B1}, \quad 0 \leq Z \leq 1, \tau > 0 \quad (3.130)$$

Em que:

$$W_{A0} = 3 \left[ Bim_A (\lambda_{A1} X_{A1} - Y_A) + 4\zeta_1 (X_A - X_{A0}) + 4\zeta_2 (X_B - X_{B0}) \right] \quad (3.131)$$

$$W_{B0} = 3 \left[ Bim_B (\lambda_{B1} X_{B1} - Y_B) + 4\zeta_3 (X_A - X_{A0}) + 4\zeta_4 (X_B - X_{B0}) \right] \quad (3.132)$$

$$W_{A1} = -3 \left[ Bim_A (\lambda_{A1} X_{A1} - Y_A) + 4\zeta_1 (X_{A1} - X_A) + 4\zeta_2 (X_{B1} - X_B) \right] \quad (3.133)$$

$$W_{B1} = -3 \left[ Bim_B (\lambda_{B1} X_{B1} - Y_B) + 4\zeta_3 (X_{A1} - X_A) + 4\zeta_4 (X_{B1} - X_B) \right] \quad (3.134)$$

As condições iniciais e as condições de contorno são:

$$Y_A(Z, 0) = Y_{A0} \quad \therefore \quad Y_B(Z, 0) = Y_{B0}, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.135.a,b)$$

$$X_A(Z,0) = 1 \quad \therefore \quad X_{A0}(Z,0) = 1 \quad \therefore \quad X_{Ai}(Z,0) = 1, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.136.a,b)$$

$$X_B(Z,0) = X_B \quad \therefore \quad X_{B0}(Z,0) = X_B \quad \therefore \quad X_{Bi}(Z,0) = X_B, \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (3.137.a,b)$$

$$\left( \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + \omega_0 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right) = -Pe [Y_{AE}(0,\tau) - Y_A(0,\tau)], \quad \frac{\partial Y_A}{\partial Z} \Big|_{Z=1} = 0, \quad \tau > 0 \quad (3.138)$$

$$\left( \omega_1 \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + \omega_2 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right) = -Pe [Y_{BE}(0,\tau) - Y_B(0,\tau)], \quad \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \Big|_{Z=1} = 0, \quad \tau > 0 \quad (3.139)$$

Foi desenvolvido um algoritmo computacional baseado no Método das Linhas para resolver cada uma das aproximações adotadas. Essa técnica utiliza o Método de Diferenças Finitas (FDM) para a solução de ODEs e PDEs (Macêdo et al., 2000; Maliska, 2004; Lopes et al., 2021; Vilhena et al., 2025). As equações (3.140 – 3.152) demonstram a representação da primeira aproximação (CLSA) pelo método de diferenças finitas.

$$\frac{\partial Y_{Ai}}{\partial \tau} = -\frac{\partial Y_{Ai}}{\partial Z} + \frac{1}{Pe} \left[ \frac{\partial^2 Y_{Ai}}{\partial Z^2} + \omega_0 \frac{\partial^2 Y_{Bi}}{\partial Z^2} \right] + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_A X_{Ai} - Y_{Ai}), \quad 2 \leq i \leq N-1 \quad (3.140)$$

$$\frac{\partial Y_{Bi}}{\partial \tau} = -\frac{\partial Y_{Bi}}{\partial Z} + \frac{1}{Pe} \left[ \omega_1 \frac{\partial^2 Y_{Ai}}{\partial Z^2} + \omega_2 \frac{\partial^2 Y_{Bi}}{\partial Z^2} \right] + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_B X_{Bi} - Y_{Bi}), \quad N+2 \leq i \leq 2N-1 \quad (3.141)$$

$$\frac{\partial X_{Ai}}{\partial \tau} = \frac{-3\theta_1 \text{Bim}_A (\lambda_A X_{Ai} - Y_{Ai}) - \frac{\partial X_{Bi}}{\partial \tau} [(1-\varepsilon_p) F_{1B}]}{[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) F_{1A}]}, \quad 2N+1 \leq i \leq 3N \quad (3.142)$$

$$\frac{\partial X_{Bi}}{\partial \tau} = \frac{-3\theta_2 \text{Bim}_B (\lambda_B X_{Bi} - Y_{Bi}) - \frac{\partial X_{Ai}}{\partial \tau} [(1-\varepsilon_p) F_{2A}]}{[\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) F_{2B}]}, \quad 3N+1 \leq i \leq 4N \quad (3.143)$$

$$Y_{Ai} = Y_{A0} \quad \therefore \quad Y_{Bi} = Y_{B0} \quad \therefore \quad X_{Ai} = 1 \quad \therefore \quad X_{Bi} = X_B \quad \therefore \quad \tau = 0 \quad (3.144.a,d)$$

$$Y_{A0} = \frac{\omega_0 [Pe dz (Y_{BE} - Y_{B2}) + Y_{A2} \omega_1] - (Y_{A2} + Pe dz Y_{AE}) (Pe dz + \omega_2)}{\omega_0 \omega_1 - (1 + Pe dz) (Pe dz + \omega_2)}, \quad i = 1 \quad (3.145)$$

$$Y_{B0} = \frac{\omega_1 [Pe dz (Y_{A2} - Y_{AE}) - Y_{B2} \omega_0] + (1 + Pe dz) (Y_{B2} \omega_2 + Pe dz Y_{BE})}{-\omega_0 \omega_1 + (1 + Pe dz) (Pe dz + \omega_2)}, \quad i = N+1 \quad (3.146)$$

$$X_{Ai} = 1, \quad i = 2N+1 \quad (3.147)$$

$$X_{Bi} = X_B, \quad i = 3N+1 \quad (3.148)$$

$$Y_{Ai} = Y_{Ai-1}, \quad i = N \quad (3.149)$$

$$Y_{Bi} = Y_{Bi-1} \quad , \quad i = 2N \quad (3.150)$$

Em que:

$$\frac{\partial Y_{Ai}}{\partial Z} = \frac{Y_{Ai} - Y_{A(i-1)}}{\Delta Z} \quad \therefore \quad \frac{\partial^2 Y_{Ai}}{\partial Z^2} = \frac{Y_{A(i+1)} - 2Y_{Ai} + Y_{A(i-1)}}{\Delta Z^2} \quad (3.151.a,b)$$

$$\frac{\partial Y_{Bi}}{\partial Z} = \frac{Y_{Bi} - Y_{B(i-1)}}{\Delta Z} \quad \therefore \quad \frac{\partial^2 Y_{Bi}}{\partial Z^2} = \frac{Y_{B(i+1)} - 2Y_{Bi} + Y_{B(i-1)}}{\Delta Z^2} \quad (3.152.a,b)$$

### 3.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um algoritmo computacional foi desenvolvido no software MATLAB para resolver as equações adimensionais usando a sub-rotina ode15s. A difusividade do soluto ( $D_{AB}$ ) na fase fluida e a difusividade efetiva ( $Def_{AB}$ ) foram obtidas pelas correlações de He e Yu (1998) e Poling et al. (2001). O coeficiente de transferência de massa ( $h_m$ ) e o coeficiente de dispersão axial ( $D_{ax}$ ) na fase fluida foram determinados pelas correlações de Ghoreishi e Sharifi (2001) e de Tan e Liou (1989), respectivamente.

#### 3.4.1 – Modelo matemático monocomponente

O modelo matemático de extração monocomponente foi analisado com foco no processo de extração supercrítica de *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus*, utilizando dióxido de carbono ( $CO_2$ ) como pseudocomponente extrator. Para simplificar a modelagem e concentrar-se exclusivamente na dinâmica de transferência de massa do componente principal, os parâmetros relacionados ao componente B foram desconsiderados. A validação do modelo proposto foi realizada com base em dados experimentais obtidos por Silva et al. (2014), permitindo a comparação entre os perfis de extração simulados e os dados experimentais.

A principal inovação em relação ao modelo proposto por Silva et al. (2014) consiste na utilização de uma função de equilíbrio aprimorada, capaz de representar com maior acurácia o comportamento de partículas porosas contendo tanto macroporos quanto microporos. As condições operacionais utilizadas nos experimentos de validação, incluindo temperatura e pressão, estão resumidas na Tabela 3.3. Esses parâmetros são fundamentais para o desempenho do processo de extração supercrítica, pois influenciam

diretamente a densidade do solvente, a solubilidade dos solutos e as taxas de transferência de massa no meio poroso.

Tabela 3.3 – Condições operacionais dos casos analisados.

Caso	Temperatura (K)	Pressão (MPa)
1	313	25
2	323	25
3	333	25
4	333	13

#### 3.4.1.1 – Verificação do modelo matemático.

Inicialmente, procedeu-se à verificação do modelo matemático, visando avaliar a correta implementação e a reprodutibilidade das equações no software MATLAB, bem como sua aplicação em comparação com o modelo proposto por Silva et al. (2014). Com o objetivo de analisar o comportamento da taxa de convergência da série de solução associada às concentrações nas fases fluida e sólida, foram obtidos resultados para diferentes ordens numéricas na resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias resultante. Ressalta-se que todos os parâmetros empregados no modelo matemático foram adotados no modelo de Silva et al. (2014), tendo sido posteriormente ajustados para garantir a adequada representação do modelo proposto.

Os valores obtidos na análise de convergência são apresentados nas Tabelas 3.4 – 3.6, por meio da qual pode-se observar uma boa taxa de convergência para as posições analisadas em  $Z = 1/3$ ,  $Z = 2/3$  e  $Z = 1$ , do caso 4. Verifica-se, que o número de pontos (NP) requerido para assegurar a convergência adequada da solução situa-se, aproximadamente, entre 120 e 150 pontos. Em razão disso, foi utilizado 150 pontos na obtenção das soluções numéricas dos demais casos investigados. A Tabela 3.4 evidencia que os valores obtidos apresentam boa concordância com os resultados reportados por Silva et al. (2014), considerando-se um erro experimental da ordem de 5%.

Tabela 3.4 – Convergência dos Números de Pontos (NP) da concentração na fase fluida, para o tempo igual a 20 min.

Aproximação	Caso 4	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Silva et al. (2014)
	Z	NP = 30	NP = 60	NP = 120	NP = 150	NP = 150
CLSA		0,2127	0,2197	0,2234	0,2242	
H <sub>11</sub> /CLSA	1/3	0,2127	0,2199	0,2235	0,2243	0,2259
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>		0,2092	0,2161	0,2197	0,2205	
CLSA		0,2508	0,2516	0,2517	0,2518	
H <sub>11</sub> /CLSA	2/3	0,2508	0,2516	0,2517	0,2518	0,2521
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>		0,2470	0,2478	0,2480	0,2481	
CLSA		0,2522	0,2522	0,2522	0,2521	
H <sub>11</sub> /CLSA	1	0,2522	0,2522	0,2522	0,2521	0,2521
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>		0,2485	0,2485	0,2485	0,2486	

De acordo com a Tabela 3.4, observa-se uma boa taxa de convergência para as três posições analisadas. Ao comparar os valores obtidos neste trabalho, com aqueles reportados por Silva et al. (2014), verifica-se uma pequena diferença relativa na concentração da fase fluida do processo, no tempo de extração de 20 minutos.

Tabela 3.5 – Convergência dos Números de Pontos (NP) da concentração na fase fluida, para o tempo igual a 60 min.

Aproximação	Caso 4	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Silva et al. (2014)
	Z	NP = 30	NP = 60	NP = 120	NP = 150	NP = 150
CLSA		0,0106	0,0098	0,0092	0,0086	
H <sub>11</sub> /CLSA	1/3	0,0107	0,0099	0,0093	0,0088	0,0082
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>		0,0103	0,0095	0,0089	0,0085	
CLSA		0,0876	0,0871	0,0869	0,0865	
H <sub>11</sub> /CLSA	2/3	0,0879	0,0874	0,0873	0,0866	0,0849
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>		0,0854	0,0849	0,0848	0,0847	
CLSA		0,1760	0,1861	0,1920	0,1940	
H <sub>11</sub> /CLSA	1	0,1762	0,1862	0,1920	0,1942	0,1960
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>		0,1722	0,1821	0,1875	0,1905	

Tabela 3.6 – Convergência dos Números de Pontos (NP) da concentração na fase fluida, para o tempo igual a 110 min.

Aproximação	Caso 4	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Silva et al. (2014)
	Z	NP = 30	NP = 60	NP =120	NP = 150	NP =150
CLSA		0,0005	0,0006	0,008	0,0009	
H <sub>11</sub> /CLSA	1/3	0,0005	0,0006	0,008	0,0009	0,0009
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>		0,0004	0,0005	0,007	0,0008	
CLSA		0,0097	0,0078	0,0067	0,0064	
H <sub>11</sub> /CLSA	2/3	0,0098	0,0078	0,0068	0,0066	0,0063
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>		0,0094	0,0075	0,0065	0,0063	
CLSA		0,0284	0,0276	0,0270	0,0267	
H <sub>11</sub> /CLSA	1	0,0286	0,0278	0,0273	0,0269	0,0253
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>		0,0274	0,0266	0,0261	0,0256	

De acordo com as Tabelas 3.5 e 3.6, verifica-se uma boa convergência da concentração na fase fluida para os tempos de 60 e 110 minutos de processo. Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com aqueles reportados por Silva et al. (2014), observam-se pequenas diferenças relativas nos valores de concentração para as três aproximações consideradas, restritas à terceira casa decimal. No entanto, para a truncagem da série em 150 pontos, os resultados mostram-se adequados, evidenciando que esse número de pontos é suficiente para garantir uma convergência consistente na solução numérica. A representação apresentada na Figura 3.2 evidencia, de forma ainda mais clara, a consistência numérica da solução obtida com o truncamento em 150 pontos, para a solução por aproximação clássica, em comparação com o modelo de Silva et al. (2014). As soluções obtidas das outras aproximações utilizadas, são representadas no apêndice desse trabalho.

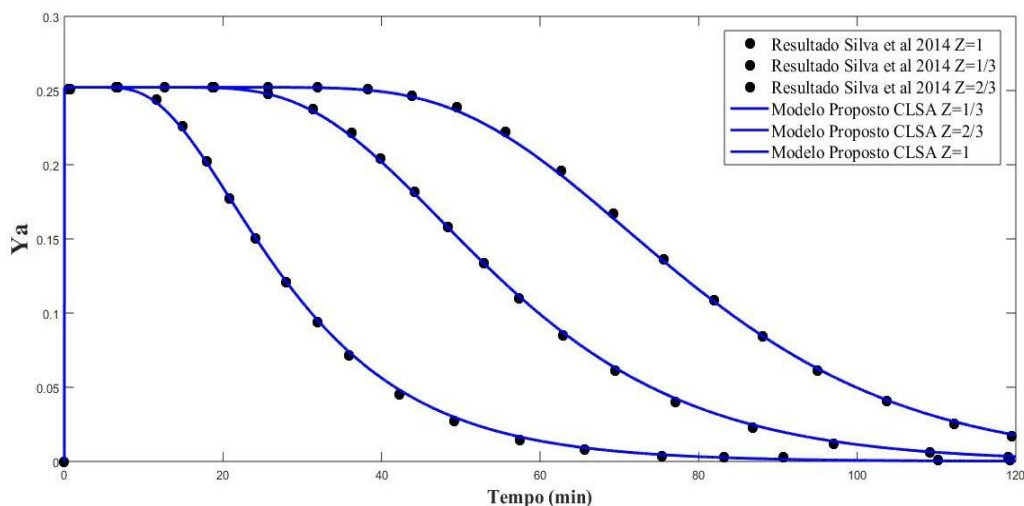


Figura 3.2. Comparação da concentração de óleo na fase fluida ( $Y_A$ ) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Silva et al. (2014), utilizando 150 pontos.

### 3.4.2 – Solução do modelo matemático monocomponente

Após a etapa de verificação do modelo matemático, procede-se à resolução do modelo em sua forma simplificada. Nesta abordagem, considera-se o processo de extração por fluido supercrítico de um único componente, *Cyperus articulatus L. var. articulatus* (óleo de priprioca), empregando o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como pseudocomponente extrator.

Os parâmetros adimensionais usados na modelagem foram determinados a partir da calibração com dados experimentais disponibilizados por Silva et al. (2014). Para garantir maior representatividade e acurácia do modelo, procedeu-se à identificação desses parâmetros por meio de técnicas numéricas, com o objetivo de aprimorar a capacidade preditiva do sistema em estudo. A estratégia de ajuste dos parâmetros baseou-se na minimização da soma dos quadrados residuais, isto é, o quadrado das diferenças entre os valores dos dados experimentais com os valores do modelo calculado em cada ponto.

Para a execução da otimização, utilizou-se a função *fminsearch* do ambiente computacional MATLAB, a qual implementa o algoritmo simplex de Nelder-Mead (Lagarias et al., 1998). Os parâmetros adimensionais obtidos após o processo de otimização estão apresentados na Tabela 3.7, juntamente com os respectivos valores ajustados.

Tabela 3.7 – Parâmetros adimensionais otimizados na EFS monocomponente

Casos/Aproximações	Parâmetros				
	$Pe$	$Km$	$\theta_1$	$K_A$	$Bim_a$
<b>Caso 1</b>					
CLSA	1.032	$5.917 \times 10^4$	$2.074 \times 10^5$	0.426	0.095
$H_{11}/CLSA$	9.740	$1.267 \times 10^5$	$9.047 \times 10^3$	0.041	4.667
$H_{11}/H_{00}$	8.759	$1.481 \times 10^5$	$1.006 \times 10^4$	0.039	4.908
<b>Caso 2</b>					
CLSA	1.052	$5.928 \times 10^4$	$2.034 \times 10^5$	0.300	0.097
$H_{11}/CLSA$	7.334	$1.168 \times 10^5$	$1.202 \times 10^4$	0.105	3.242
$H_{11}/H_{00}$	8.527	$1.447 \times 10^5$	$1.033 \times 10^4$	0.105	4.667
<b>Caso 3</b>					
CLSA	1.045	$5.773 \times 10^4$	$2.048 \times 10^4$	0.443	0.094
$H_{11}/CLSA$	8.9488	$1.112 \times 10^5$	$1.688 \times 10^4$	0.203	2.196
$H_{11}/H_{00}$	12.335	$1.622 \times 10^5$	$1.327 \times 10^4$	0.013	4.076
<b>Caso 4</b>					
CLSA	1.183	$2.625 \times 10^4$	$1.809 \times 10^5$	0.188	0.048
$H_{11}/CLSA$	8.158	$2.437 \times 10^4$	$2.623 \times 10^4$	0.066	0.310
$H_{11}/H_{00}$	6.518	$3.050 \times 10^4$	$3.283 \times 10^4$	0.066	0.310

A partir dos parâmetros previamente ajustados, torna-se possível a formulação da equação para o cálculo da massa acumulada extraída durante o processo de EFS. A variável  $E_A$  representa a quantidade total de óleo de priprioca removida ao longo do tempo de operação, conforme descrito na Equação (3.153). Os parâmetros utilizados na modelagem estão listados na Tabela 3.7, os quais foram obtidos por meio do procedimento de ajuste numérico mencionado anteriormente. As Figuras 3.3 – 3.6 apresentam os resultados das simulações obtidas comparados aos dados experimentais de Silva et al. (2014).

$$E_A = \frac{\rho_{SF} Q_{SF} L C_{a0}}{u_0} \int_0^{\tau} Y_A|_{Z=1} d\tau \quad (3.153)$$

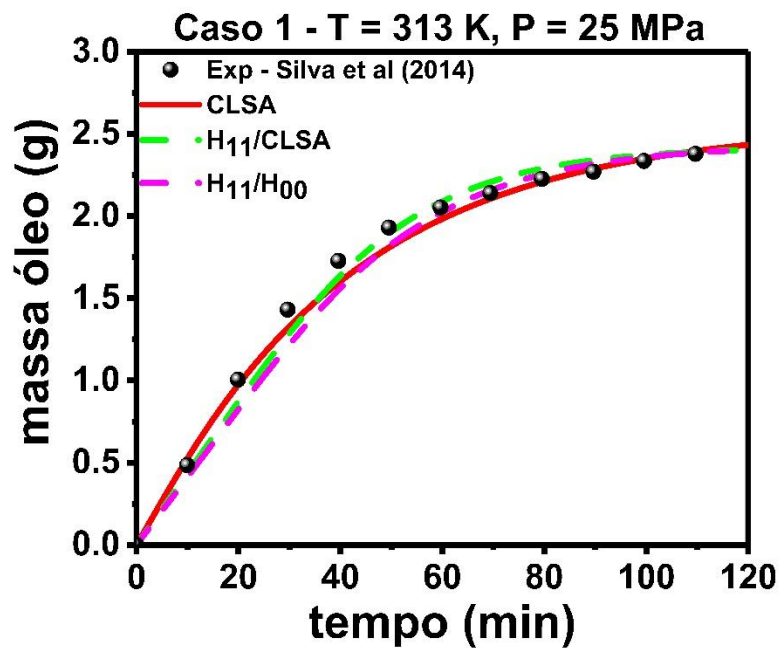


Figura 3.3 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração utilizando as aproximações CLSA; H<sub>11</sub>/CLSA; H<sub>11</sub>/H<sub>00</sub> para o caso 1.

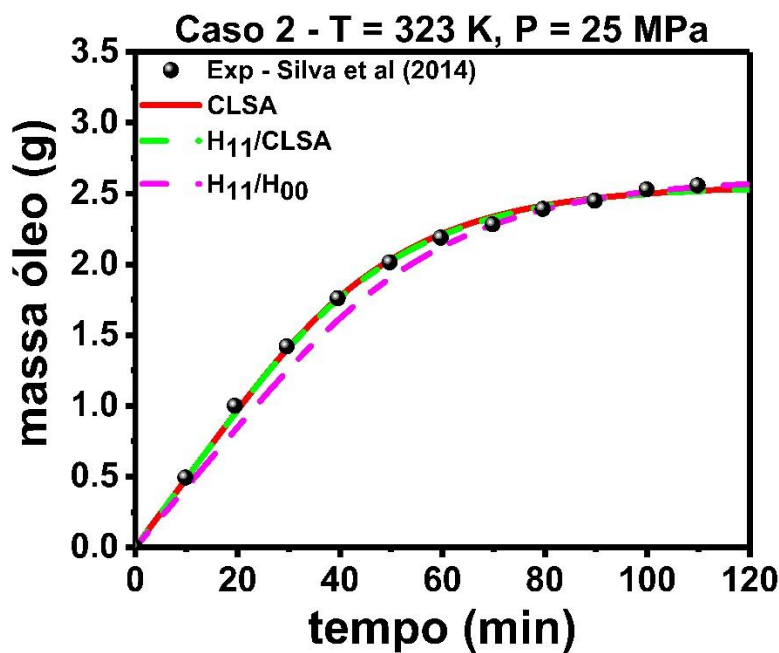


Figura 3.4 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração utilizando as aproximações CLSA; H<sub>11</sub>/CLSA; H<sub>11</sub>/H<sub>00</sub> para o caso 2.

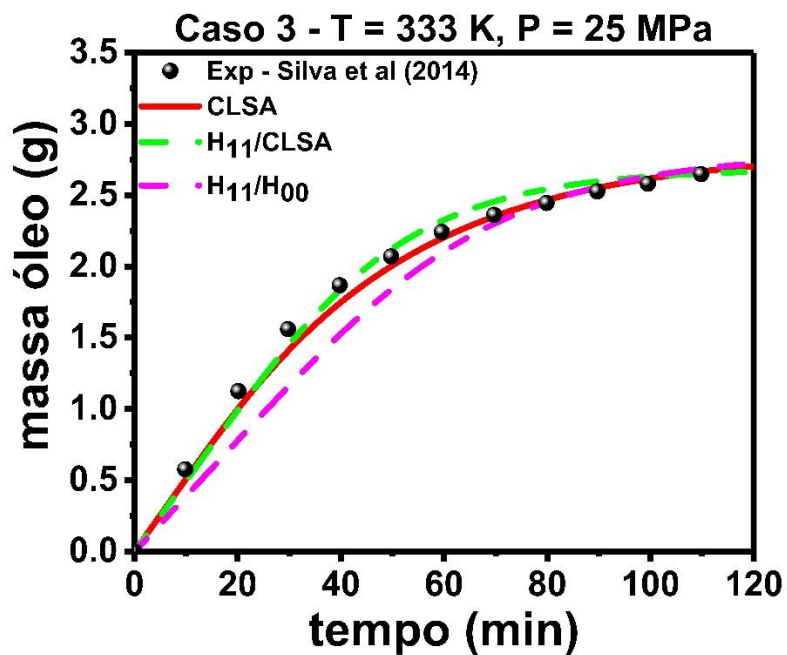


Figura 3.5 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração utilizando as aproximações CLSA; H<sub>11</sub>/CLSA; H<sub>11</sub>/H<sub>00</sub> para o caso 3.

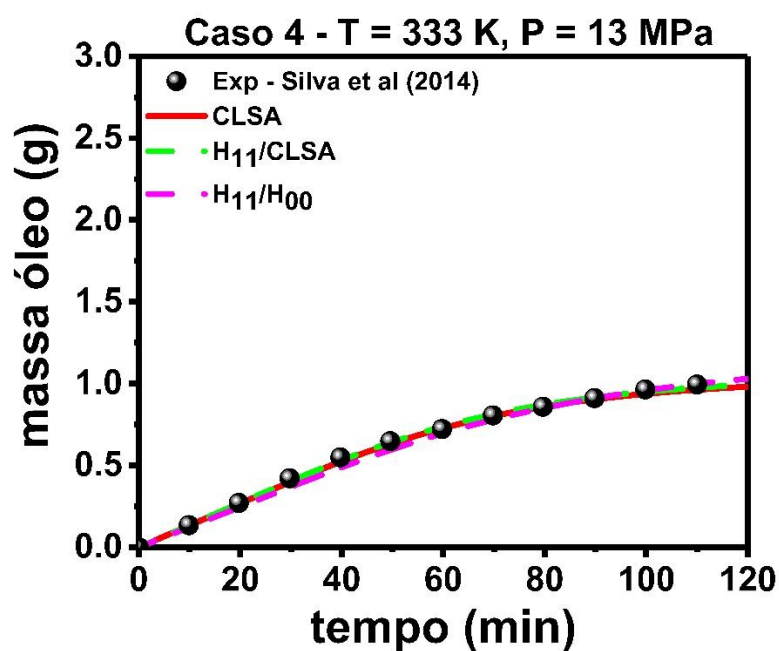


Figura 3.6 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração utilizando as aproximações CLSA; H<sub>11</sub>/CLSA; H<sub>11</sub>/H<sub>00</sub> para o caso 4.

Observa-se que a eficiência do processo de extração supercrítica é dependente das variáveis operacionais, em especial da temperatura e da pressão. Esses parâmetros

influenciam significativamente a densidade do dióxido de carbono em estado supercrítico e, conseqüentemente, sua capacidade de solvatação. O aumento da pressão promove um incremento na densidade do solvente, favorecendo sua penetração na matriz vegetal e a solubilização dos compostos-alvo. Por sua vez, a variação da temperatura afeta tanto a densidade do fluido quanto a volatilidade dos solutos, modificando o equilíbrio entre extração e solubilidade (Brunner, 1994; Ferreira et al., 2025).

As Figuras 3.3 a 3.6 evidenciam uma tendência de aumento no rendimento da extração do óleo essencial de *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus* com o acréscimo da pressão operacional. Os resultados demonstram que, sob uma pressão de 25 MPa (Casos 1 a 3), o processo apresentou maior eficiência de extração em comparação ao caso conduzido a 13 MPa (Caso 4). Essa diferença de desempenho está associada à elevação da capacidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico de atuar como solvente, a qual se intensifica em pressões mais elevadas devido ao aumento da densidade do fluido e, conseqüentemente, de sua solvatação.

É importante destacar que os resultados obtidos tanto por meio da aproximação clássica CLSA quanto pela abordagem das integrais CIEA apresentaram boa concordância com os dados experimentais. No caso da CLSA é importante evidenciar os valores do número de Biot ( $Bim_a$ ) inferiores a 0,1. Esse resultado reforça a predominância da resistência convectiva no processo em relação à difusão interna. Além disso, observa-se que os valores do número de Péclet são superiores a 1, o que indica que o transporte convectivo possui elevada magnitude e exerce papel predominante na dinâmica do sistema em relação ao transporte por difusão (Ferreira et al., 2025).

As curvas de extração calculadas a partir das diferentes aproximações do modelo matemático apresentaram boa acurácia em relação aos dados experimentais ao longo do tempo. Em todos os quatro casos analisados, os perfis simulados mostraram-se compatíveis com os resultados experimentais, evidenciando a confiabilidade das abordagens adotadas. Esses resultados ressaltam o potencial e a versatilidade da modelagem proposta para descrever o processo de EFS. Para quantificar o desempenho das simulações, foi calculado o Erro Quadrático Médio (RMSE), conforme a Equação (3.154), para cada condição avaliada. Os resultados foram também expressos em termos de Erro Quadrático Médio Relativo (rRMSE), segundo a Equação (3.155), cujos valores estão apresentados na Tabela 3.8.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_1^n (Y_{Exp} - Y_{Cal})^2}{n}} \quad (3.154)$$

$$rRMSE = \frac{RMSE}{Y_{Exp}} \quad (3.155)$$

Tabela 3.8 – Erro Quadrático Médio relativo das aproximações utilizadas nos casos simulados.

<b>rRMSE / Aproximações</b>	<b>Caso 1</b>	<b>Caso 2</b>	<b>Caso 3</b>	<b>Caso 4</b>
<i>rRMSE</i> (%) CLSA	2.370	2.512	2.917	1.672
H <sub>11</sub> /CLSA	4.514	1.553	4.087	1.979
H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>	6.204	5.222	10.706	5.102

O erro quadrático médio relativo (rRMSE) é uma métrica que avalia a acurácia de um modelo ao relacionar o erro quadrático médio (RMSE) com os valores médios observados. O desempenho do modelo é classificado conforme o rRMSE. Um rRMSE inferior a 10% indica desempenho excelente; entre 10% e 20%, indica bom desempenho; entre 20% e 30%, o desempenho é considerado razoável; e um rRMSE superior a 30% sugere um desempenho insatisfatório do modelo (Zhou et al., 2021).

Conforme apresentado na Tabela 3.8, os valores de rRMSE obtidos para a maioria das simulações foram inferiores a 10%, indicando excelente desempenho do modelo em relação aos dados experimentais. A única exceção ocorreu na aproximação H<sub>11</sub>/H<sub>00</sub> no Caso 3, cujo rRMSE ficou na faixa entre 10% e 20%. Ainda assim, esse valor é considerado bom em modelagens fenomenológicas. Esses resultados reforçam a capacidade do modelo matemático proposto, em conjunto com as aproximações numéricas adotadas, de representar de forma adequada o comportamento físico do processo de extração supercrítica.

### 3.4.2 – Solução do modelo matemático multicomponente

O modelo matemático de EFS multicomponente foi implementado para descrever simultaneamente a dinâmica de extração dos componentes A e B, a partir de uma matriz sólida vegetal, utilizando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como pseudocomponente. Para validação da abordagem proposta, foram utilizados dados experimentais extraídos do

estudo de SOVOVÁ et al. (2017), que investigaram a extração simultânea de *cumarinas* (A) e *ceras* (B) a partir da planta *Ruta graveolens* (Arruda). As *cumarinas*, particularmente as furanocumarinas presentes nessa espécie, destacam-se por suas propriedades fotossensibilizantes e aplicações terapêuticas em tratamentos dermatológicos, além de apresentarem potencial antiviral e atividade biológica relevante. Por outro lado, as *ceras* cuticulares são compostos de cadeia longa com elevada hidrofobicidade e estabilidade físico-química, amplamente associados à formação de barreiras protetoras e com aplicações industriais em cosméticos, revestimentos e formulações farmacêuticas. Esses dados serviram como referência para avaliar a capacidade preditiva do modelo em diferentes condições operacionais.

Quatro cenários experimentais distintos, variando principalmente em termos de temperatura, pressão e fluxo do solvente, foram selecionados para análise comparativa. As condições específicas de operação para cada caso encontram-se detalhadas na Tabela 3.9, permitindo uma avaliação abrangente do desempenho do modelo sob diferentes regimes de extração.

Tabela 3.9 - Condições operacionais dos casos analisados.

<b>Condições operacionais</b>	<b>Caso 1</b>	<b>Caso 2</b>	<b>Caso 3</b>	<b>Caso 4</b>
Temperatura (°C)	40	60	40	60
Pressão (MPa)	28	28	30	30
Taxa de fluxo (g min <sup>-1</sup> )	0.9	0.9	1.4	1.4
Diâmetro da partícula (mm)	0.6	0.6	0.6	0.6
Velocidade intersticial (cm min <sup>-1</sup> )	1.18	1.33	0.41	0.45
Tempo de extração (min)	500	500	250	250
Densidade CO <sub>2</sub> (kg m <sup>-3</sup> )	898.5	814	909.9	830.3

Essa diversidade de cenários intensifica a complexidade dos processos simulados, exigindo um modelo capaz de representar adequadamente a influência das variáveis e do comportamento do sistema multicomponente. Os parâmetros adimensionais foram determinados com base nos dados experimentais, por meio de uma otimização destinada a maximizar a eficácia dos resultados obtidos. Com a mesma estratégia de ajuste anterior, com o objetivo de minimizar a soma dos quadrados residuais, que consiste na diferença quadrática entre os valores dos dados experimentais e os valores dos modelos calculados em cada ponto. Os parâmetros otimizados estão apresentados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10. Parâmetros adimensionais otimizados na EFS multicomponentes.

Parâmetros	Caso 1		
	CLSA	H <sub>11</sub> /CLSA	H <sub>11</sub> /H <sub>00</sub>
<i>Pe</i>	1.361	1.354	2.345
<i>Km</i>	840.934	845.111	77.844
$\theta_1$	$4.939 \times 10^3$	$4.964 \times 10^3$	$2.866 \times 10^3$
$\theta_2$	$2.705 \times 10^7$	$2.718 \times 10^7$	$2.614 \times 10^5$
<i>K<sub>a</sub></i>	0.205	0.205	0.996
<i>K<sub>b</sub></i>	$9.8 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-5}$
<i>Bim<sub>a</sub></i>	0.057	0.057	0.009
<i>Bim<sub>b</sub></i>	$1.036 \times 10^{-5}$	$1.036 \times 10^{-5}$	$9.927 \times 10^{-5}$
Caso 2			
<i>Pe</i>	1.83	1.352	1.211
<i>Km</i>	625.228	$1.682 \times 10^3$	$1.878 \times 10^3$
$\theta_1$	$3.672 \times 10^4$	$4.972 \times 10^3$	$5.549 \times 10^3$
$\theta_2$	$2.011 \times 10^5$	$1.353 \times 10^7$	$1.510 \times 10^7$
<i>K<sub>a</sub></i>	0.213	0.213	0.992
<i>K<sub>b</sub></i>	$9.19 \times 10^{-3}$	$9.19 \times 10^{-3}$	$9.19 \times 10^{-3}$
<i>Bim<sub>a</sub></i>	0.006	0.113	0.113
<i>Bim<sub>b</sub></i>	0.001	$4.145 \times 10^{-5}$	$4.145 \times 10^{-4}$
Caso 3			
<i>Pe</i>	6.463	9.856	6.342
<i>Km</i>	659.068	630.384	$1.014 \times 10^3$
$\theta_1$	$2.167 \times 10^3$	$7.108 \times 10^3$	$1.105 \times 10^4$
$\theta_2$	$2.459 \times 10^3$	$1.902 \times 10^8$	$3.628 \times 10^8$
<i>K<sub>a</sub></i>	0.621	0.616	0.988
<i>K<sub>b</sub></i>	0.610	0.731	0.864
<i>Bim<sub>a</sub></i>	0.010	0.029	0.031
<i>Bim<sub>b</sub></i>	0.009	$1.105 \times 10^{-6}$	$9.320 \times 10^{-7}$
Caso 4			
<i>Pe</i>	8.656	9.523	8.437
<i>Km</i>	395.024	$1.863 \times 10^3$	103.202
$\theta_1$	$4.091 \times 10^3$	$2.991 \times 10^3$	$3.799 \times 10^3$
$\theta_2$	$1.749 \times 10^3$	$5.078 \times 10^6$	$3.762 \times 10^7$
<i>K<sub>a</sub></i>	0.534	0.535	0.963
<i>K<sub>b</sub></i>	0.840	0.986	0.999
<i>Bim<sub>a</sub></i>	0.032	0.208	$9.05 \times 10^{-3}$
<i>Bim<sub>b</sub></i>	0.075	$1.223 \times 10^{-4}$	$9.144 \times 10^{-7}$

Os valores dos parâmetros de entrada para todas as simulações são mostrados de acordo com a Tabela 3.10. As equações (3.153) e (3.156) representam a modelagem da massa acumulada extraída ao longo do processo de EFS. Nessa formulação,  $E_A$  refere-se à massa acumulada do componente A (*cumarinas*), enquanto  $E_B$  corresponde à massa acumulada do componente B (*ceras*), permitindo analisar o comportamento do processo.

$$E_B = \frac{\rho_{SF} Q_{SF} L C_{b0}}{u_0} \int_0^\tau Y_B|_{Z=1} d\tau \quad (3.156)$$

A determinação dos parâmetros permitiu a simulação do processo de EFS em sistemas multicomponentes em diferentes condições experimentais. Para cada caso, foram especificadas as condições iniciais e operacionais, abrangendo variações de temperatura, pressão, vazão do solvente e tempo de extração. Os resultados das simulações correspondentes ao modelo estão apresentados nas Figuras 3.7 a 3.10, evidenciando o comportamento dinâmico do processo sob diferentes configurações operacionais, solucionado por três aproximações utilizadas.

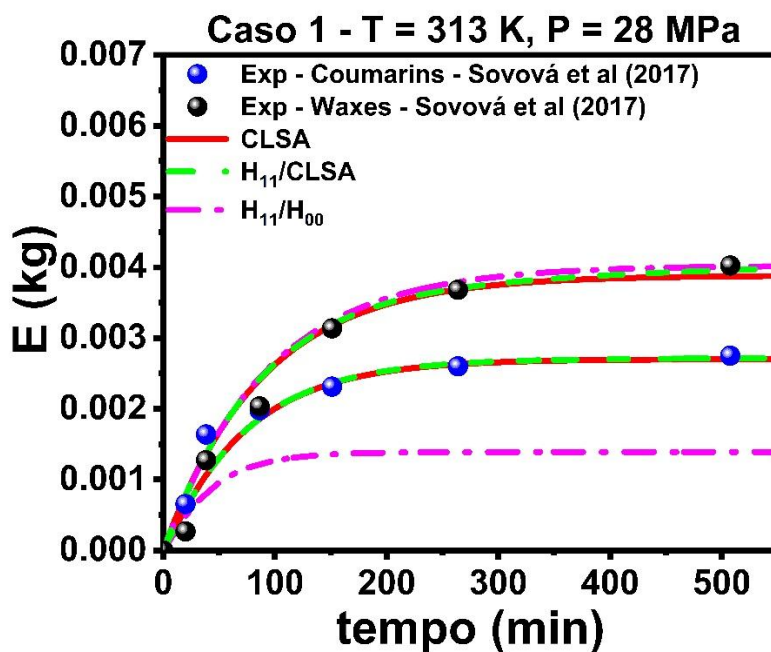


Figura 3.7 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração multicomponentes, utilizando as aproximações CLSA, H<sub>11</sub>/CLSA, H<sub>11</sub>/H<sub>00</sub>, para o caso 1.

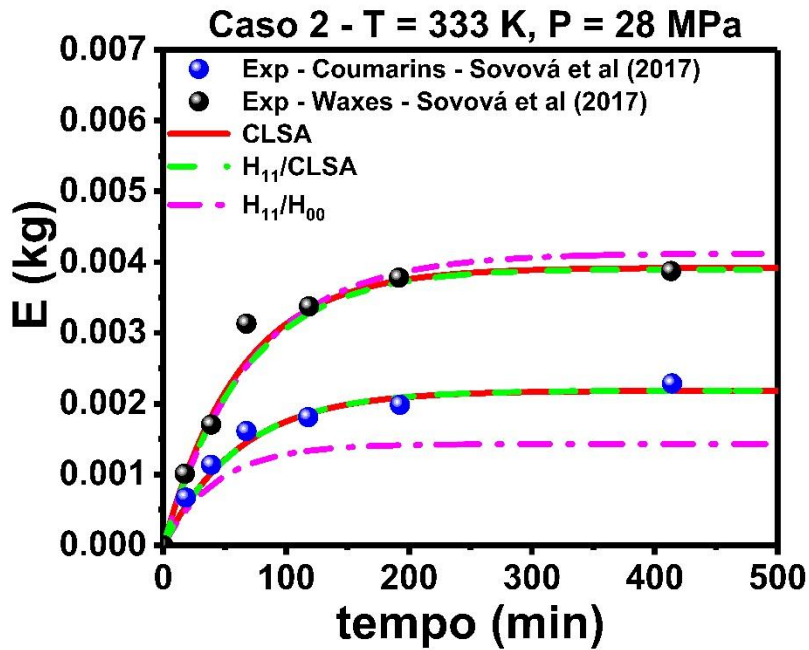


Figura 3.8 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração multicomponentes, utilizando as aproximações CLSA,  $H_{11}/CLSA$ ,  $H_{11}/H_{00}$ , para o caso 2.

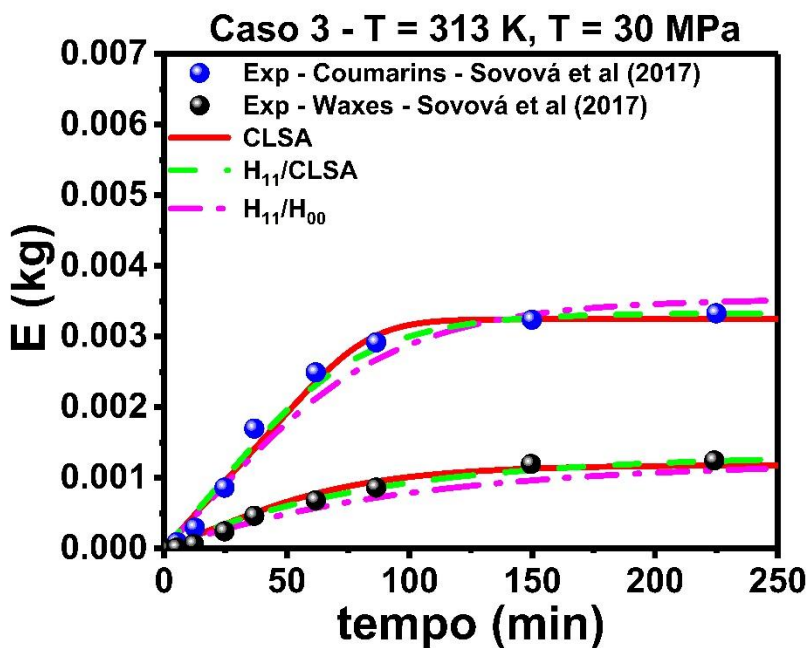


Figura 3.9 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração multicomponentes, utilizando as aproximações CLSA,  $H_{11}/CLSA$ ,  $H_{11}/H_{00}$ , para o caso 3.

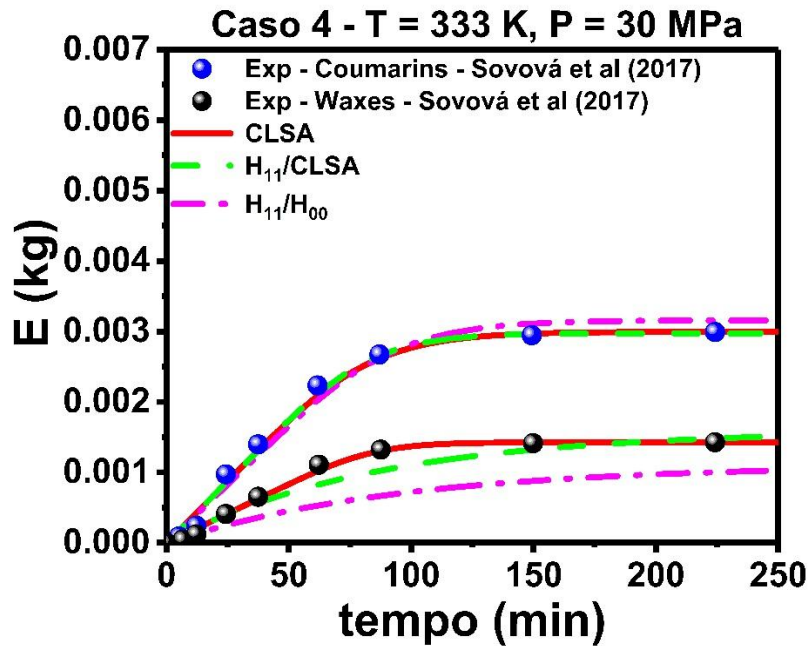


Figura 3.10 – Resultados simulados obtidos das cinéticas de extração multicomponentes, utilizando as aproximações CLSA,  $H_{11}/CLSA$ ,  $H_{11}/H_{00}$ , para o caso 4.

Verifica-se que os rendimentos de extração apresentam variações entre os componentes, atribuídas às diferenças nas composições iniciais da matriz vegetal de *Ruta graveolens* (cumarinas e ceras). Nos casos 1 e 2, observa-se uma maior concentração inicial de ceras, enquanto nos casos 3 e 4, predominam as cumarinas de acordo com o estudo de Sovová et al. Conforme discutido por Brunner (1994), o aumento da vazão mássica do solvente pode intensificar a taxa de extração, reduzindo o tempo necessário para atingir altos rendimentos. Esse efeito é evidenciado nos dados experimentais dos casos 3 e 4, que demonstram maior eficiência de extração em menor intervalo de tempo em comparação aos casos 1 e 2.

Os resultados obtidos por meio da aproximação clássica apresentaram boa concordância com os dados experimentais, evidenciada pelos baixos valores dos números de Biot para os componentes A e B ( $Bim_a$  e  $Bim_b$ ), isso é demonstrado na Tabela 3.10 com valores inferiores a 0,1. Esse resultado reforça a predominância da resistência convectiva no processo em relação à difusão interna. Além disso, os números de Péclet calculados foram superiores a 1, indicando que o transporte convectivo desempenha um papel preponderante no comportamento do sistema (Reis et al., 2000; Ferreira et al., 2025).

As simulações realizadas demonstram que as aproximações CLSA e  $H_{11}/CLSA$  foram eficazes na representação do processo de extração nos quatro cenários avaliados. Ambas as abordagens empregaram a função de equilíbrio da CLSA, resultando em um bom ajuste aos dados experimentais por meio da determinação dos parâmetros, o que reforça a capacidade dessas formulações em descrever adequadamente os fenômenos físicos envolvidos. Em contrapartida, a aproximação  $H_{11}/H_{00}$  apresentou desempenho satisfatório apenas nos casos 2 e 3. Tal limitação pode ser atribuída à maior complexidade estrutural do modelo e à utilização de uma função de equilíbrio distinta, fatores que possivelmente exigem uma estratégia de otimização mais refinada para alcançar níveis superiores de acurácia. Os valores apresentados na Tabela 3.11, determinados a partir do Erro Relativo Quadrático Médio (rRMSE), corroboram essas observações e oferecem uma base quantitativa para a avaliação comparativa entre as diferentes aproximações empregadas.

Tabela 3.11 – Erro Quadrático Médio relativo das aproximações utilizadas nos casos simulados.

rRMSE / Aproximações	Caso 1		Caso 2		Caso 3		Caso 4	
	Cumarinas	Ceras	Cumarinas	Ceras	Cumarinas	Ceras	Cumarinas	Ceras
CLSA	12.25	11.27	6.53	8.16	8.52	13.56	6.76	5.93
$H_{11}/CLSA$	12.22	11.18	6.28	9.31	8.82	12.92	8.76	22.07
$H_{11}/H_{00}$	46.73	12.51	29.89	10.21	13.8	23.91	10.18	57.71

Os resultados obtidos indicam que os modelo obtidos pelas aproximações CLSA e  $H_{11}/CLSA$  apresentaram um bom desempenho na modelagem do processo de extração, com a maioria dos erros relativos variando entre 10% e 20%, o que evidencia uma boa capacidade preditiva do modelo matemático em representar o fenômeno físico. Destaca-se o Caso 2, no qual os valores de erro quadrático médio relativo (rRMSE) foram inferiores a 10% tanto para as cumarinas quanto para as ceras, caracterizando um excelente ajuste do modelo.

Em contrapartida, a aproximação  $H_{11}/H_{00}$  demonstrou desempenho inferior as demais estratégias avaliadas. Embora tenha sido capaz de reproduzir qualitativamente a tendência global das curvas de extração, apenas nos casos 2 e 3 os valores de rRMSE situaram-se na faixa de 20% a 30%, o que pode ser considerado um ajuste de precisão intermediária. Para os demais cenários investigados, observaram-se desvios mais expressivos, evidenciando limitações na capacidade preditiva da formulação adotada.

Esse comportamento pode ser atribuído à maior complexidade estrutural introduzida pela aplicação da regra da cadeia na simplificação da função de equilíbrio. Consequentemente, a propagação de erros numéricos e a sensibilidade paramétrica tornam-se mais pronunciadas, comprometendo a estabilidade e a acurácia das estimativas. Assim, a abordagem ainda demanda refinamentos estruturais e/ou estratégias de regularização que permitam melhorar sua consistência preditiva.

### 3.5 – CONCLUSÃO

Neste estudo, foi desenvolvido um modelo matemático para descrever a dinâmica do processo de extração com fluido supercrítico em sistemas multicomponentes. A partir dessa formulação, foram propostas três aproximações numéricas para a resolução do sistema de equações, utilizando o Método das Linhas como estratégia de discretização. Entre as abordagens avaliadas, as aproximações CLSA e  $H_{11}$ /CLSA apresentaram bom desempenho na comparação com dados experimentais disponíveis na literatura, conforme indicado pelos baixos valores do Erro Quadrático Médio Relativo (rRMSE). Ambas as aproximações empregaram a mesma função de equilíbrio, derivada da formulação CLSA, a qual demonstrou elevada capacidade de representar com precisão o equilíbrio de massa no interior das partículas.

Em contrapartida, a aproximação  $H_{11}/H_{00}$  não apresentou desempenho satisfatório em comparação às demais, evidenciando limitações na sua capacidade de representar adequadamente o processo de extração. A função de equilíbrio empregada nessa abordagem mostrou-se insuficiente para descrever com precisão o comportamento de equilíbrio nos microporos e macroporos da matriz sólida. Essa limitação pode ser atribuída, em parte, à ausência de dados completos sobre os parâmetros físico-químicos envolvidos, o que dificultou a otimização do modelo, comprometendo sua performance e reduzindo seu potencial preditivo.

Mesmo com a necessidade de diversos parâmetros físicos, duas das aproximações numéricas empregadas apresentaram desempenho consistente, demonstrando boa concordância com os dados experimentais e representando adequadamente o comportamento físico-químico do sistema. Nesse sentido, o modelo proposto revela-se uma ferramenta eficaz para a análise, simulação e otimização de processos de transferência de massa em sistemas multicomponentes de extração com fluido supercrítico (EFS).

A abordagem desenvolvida mostrou-se promissora para a recuperação de compostos de alto valor agregado, possibilitando a maximização dos rendimentos por meio da otimização de parâmetros operacionais. Portanto, representa uma alternativa viável para a redução de custos em processos industriais complexos, contribuindo para a sustentabilidade e fomentando a adoção de tecnologias inovadoras.

### 3.6 – REFERÊNCIAS

- AN, C., SU, J., 2011, “Improved lumped models for transient combined convective and radiative cooling of multi-layer composite slabs”, *Applied Thermal Engineering*, v. 31 pp. 2508–2517.
- ANJOS, E. B., NAVEIRA-COTTA, C. P., TIWARI, M. K., COTTA, R. M., CARVALHO, I. S., 2021, “An improved lumped model for freezing of a freely suspended supercooled water droplet in air stream”, *Journal of Engineering Mathematics*, v. 130 pp. 1-21.
- ARIAS, J., MARTÍNEZ, J., STASHENKO, E., VALLE, J. M., NÚÑEZ, G. A., 2022, “Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of pinocembrin from *Lippia origanoides* distillation residues. 2. Mathematical modeling of mass transfer kinetics as a function of substrate pretreatment”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 180.
- BANAFI, A., WEE, S. K., TIONG, A. N. T., KONG, Z. Y., SAPTORO, A., SUNARSO, J., 2023, “Modeling of supercritical fluid extraction bed: A critical review”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 193, pp. 685–712.
- BARROS, L. S., SPHAIER, L. A., 2019, “Improved lumped analysis of Graetz problems with axial diffusion”, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 41, pp. 564.
- BRUNNER, G., 1994, *Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*, New York, Springer.
- CABRAL, E. T., SOUZA, M. J. R., MACÊDO, E. N., VIEGAS, B. M., QUARESMA, J. N. N., 2020, “Coupled integral equations approach in the solution of luikov equations with microwave effect”, *Journal of Heat and Mass Transfer Research* v. 7 pp. 65–77.
- CARVALHO-JR, R. N., MOURA, L. S., ROSA, P. T. V., MEIRELES, M. A. A., 2005, “Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic

- data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 35, pp. 197–204.
- CARDOSO, S. D. A., MACÊDO, E. N., QUARESMA, J. N. N., 2014, “Improved lumped solutions for mass transfer analysis in membrane separation process of metals”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 68 pp. 599 – 611.
- COIMBRA, I. J. C., SILVA, L. F. L., MOREIRA, S. G. C., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N., 2024, “Application of hyperbolic heat conduction model in thermal lens spectroscopy”, *Numerical Heat Transfer, Part A Applications*, v. 85, pp. 785–802.
- CORRÊA, E. J., COTTA, R. M., 1998, “Enhanced lumped-differential formulations of diffusion problems”, *Applied Mathematical Modelling*, v. 22 pp. 137–152.
- COSTA, W. A., BEZERRA, F. W. F., OLIVEIRA, M. S., ANDRADE, E. H. A., SANTOS, A. P. M., CUNHA, V. M. B., SANTOS, D. C. S., BANNA, D. A. D., TEIXEIRA, E., CARVALHO-JR, R. N., 2019, “Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and transesterification of the residual oil from industrial palm kernel cake with supercritical methanol”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 147, pp. 179–187.
- DANTAS, L. B., ORLANDE, H. R. B., COTTA, R. M., 2007, “Improved lumped-differential formulations and hybrid solution methods for drying in porous media”, *International Journal of Thermal Sciences*, v. 46 pp. 878–889.
- FERREIRA, J. L., MENEZES, E. G. O., JARDIM, A. J. J., CARVALHO-JR, R. N., VIEGAS, B. M., RODRIGUES, E. C., QUARESMA, J. N. N., MACÊDO, E. N., 2025, “Hybrid Approach to Predict the Effective Properties of Supercritical Carbon Dioxide Extraction Model with Linear and Nonlinear Phase Equilibrium”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 64, pp. 2880-2894.
- GHOREISHI, S. M., SHARIFI, S., 2001, “Modeling of supercritical extraction of Mannitol from plane tree leaf”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 24, pp. 1037-1048.
- GIRISH, C. R., 2017, “Various isotherm models for multicomponent adsorption: A review”, *International Journal of Civil Engineering and Technology*, v. 8, pp. 80 – 86.
- HE, C. H., YU, Y. S., 1998, “New Equation for Infinite-Dilution Diffusion Coefficients in Supercritical and High-Temperature Liquid Solvents”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, pp. 3793-3798.

- HERMITE, M. C., BORCHARDT, M., 1878, “Sur la formule d’interpolation de Lagrange, J. Für Die Reine Und Angew”, *Math Crelles Journal*. pp. 70–79.
- HERNANDEZ, S. M. P., ESTÉVES, J. J., GIRALDO, L. J. L., MÉNDEZ, C. J. M., 2019, “Supercritical extraction of bioactive compounds from cocoa husk: study of the main parameters”, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, v. 91, pp. 95-105.
- JARDIM, A. C. C., LOPES, D. S., FERREIRA, J. L. CARVALHO JR, R. N., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N., QUARESMA, J. N. N., 2020, “Supercritical fluid extraction: branched pore model with non-linear equilibrium”, *Proceedings of the 18th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, ENCIT-2020*, Brazil, 16-20 November.
- KATIYAR P, GUPTA K, KATIYAR, P, KHANAM, S., 2022, “Supercritical fluid extraction of turmeric root oil using CO<sub>2</sub>: experimental analysis and process modelling”, *Industrial Crops & Products*, v. 188, pp. 115559.
- KNEZ Ž., PANTIĆ, M., CÖR, D., NOVAK, Z., KNEZ HRNČIČ, M., 2019, “Are supercritical fluids solvents for the future?”, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 141, pp. 107-112.
- LAGARIAS, J. C., REEDS, J. A., WRIGHT, M. H., WRIGHT, P. E., 1998, “Convergence Properties of the Nelder–Mead Simplex Method in Low Dimensions”, *Society for Industrial and Applied Mathematics*, v. 9 pp. 112–147.
- LI, K., XU, Z., 2019, “A review of current progress of supercritical fluid technologies for e-waste treatment”, *Journal Cleaner Production*, v. 227, pp. 794–809.
- LOPES, D., ESTUMANO, D., MACÊDO, E., QUARESMA, J., 2021, “A solution for the richards equation in layered soil profiles with a single domain approach”, *Aguas Subterraneas*, v. 35.
- MACÊDO, E. N., COTTA, R. M., ORLANDE, H. R. B., 2000, “A solution via generalised intergral transform technique for the simultaneous transport processes during combustion of wood cylinders”, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 49, pp. 1455–1477.
- MALISKA, C. R., 2004, *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*, Florianópolis, LTC.
- MENEZES, E. G. O., SILVA, A. P. S., SOUSA, K. R. P., AZEVEDO, F. F. M., MORAIS, R. M., CARVALHO-JR, R. N., 2023, “Development of an innovative strategy capable of describing the large-scale extraction of tucumã-of-Pará oil

- (Astrocaryum vulgare Mart.) using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 193, pp. 105825.
- MENNIG, J., OZISIK, M. N., 1985 “Coupled integral equation approach melting or solidification”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 28 pp. 1481–1485.
- MIKHAILOV, M. D., OZISIK, M. N., 1994, *Unified Analysis and Solutions of Heat and Mass Diffusion*, New York, Dover.
- MYERS, T. G., VALVERDE, A., AGUARELES, M., CALVO-SCHWARZWALDER, M., FOTN, F., 2022, “Modelling mass transfer from a packed bed by fluid extraction”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 188, pp. 122562.
- NAVEIRA, C. P., LACHI, M., COTTA, R. M., PADET, J., 2009, “Hybrid formulation and solution for transient conjugated conduction-external convection”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 52, pp. 112–123.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O’CONNELL, J. P., 2001, *The Properties of Gases and Liquids*, New York, McGraw-Hill Education.
- REIS, M. C. L., MACÊDO, E. N. QUARESMA, J. N. N., “Improved lumped-differential formulations in hyperbolic heat conduction”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 27, pp. 965-974.
- SILVA, I. C. M., SANTOS, W. L., LEAL, I. C. R., ZOGHBI, M. G. B., FEIRHMANN, A. C., CABRAL, V. F., MACEDO, E. N., CARDOZO-FILHO, L., 2014, “Extraction of essential oil from *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus* (priprioca) with pressurized CO<sub>2</sub>”, *Journal Supercrit Fluids*, v. 88, pp. 134–141.
- SOLDAN, A. C. F., ARVELOS, S., WATANABE, É.O., HORI, C.E., 2021, “Supercritical fluid extraction of oleoresin from *Capsicum annum* industrial waste”, *Jounal Cleaner Production*, v. 297, pp.126593.
- SOVOVÁ, H., 2005, “Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 33, pp. 35–52.
- SOVOVÁ, H., SAJFRTOVÁ, M., STATEVA, R. P., 2017, “A novel model for multicomponent supercritical fluid extraction and its application to *Ruta graveolens*”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 120, pp. 102–112.
- SOVOVÁ, H., STATEVA, R. P., 2019, “New developments in the modelling of carotenoids extraction from microalgae with supercritical CO<sub>2</sub>”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 148, pp. 93–103.

- TAN, C. S., LIOU, D. C., 1989, “Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in packed beds”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 28, pp. 1246-1250.
- TOSUN, I., 2019, *Fundamental Mass Transfer Concepts in Engineering Applications*. Boca Raton, Taylor & Francis Group.
- TRAIANO, F. M. L., COTTA, R. M., ORLANDE, H. R. B., 1997, “Lumped e Hermite, Improved approximate formulations for anisotropic heat conduction”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 24 pp. 869–878.
- XIONG, K., CHEN, Y., SHEN, S., 2019 “Experimental optimization and mathematical modeling of supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from Pogostemon cablin”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 27, pp. 2407–2417.
- ZHOU, Y., LIU, Y., WANG, D., DE, G., LI, Y., LIU, X., WANG, Y., 2021, “A novel combined multi-task learning and Gaussian process regression model for the prediction of multi-timescale and multicomponent of solar radiation”, *Journal of Cleaner Production*, v. 284, pp. 124710.

## **CAPÍTULO 4**

### **ARTIGO II – ESTIMATIVA DE PARÂMETROS EM UM PROCESSO MULTICOMPONENTE DE EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO APLICADO À *RUTA GRAVEOLENS***

## **Estimativa de parâmetros em um processo multicomponente de extração com fluido supercrítico aplicado à *ruta graveolens***

Matos-JR, B. C<sup>1</sup>., Vilhena, M. B<sup>1</sup>., Moura, C. H. R<sup>1</sup>., Ferreira, J. L<sup>2</sup>., Viegas, B. M<sup>2</sup>.,  
Quaresma, J. N. N<sup>1</sup>., Macêdo, E. N<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia,  
Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 66075-110, Brasil.

<sup>2</sup> Faculdade de Biotecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 66075-110,  
Brasil.

### **Resumo**

Diversos estudos têm contribuído para o avanço da modelagem matemática aplicada à extração por fluido supercrítico (EFS), particularmente no que se refere à compreensão dos mecanismos de transferência de massa. No entanto, ainda são limitadas as abordagens que usam inferência bayesiana e o método de Monte Carlo via cadeia de Markov (MCMC) sob a perspectiva da dinâmica de transporte em sistemas experimentais relacionados à EFS. Dessa forma, o presente estudo tem por finalidade estimar os parâmetros associados a um processo de extração supercrítica multicomponente, empregando o método de Monte Carlo via cadeia de Markov em conjunto com o algoritmo de Metropolis-Hastings. Adicionalmente, realiza-se uma análise de sensibilidade, a fim de verificar quais parâmetros são mais sensíveis no processo, se há dependência linear entre eles e também para se avaliar o tipo de priori a ser adotada para esses parâmetros de modo a se obter um melhor ajuste. As simulações foram validadas com base em dados experimentais, o que possibilitou uma avaliação rigorosa de sua acurácia, além de sustentar a otimização dos parâmetros estimados. Os resultados evidenciam a confiabilidade e a versatilidade da abordagem de estimativa, refletida nos baixos valores de Erro Quadrático Médio Relativo observados entre dados experimentais e simulações, entre 10 e 20%, corroborando seu potencial como ferramenta de predição e otimização em processos de extração supercrítica multicomponentes.

Palavras-chaves: Extração por fluido supercrítico, sistemas multicomponentes, estimativa de parâmetros, Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov.

## 4.1 INTRODUÇÃO

A extração com fluido supercrítico (EFS) configura-se como uma tecnologia consolidada de caráter sustentável, amplamente reconhecida por seu potencial em reduzir impactos ambientais, otimizar o consumo energético e minimizar a geração de resíduos tóxicos, conforme relatado por Knez et al. (2019) e Soldan et al. (2021). Essa técnica se diferencia por empregar solventes em estado supercrítico, os quais apresentam propriedades físico-químicas singulares, como elevada capacidade de solvatação, e seletividade ajustável (Padrela et al., 2018; Menezes et al., 2023).

Em condições supercríticas de temperatura e pressão, os fluidos apresentam propriedades intermediárias entre as fases líquida e gasosa (Hernández et al., 2019), caracterizando-se por densidades comparáveis às dos líquidos, viscosidades reduzidas e coeficientes de difusão superiores aos observados em solventes orgânicos convencionais, tais como hexano, etanol e diclorometano (Li e Xu, 2019). A EFS apresenta um grande potencial comercial devido à sua eficiência e sustentabilidade, por exemplo no setor farmacêutico a EFS tem sido amplamente empregada na obtenção de princípios ativos, compostos bioativos e extratos padronizados com elevada pureza, além de permitir a remoção eficiente de resíduos de solventes (Costa et al., 2019; Menezes et al., 2023).

Já na indústria alimentícia, destaca-se na extração de aromas, antioxidantes, óleos essenciais e compostos, contribuindo para a produção de ingredientes naturais com menor impacto ambiental. Dessa forma, além de promover elevados padrões de sustentabilidade, a tecnologia demonstra viabilidade econômica e escalabilidade industrial, consolidando-se como uma estratégia consistente para a valorização de matérias-primas naturais (Sovová et al., 2017; Sovová e Stateva, 2019).

Os estudos nas áreas de modelagem matemática e estimativa de parâmetros relacionados ao processo de EFS têm avançado significativamente. O desenvolvimento de processos supercríticos foi acompanhado pela melhoria de modelos que descrevem o equilíbrio de fases de misturas multicomponentes sob altas pressões e pela previsão de propriedades físico-químicas, viscosidades, difusividades e de transferência de massa em meios supercríticos (Menezes et al., 2023; Ferreira et al., 2025).

O modelo baseado no balanço diferencial de massa apresenta diversas vantagens, incluindo a redução no número de parâmetros termodinâmicos e uma descrição aprimorada do mecanismo de transferência de massa no processo de extração (Xiong et al., 2019). A modelagem matemática possibilita a utilização de simulações

computacionais e otimização de processos supercríticos. Essas pesquisas são essenciais para evitar custos elevados com equipamentos industriais e realização de experimentos (Rai et al., 2018; Katiyar et al., 2022).

Os parâmetros cinéticos desempenham um papel fundamental na compreensão e otimização da EFS. Diversos estudos destacam a relevância desses parâmetros tanto na descrição do fenômeno quanto na calibração de modelos matemáticos representativos do processo (Carvalho et al., 2012; Menezes et al., 2023). Dentre eles, os coeficientes de difusão binária são especialmente importantes, uma vez que influenciam diretamente a taxa de transferência de massa e, conseqüentemente, a seletividade do processo, sendo, portanto, essenciais para o adequado projeto e otimização de sistemas industriais de extração supercrítica (Silva et al. 2014; Hernandez et al., 2019).

Na literatura referente à estimativa de parâmetros cinéticos em processos de extração supercrítica, observa-se poucos trabalhos envolvendo o método de Monte Carlo via cadeia de Markov, especialmente quando aplicado à modelagem e avaliação dos fenômenos de transferência de massa. Nessas aplicações específicas, as estimativas paramétricas apresentam relevância por permitirem a predição acurada das curvas de extração, além de oferecer suporte à avaliação prospectiva dos rendimentos de compostos ou bioativos. Esse método muito utilizado em estatística Bayesiana combina duas importantes abordagens: Monte Carlo e a cadeia de Markov. Monte Carlo é a prática de estimar as propriedades de uma distribuição, examinando as amostras aleatórias dessa distribuição (Moura et al., 2021; Soeiro et al., 2022). Cadeia de Markov estabelece que as amostras aleatórias são geradas por um processo iterativo, onde cada amostra é usada como um degrau para gerar a próxima (França e Orlande, 2018; Oliveira et al. 2020; Viegas et al., 2023).

O objetivo deste trabalho é propor o aperfeiçoamento de um processo de extração multicomponente utilizando fluido supercrítico, fundamentada em um modelo matemático construído a partir da integração dos balanços diferenciais de massa. O desenvolvimento e ajuste do modelo envolvem a estimativa dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos por meio do método de MCMC, permitindo uma caracterização probabilística das incertezas associadas aos parâmetros do processo. Além disso, será realizada uma análise de sensibilidade para identificar os parâmetros mais influentes sobre o desempenho do sistema. Com isso, será possível promover o aprimoramento do processo SFE, garantindo não apenas a maximização do rendimento e seletividade das extrações, mas também a capacidade preditiva do modelo para replicar resultados

experimentais com alta acurácia. Esse avanço contribui significativamente para a redução do número de ensaios laboratoriais repetitivos e de alto custo, otimizando recursos experimentais e acelerando o desenvolvimento de aplicações industriais baseadas em EFS.

## 4.2. METODOLOGIA

### 4.2.1. Modelagem Matemática

O modelo matemático proposto no capítulo anterior foi adotado como modelo direto para a realização das estimativas, uma vez que sua formulação possibilita a descrição fenomenológica do processo de extração e fornece a base para a quantificação dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa. A formulação desse modelo considerou algumas hipóteses no contexto do processo de extração utilizando fluido supercrítico em leito compactado:

1. A matriz sólida é porosa, esférica, uniforme e possui macro e microporos para os componentes A e B;
2. A transferência de massa no leito e nas partículas é unidimensional e transiente, com velocidade de escoamento do fluido uniforme;
3. O leito tem porosidade constante e as partículas são porosas com valores constantes;
4. O sistema é isobárico e isotérmico;
5. A difusividade nos macros e microporos do componente A em B é igual a difusividade do componente B em A;
6. Considerou-se a isoterma de Langmuir estendida para multicomponentes de acordo com (Girish, 2017).

Dessa forma, obtém-se um modelo matemático adimensional que descreve o processo de EFS para sistemas multicomponentes. A formulação adimensional foi construída para preservar as principais características físicas e fenomenológicas do processo, mas reduzindo a quantidade de parâmetros na formulação. As relações matemáticas resultantes são formalmente expressas pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial Y_A}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_A}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left[ \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + W_0 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right] + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_A X_A - Y_A) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial Y_B}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_B}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \left[ W_1 \frac{\partial^2 Y_A}{\partial Z^2} + W_2 \frac{\partial^2 Y_B}{\partial Z^2} \right] + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_m (\lambda_B X_B - Y_B) \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial \tau} \left[ \frac{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) F_{1A}}{3\theta_1} \right] + \frac{\partial X_B}{\partial \tau} \left[ \frac{(1-\varepsilon_p) F_{1B}}{3\theta_1} \right] = -Bim_A (\lambda_A X_A - Y_A) \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial \tau} \left[ \frac{(1-\varepsilon_p) F_{2A}}{3\theta_2} \right] + \frac{\partial X_B}{\partial \tau} \left[ \frac{\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) F_{2B}}{3\theta_2} \right] = -Bim_B (\lambda_B X_B - Y_B) \quad (4.4)$$

$$\tau = 0 \rightarrow Y_A = Y_{A0} \quad \therefore \quad Y_B = Y_{B0} \quad (4.5.a,b)$$

$$\tau = 0 \rightarrow X_A = 1 \quad \therefore \quad X_B = X_B \quad (4.6.a,b)$$

$$Z = 0 \rightarrow \left[ \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + W_0 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right] = -Pe(Y_{AE} - Y_A) \quad (4.7)$$

$$Z = 0 \rightarrow \left[ W_1 \frac{\partial Y_A}{\partial Z} + W_2 \frac{\partial Y_B}{\partial Z} \right] = -Pe(Y_{BE} - Y_B) \quad (4.8)$$

$$Z = 1 \rightarrow \frac{\partial Y_A}{\partial Z} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial Y_B}{\partial Z} = 0 \quad (4.9.a,b)$$

Para a solução do modelo matemático, foi usado o Método das Linhas (MOL) para resolver as Equações Diferenciais Parciais (EDPs), transformando as EDPs em um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs). Uma vez estabelecido o modelo matemático e suas hipóteses fundamentais, procede-se à etapa de inferência estatística, que possibilita a estimativa dos parâmetros do modelo com base em dados experimentais (Macêdo, et al., 2000, Silva, et al., 2014, Lopes, et al., 2021, Coimbra, et al., 2024; Vilhena, et al., 2025).

#### 4.2.2. Estatística Bayesiana

A estatística bayesiana tem se consolidado como uma abordagem fundamental para a modelagem probabilística em diversas áreas do conhecimento, impulsionada principalmente pelos avanços computacionais das últimas décadas, que possibilitaram a aplicação de métodos inferenciais mais consistentes e flexíveis (Amador et al., 2022; Dias et al., 2024).

Essa técnica baseia-se na consideração de que todas as variáveis do modelo podem ser adotadas como entidades aleatórias, de modo que a aleatoriedade represente o grau de incerteza associado à ocorrência dos fenômenos estudados. A informação prévia sobre essas variáveis é expressa em termos de distribuições de probabilidade, que são

atualizados conforme novos dados se tornam disponíveis (Cardoso et al., 2024; Soeiro et al., 2024; Moraes et al., 2025). Assim, a inferência Bayesiana é formulada a partir da distribuição de probabilidade a posteriori, obtida por meio da aplicação do Teorema de Bayes, combinando a distribuição a priori com a verossimilhança dos dados observados. Essa abordagem proporciona um modelo inferencial flexível, amplamente aplicado em problemas de estimativa, previsão e tomada de decisão em contextos científicos e tecnológicos (Moura et al., 2021; Viegas et al., 2023).

Foram selecionados quatro conjuntos de dados experimentais reportados por Sovová et al. (2017), os quais descrevem rendimentos obtidos sob distintas condições operacionais. Os experimentos foram conduzidos em diferentes sistemas de extração, ajustados às especificidades de cada amostra e processo. Apesar das variações nos arranjos experimentais e nas condições operacionais, como pressão, temperatura e vazão do solvente, a metodologia de extração foi mantida consistente entre os estudos, assegurando a comparabilidade dos resultados. A Tabela 4.1 apresenta as condições operacionais adotadas nos experimentos analisados, incluindo parâmetros críticos como pressão de operação, temperatura do sistema, tempo de extração e características do material. Essa abordagem possibilita uma análise dos efeitos das variáveis operacionais sobre os rendimentos, contribuindo para o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de extração supercrítica.

Tabela 4.1 - Condições operacionais dos casos analisados.

<b>Condições operacionais</b>	<b>Caso 1</b>	<b>Caso 2</b>	<b>Caso 3</b>	<b>Caso 4</b>
Temperatura (°C)	40	50	60	40
Pressão (MPa)	28	12	12	30
Vazão mássica (g min <sup>-1</sup> )	0.9	0.9	1.4	1.4
Diâmetro da partícula (mm)	0.6	0.6	0.6	0.6
Velocidade intersticial (cm min <sup>-1</sup> )	1.18	1.83	0.89	0.41
Tempo de extração (min)	500	700	300	250
Densidade CO <sub>2</sub> (kg m <sup>-3</sup> )	898.5	584.7	434.4	909.9

#### 4.2.2.1 – Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade foi realizada com o objetivo de identificar os parâmetros que exercem maior influência sobre as variáveis do modelo, se há dependência linear entre eles e ter uma ideia acerca do tipo e nível de incerteza a ser

adotado como priori para os parâmetros. Para isso, utilizou-se o coeficiente de sensibilidade, definido conforme a equação (4.10), o qual quantifica a variação relativa da variável em resposta a perturbações no parâmetro. Valores absolutos reduzidos indicam baixa sensibilidade e implica que grandes variações nos valores do parâmetro produzem pequenas alterações nos valores das funções, dificultando a estimativa dos mesmos (Viegas et al., 2019; Vilhena et al., 2025).

$$J_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial P_j} \quad (4.10)$$

À medida que os coeficientes de sensibilidade apresentam valores baixos, pode-se aproximar que  $|\mathbf{J}^T \mathbf{J}| \approx 0$ . Para esse caso, pode-se dizer que o problema inverso é considerado mal condicionado. Outro cenário em que  $|\mathbf{J}^T \mathbf{J}|$  pode ser nulo, ocorre quando qualquer coluna da matriz  $\mathbf{J}$  é uma combinação linear das demais colunas, caracterizando uma dependência linear (Moura et al., 2021; Dias et al., 2024; Vilhena et al., 2025). Assim, se os coeficientes de sensibilidade resultam em valores reduzidos ou mostram correlação entre si, o processo de estimativa dos parâmetros se torna complexo e altamente suscetível a erros de medição (Beck et al., 1985). Dessa forma, a análise de sensibilidade assume um papel crucial na avaliação da estimativa de parâmetros. Dependendo da magnitude do parâmetro é adequado realizar uma análise sobre os coeficientes de sensibilidade reduzidos ( $X_{P_{ij}}$ ), demonstrados na equação (4.11), sendo equivalentes em relação as variáveis de estado (Özisik e Orlande, 2000, Viegas et al., 2023).

$$X_{P_{ij}} = P_j \frac{\partial Y_i}{\partial P_j} \quad (4.11)$$

Já para a análise das derivadas no modelo matemático, foi empregada a aproximação por diferenças finitas centradas. A equação (4.12) representa a formulação utilizada para a avaliação dos coeficientes de sensibilidade reduzidos.

$$X_{P_{ij}} \approx \frac{Y_i(P_1, P_2, \dots, P_j, +\phi P_j, \dots, P_{NPar}) - Y_i(P_1, P_2, \dots, P_j, -\phi P_j, \dots, P_{NPar})}{2\phi P_j} \quad (4.12)$$

No qual,  $NPar$  representa o número de parâmetros desconhecidos do modelo, e  $\phi$  uma pequena perturbação aplicada ao parâmetro de interesse. Observa-se na equação que

o cálculo do coeficiente de sensibilidade reduzido exige a resolução do modelo matemático duas vezes para cada parâmetro a ser estimado, ou seja, 2 vezes  $NPar$  execuções (Amador et al., 2022; Moura et al., 2022; Moraes et al., 2025).

Com base no modelo matemático definido pelas Equações (4.1 – 4.4), adota-se a notação vetorial para organizar os elementos do sistema. Denota-se por  $\mathbf{Y}$  o vetor que agrega as variáveis de estado, enquanto  $\mathbf{P}$  corresponde ao vetor dos parâmetros, no qual, será realizada uma análise de sensibilidade. A representação assume a seguinte forma:

$$\mathbf{Y} \equiv [Y_A, Y_B, X_A, X_B] \quad (4.13)$$

$$\mathbf{P} \equiv [P_e, K_m, W_0, W_1, W_2, \theta_1, \theta_2, K_a, K_b, Bim_a, Bim_b] \quad (4.14)$$

#### 4.2.3. Monte Carlo via cadeia de Markov

O método corresponde a uma extensão iterativa dos procedimentos de Monte Carlo, fundamentada na geração de amostras da distribuição a posteriori para inferência estatística de seus parâmetros. A técnica emprega simulação estocástica orientada por cadeias de Markov, em que o algoritmo de Metropolis-Hastings estabelece a aceitação ou rejeição de parâmetros candidatos, propostos a partir de uma distribuição Gaussiana, assegurando a convergência assintótica da cadeia para a distribuição alvo (Metropolis et al., 1953; Hastings, 1970; Moura et al., 2021).

Além da distribuição Gaussiana, empregada neste trabalho, existem diferentes distribuições, como a Uniforme, a Exponencial, a Gama e a Beta, a depender da natureza do problema e da eficiência desejada na exploração do espaço amostral. O algoritmo opera de forma iterativa, em que a cada passo da cadeia são gerados parâmetros candidatos e o contador é atualizado sucessivamente até atingir o número máximo de estados previamente definido (Viegas et al., 2023).

Para este trabalho, um número aleatório foi gerado usando uma distribuição uniforme  $[0,1]$ , possibilitando a obtenção de uma nova distribuição de proposta  $q(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(i-1)})$ , na qual um novo vetor de parâmetros ( $\mathbf{P}^*$ ) dado o estado atual da cadeia ( $\mathbf{P}^{(i-1)}$ ). O novo vetor de parâmetros foi gerado estocasticamente e atualizado por meio da função kernel ( $\mathbf{P}^* = \mathbf{P}^{(i-1)} + \omega\phi\mathbf{P}^{(i-1)}$ ) a média é dada por  $\mathbf{P}^{(i-1)}$  e o desvio padrão por  $\omega\mathbf{P}^{(i-1)}$ . Nesta equação,  $\phi$  representa uma variável aleatória da distribuição gaussiana com média zero e variância unitária (Moura et al., 2021; Moraes et al., 2024).

Os novos parâmetros foram gerados e submetidos a um critério de aceitação ou rejeição baseados na probabilidade de aceitação de Hastings,  $MH(\mathbf{P}^{(i-1)}, \mathbf{P}^*)$ , conforme a equação (4.15). Esse processo foi conduzido utilizando uma variável aleatória proveniente de uma distribuição uniforme no intervalo de  $[0,1]$ , garantindo a implementação do algoritmo de Metropolis-Hastings. (Cardoso et al., 2024; Moura et al., 2021; Tavares et al., 2022). O fluxograma é representado pela Figura 4.1.

$$MH(\mathbf{P}^{(i-1)} | \mathbf{P}^*) = \min \left[ 1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) q(\mathbf{P}^{(i-1)}, \mathbf{P}^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(i-1)} | \mathbf{Y}) q(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(i-1)})} \right] \quad (4.15)$$

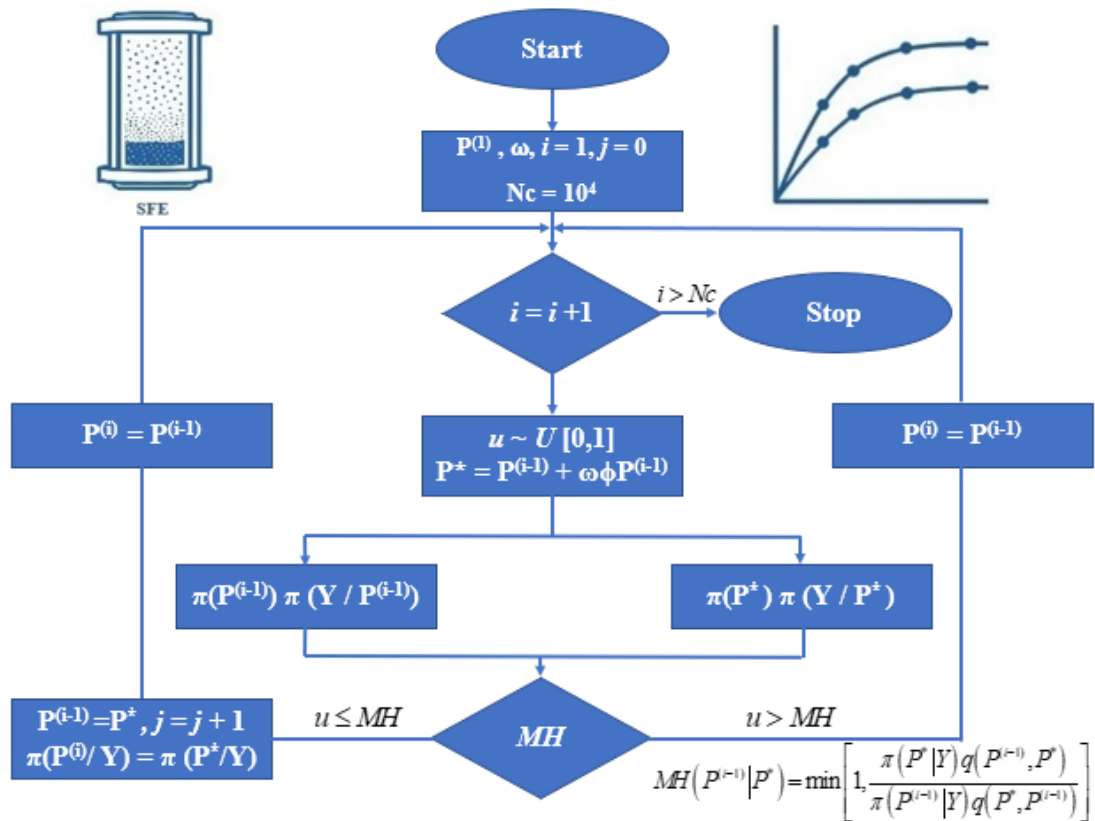


Figura 4.1. Fluxograma do algoritmo para estimativa de parâmetros.

em que  $\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y})$  e  $\pi(\mathbf{P}^{(i-1)} | \mathbf{Y})$  são distribuições posteriores consistindo dos novos vetores de parâmetros  $\mathbf{P}^*$  e da condição atual dos parâmetros na cadeia  $\mathbf{P}^{(i-1)}$  para a variável de estado  $\mathbf{Y}$ . Sendo  $q(\mathbf{P}^{(i-1)}, \mathbf{P}^*)$  a probabilidade de gerar o estado atual a partir do novo estado e  $q(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(i-1)})$  como a função kernel que determina a probabilidade de propor o novo estado do vetor de parâmetros  $\mathbf{P}^*$  segundo o estado atual  $\mathbf{P}^{(i-1)}$ . Seguindo o critério de aceitação

ou rejeição, até que o critério de convergência seja atingido (Tavares et al., 2022; Viegas et al., 2023, Moraes et al., 2025).

Sempre que um estado proposto for aceito, o contador ( $i$ ) é incrementado em uma unidade, e tanto o vetor de parâmetros quanto a distribuição a posteriori são atualizados. Caso o estado seja rejeitado, o contador permanece inalterado, assim como o vetor de parâmetros e a distribuição a posteriori. Uma baixa taxa de aceitação indica que a cadeia permaneceu no mesmo estado por várias iterações, enquanto uma taxa de aceitação excessivamente alta sugere um atraso na convergência da cadeia. Portanto, é essencial monitorar a escolha da distribuição proposta de forma a equilibrar deslocamentos significativos na cadeia com uma probabilidade realista de aceitação, otimizando a eficiência do algoritmo (Moura et al., 2022; Viegas et al., 2023).

Para a aplicação do método de Monte Carlo via cadeia de Markov, foram utilizados  $10^4$  estados e um desvio relativo igual a 0,003. As estimativas iniciais de cada parâmetro foram definidas considerando um valor de 1,5 vezes superior ao valor de referência para todos os parâmetros definidos pela análise de sensibilidade realizada. Essa abordagem busca evitar perdas em máximos locais e assegurar uma cobertura abrangente do espaço de estados, promovendo uma amostragem mais consistente e representativa da distribuição posterior.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1. Coeficiente de Sensibilidade

Neste trabalho, foi implementada uma perturbação numérica de  $10^{-4}$ , conforme sugerido por Özisik e Orlande (2000) e aplicado também por Viegas et al. (2023), a fim de calcular os coeficientes de sensibilidade reduzidos dos parâmetros do modelo em estudo. Essa abordagem permite avaliar a influência relativa de pequenas variações nos parâmetros sobre as variáveis de estado do sistema, fornecendo informações essenciais para a análise de estabilidade e identificação de parâmetros.

Os coeficientes de sensibilidade reduzidos obtidos são apresentados nas Figuras 4.2 a 4.5, em associação com suas respectivas variáveis de estado. A análise refere-se a um cenário específico, denominado caso 1, conforme caracterizado na Tabela 4.1, o qual foi estabelecido a partir dos resultados experimentais reportados por Sovová et al. (2017). Os demais cenários investigados estão disponibilizados integralmente no Apêndice deste trabalho.

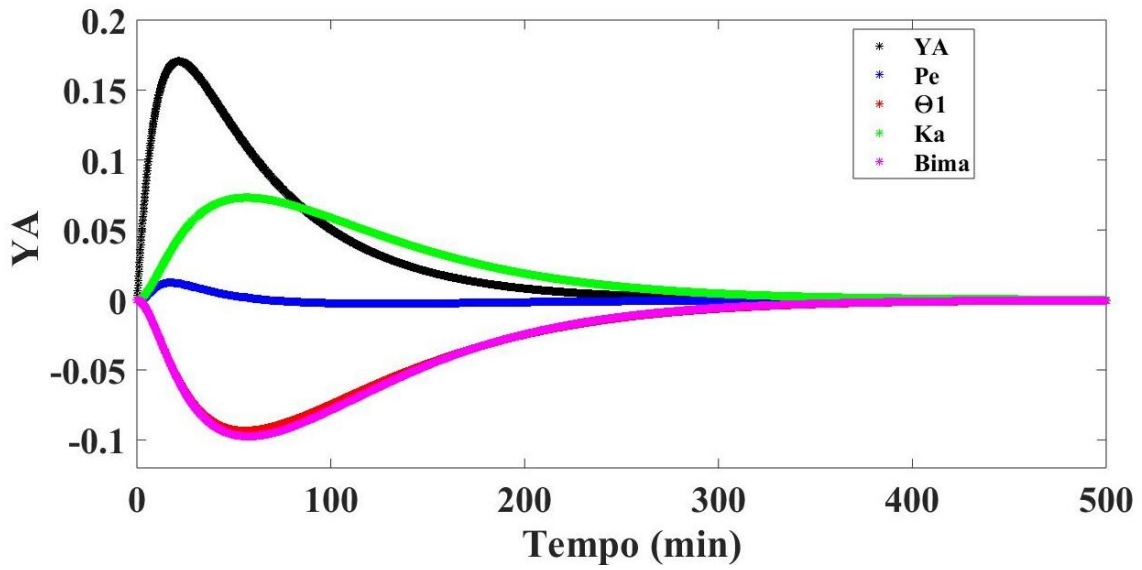


Figura 4.2 – Coeficiente de Sensibilidade reduzido para YA do caso 1.

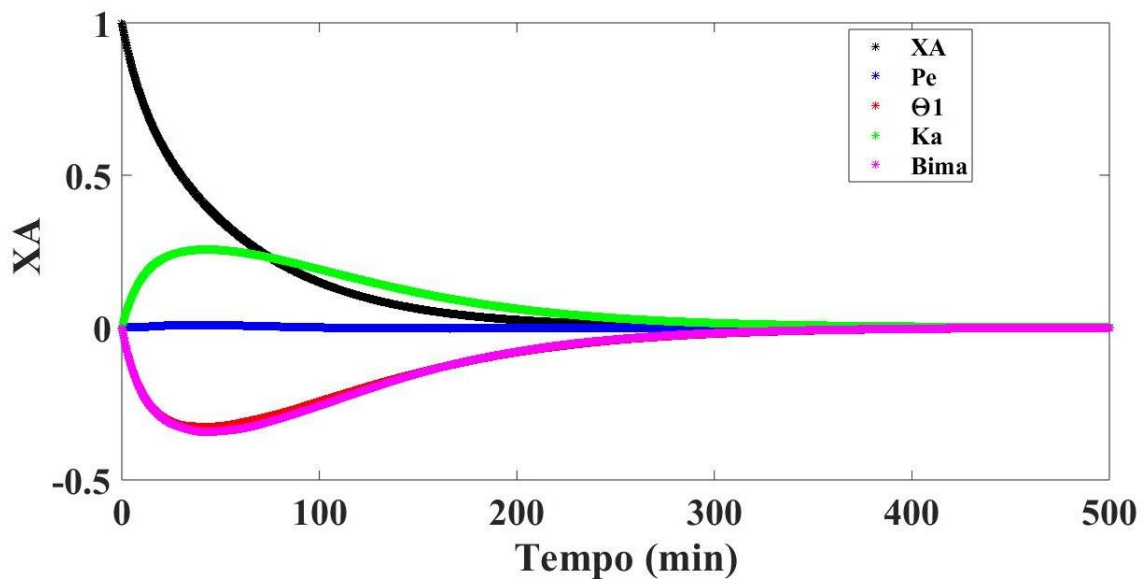


Figura 4.3 – Coeficiente de Sensibilidade reduzido para XA do caso 1.

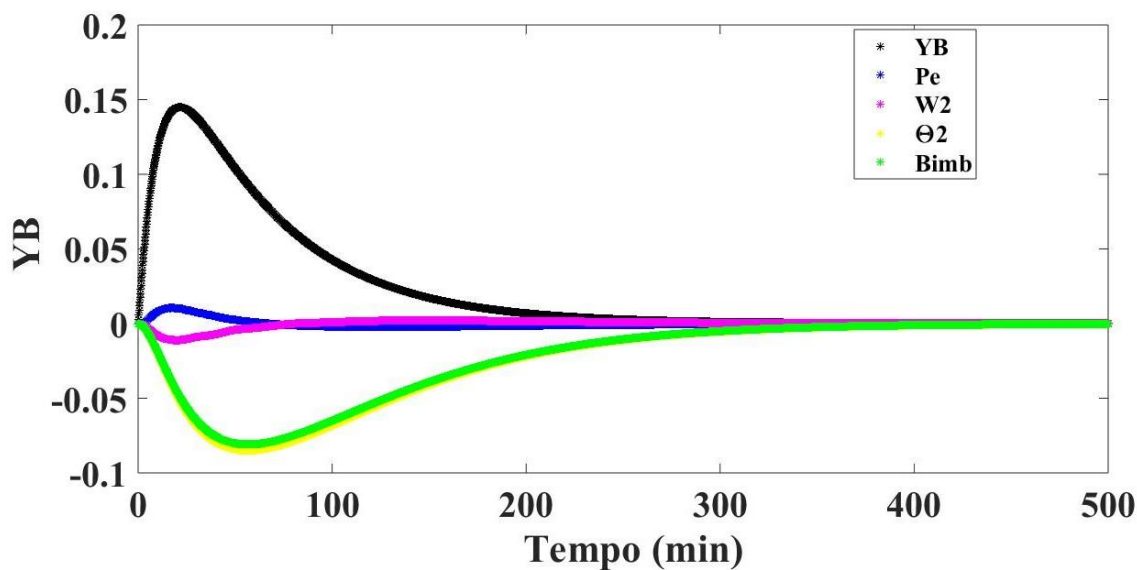


Figura 4.4 – Coeficiente de Sensibilidade reduzido para YB do caso 1.

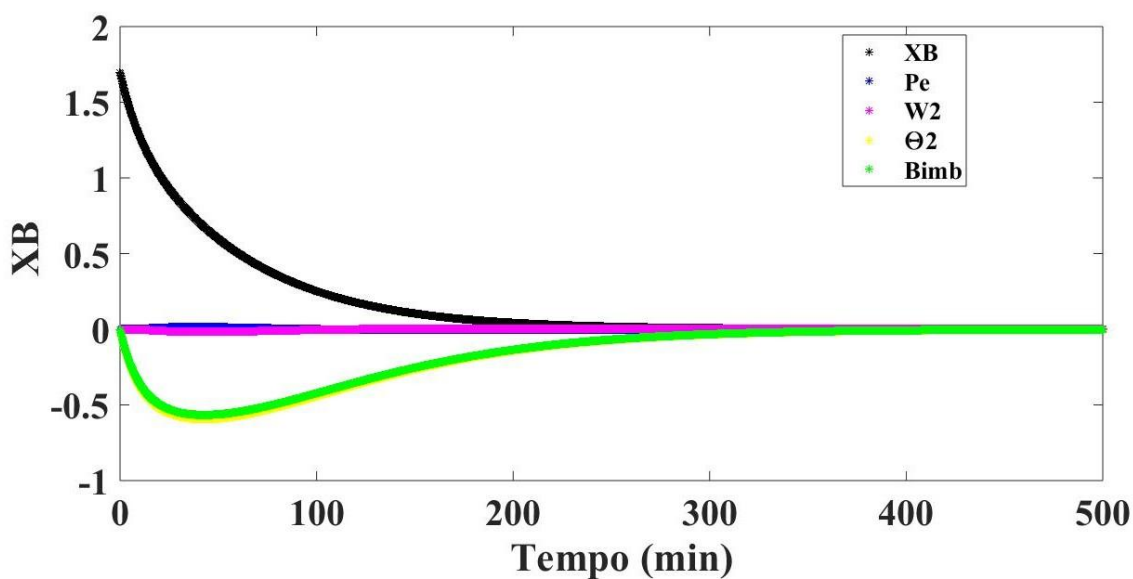


Figura 4.5 – Coeficiente de Sensibilidade reduzido para XB do caso 1.

Verifica-se que, para cada variável de estado, os parâmetros de maior influência relativa sobre a resposta do sistema são destacados nas Figuras 4.2 a 4.5, evidenciando aqueles que apresentaram os maiores coeficientes de sensibilidade. Alguns parâmetros, como  $K_a$ ,  $\theta_1$  e  $Bim_a$ , apresentaram alta magnitude em relação a variável  $Y_A$ , assim pode-se perceber também na variável  $Y_B$  da Figura 4.3, no qual,  $\theta_2$  e  $Bim_b$  apresentam boa magnitude.

As Tabelas 4.2 a 4.5 apresentam os parâmetros identificados como sensíveis em relação a cada variável de estado, para os quatro cenários analisados. Essa análise permite

avaliar a influência relativa de cada parâmetro no comportamento dinâmico do sistema e fornece subsídios para a identificação de relações estruturais relevantes no modelo.

Tabela 4.2. Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado - Caso 1

Variáveis de Estado	Parâmetros										
	<i>Pe</i>	<i>Km</i>	<i>W<sub>0</sub></i>	<i>W<sub>1</sub></i>	<i>W<sub>2</sub></i>	$\theta_1$	$\theta_2$	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>b</sub></i>	<i>Bim<sub>a</sub></i>	<i>Bim<sub>b</sub></i>
<b>Y<sub>A</sub></b>						+		+		+	
<b>Y<sub>B</sub></b>							+				+
<b>X<sub>A</sub></b>						+		+		+	
<b>X<sub>B</sub></b>							+				+

+ O parâmetro possui sensibilidade em relação a variável de estado

Tabela 4.3. Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado – Caso 2

Variáveis de Estado	Parâmetros										
	<i>Pe</i>	<i>Km</i>	<i>W<sub>0</sub></i>	<i>W<sub>1</sub></i>	<i>W<sub>2</sub></i>	$\theta_1$	$\theta_2$	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>b</sub></i>	<i>Bim<sub>a</sub></i>	<i>Bim<sub>b</sub></i>
<b>Y<sub>A</sub></b>						+		+		+	
<b>Y<sub>B</sub></b>					+		+				+
<b>X<sub>A</sub></b>						+		+		+	
<b>X<sub>B</sub></b>					+		+				+

+ O parâmetro possui sensibilidade em relação a variável de estado

Tabela 4.4. Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado - Caso 3

Variáveis de Estado	Parâmetros										
	<i>Pe</i>	<i>Km</i>	<i>W<sub>0</sub></i>	<i>W<sub>1</sub></i>	<i>W<sub>2</sub></i>	$\theta_1$	$\theta_2$	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>b</sub></i>	<i>Bim<sub>a</sub></i>	<i>Bim<sub>b</sub></i>
<b>Y<sub>A</sub></b>						+		+		+	
<b>Y<sub>B</sub></b>							+		+		+
<b>X<sub>A</sub></b>						+		+		+	
<b>X<sub>B</sub></b>							+		+		+

+ O parâmetro possui sensibilidade em relação a variável de estado

Tabela 4.5. Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado - Caso 4

Variáveis de Estado	Parâmetros										
	<i>Pe</i>	<i>Km</i>	<i>W<sub>0</sub></i>	<i>W<sub>1</sub></i>	<i>W<sub>2</sub></i>	$\theta_1$	$\theta_2$	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>b</sub></i>	<i>Bim<sub>a</sub></i>	<i>Bim<sub>b</sub></i>
<b>Y<sub>A</sub></b>						+		+		+	
<b>Y<sub>B</sub></b>							+		+		+
<b>X<sub>A</sub></b>						+		+		+	
<b>X<sub>B</sub></b>							+		+		+

+ O parâmetro possui sensibilidade em relação a variável de estado

Observa-se que os parâmetros  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $Ka$ ,  $Kb$ ,  $Bim_a$  e  $Bim_b$ , apresentaram magnitudes consideradas em relação às variáveis de estado do processo de extração com fluido supercrítico. Para a variável de estado  $Y_A$ , nota-se que os parâmetros  $Ka$ ,  $\theta_1$  e  $Bim_a$  apresentam valores da magnitude de 50% da variável de estado. Os parâmetros  $Kb$ ,  $\theta_2$  e  $Bim_b$  apresentam uma magnitude de 30% do valor da variável  $Y_B$  como é observado pelas Figuras 4.2 e 4.4.

A sensibilidade desses parâmetros indica sua influência predominante sobre a dinâmica do sistema, tornando-os elementos-chave para a modelagem, otimização e controle do processo. Esses parâmetros são particularmente relevantes por estarem diretamente associados a propriedades físicas fundamentais do sistema: os parâmetros  $\theta_1$  e  $\theta_2$  estão relacionados à velocidade intersticial do fluido e ao coeficiente de transferência de massa.

Os coeficientes  $Ka$  e  $Kb$  refletem a capacidade de adsorção, sendo fundamentais para descrever o equilíbrio sólido-fluido. Já os números de Biot ( $Bim_a$  e  $Bim_b$ ), por sua vez, estão vinculados ao coeficiente de transferência de massa entre as fases e ao comportamento difusivo. A análise detalhada desses parâmetros permite não apenas entender os mecanismos de transporte e interação presentes no processo de extração supercrítica, mas também identificar quais aspectos físicos exercem maior impacto sobre o rendimento e a eficiência global do sistema.

Os parâmetros  $\theta_1$  e  $Bim_a$ , assim como,  $\theta_2$  e  $Bim_b$ , exibem uma relação de dependência linear entre si, como é observado na Figura 4.2 - 4.5. De acordo com Sutton et al. (2016), a presença de correlação paramétrica introduz sensibilidade local no modelo, de modo que variações em um parâmetro provocam respostas em outros, violando, assim, a hipótese de independência paramétrica. Para evitar comprometimentos no processo de estimação, optou-se por estimar apenas um parâmetro de cada par correlacionado, sendo selecionados, neste estudo, os parâmetros  $\theta_1$  e  $\theta_2$ .

Com isso, torna-se possível aprimorar a capacidade preditiva do modelo, aumentando sua precisão na descrição dos fenômenos envolvidos no processo de extração supercrítica. Esse aprimoramento não apenas melhora o ajuste entre simulação e experimento, mas também fornece subsídios valiosos para a otimização dos parâmetros operacionais, como pressão, temperatura, taxa de fluxo e características do leito, com vistas a maximizar o rendimento, a eficiência energética e a seletividade do processo.

#### **4.3.2. Resultados das simulações**

Com base nos resultados do estudo de Sovová et al. (2017), sobre a extração por fluido supercrítico de *cumarinas* (A) e *ceras* (B) a partir da matriz sólida, *Ruta graveolens*, os dados experimentais foram utilizados para otimização e melhor ajuste dos parâmetros do modelo. Foram selecionados os quatro cenários com diferentes condições operacionais, e os parâmetros adimensionais foram ajustados para estimativa por meio do método MCMC. As funções de média e quantil do software MATLAB foram empregadas para determinar os valores estimados em termos de média, máximo e mínimo, considerando um intervalo de credibilidade de 99%.

De acordo com a Tabela 4.1, são selecionados quatro casos experimentais de Sovová et al. (2017) para simular os resultados utilizando como modelo direto, o desenvolvido no capítulo anterior. O cálculo é realizado pela massa acumulada extraída (kg) obtida para cada processo de extração. É calculado pelas equações (4.16) e (4.17) que descrevem a formulação do rendimento da massa acumulada extraída durante o processo de ESF, onde  $E_A$  representa a massa acumulada extraída do componente A (*cumarinas*) e  $E_B$  representa a massa acumulada extraída do componente B (*ceras*).

$$E_A = \frac{\rho_{SF} Q_{SF} LC_{a0}}{u_0} \int_0^{\tau} Y_A|_{Z=1} d\tau \quad (4.16)$$

$$E_B = \frac{\rho_{SF} Q_{SF} LC_{b0}}{u_0} \int_0^{\tau} Y_B|_{Z=1} d\tau \quad (4.17)$$

Os resultados das estimativas da massa acumulada extraída de *cumarinas* e *ceras*, referentes aos casos 1 a 4, são apresentados nas Figuras 4.6 a 4.13. Essas estimativas foram obtidas a partir da aplicação do método de Monte Carlo via cadeia de Markov, empregando o algoritmo de Metropolis–Hastings, e considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a inferência dos parâmetros e das variáveis de interesse.

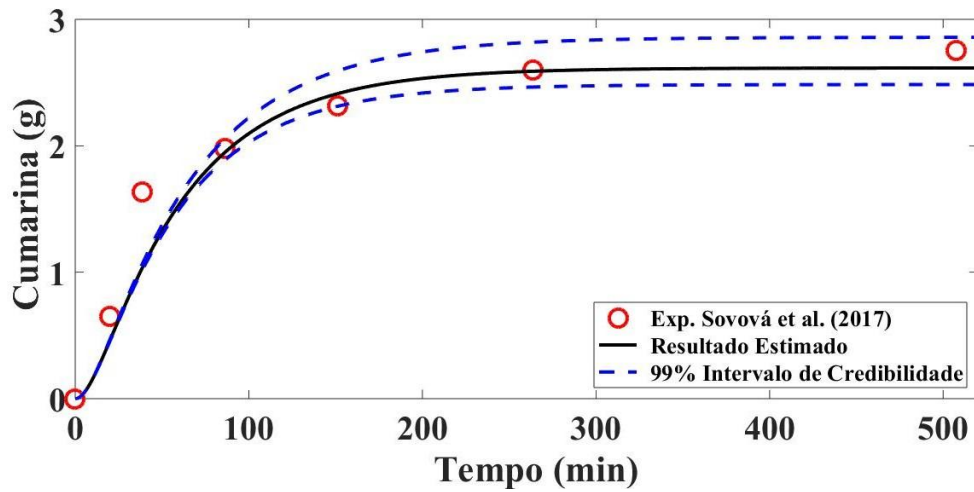


Figura 4.6 - Resultado simulado do processo de extração de *cumarina* com o intervalo de credibilidade 99% (caso 1).

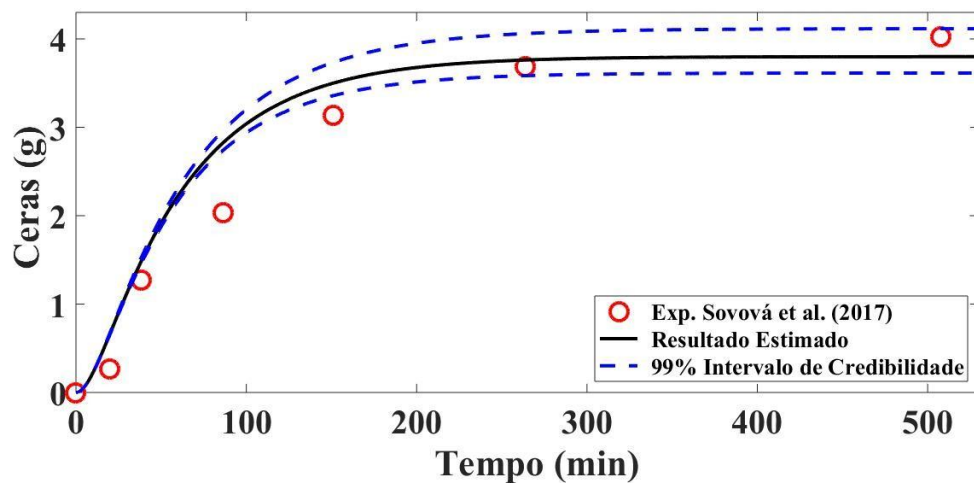


Figura 4.7 - Resultado simulado do processo de extração de *ceras* com o intervalo de credibilidade 99% (caso 1).

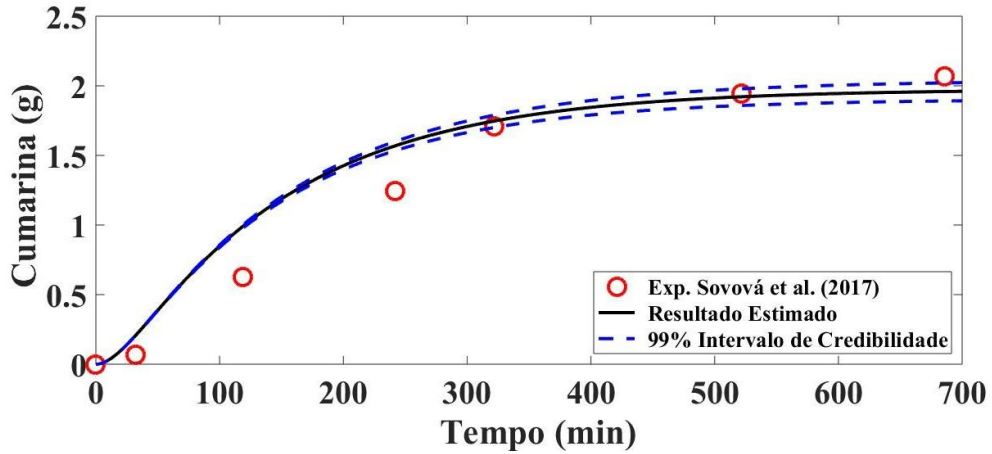


Figura 4.8 - Resultado simulado do processo de extração de *cumarina* com o intervalo de credibilidade 99% (caso 2).

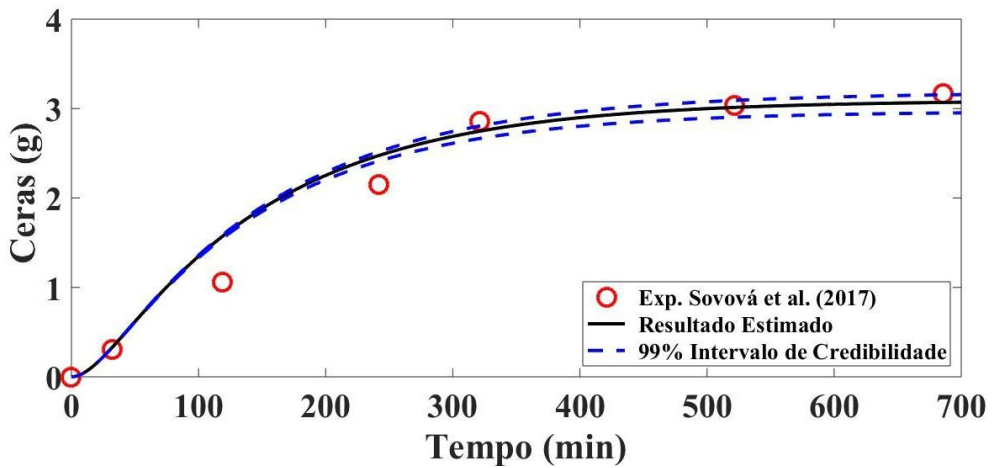


Figura 4.9 - Resultado simulado do processo de extração de *ceras* com o intervalo de credibilidade 99% (caso 2).

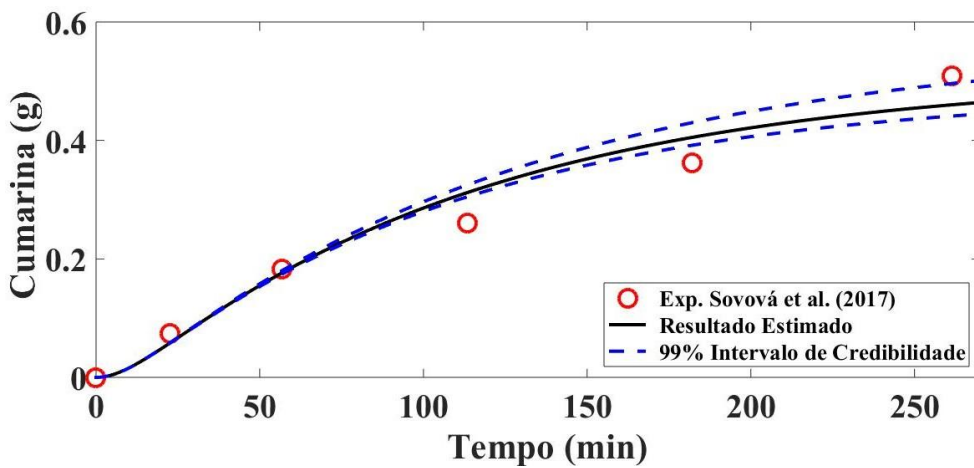


Figura 4.10 - Resultado simulado do processo de extração de *cumarina* com o intervalo de credibilidade 99% (caso 3).

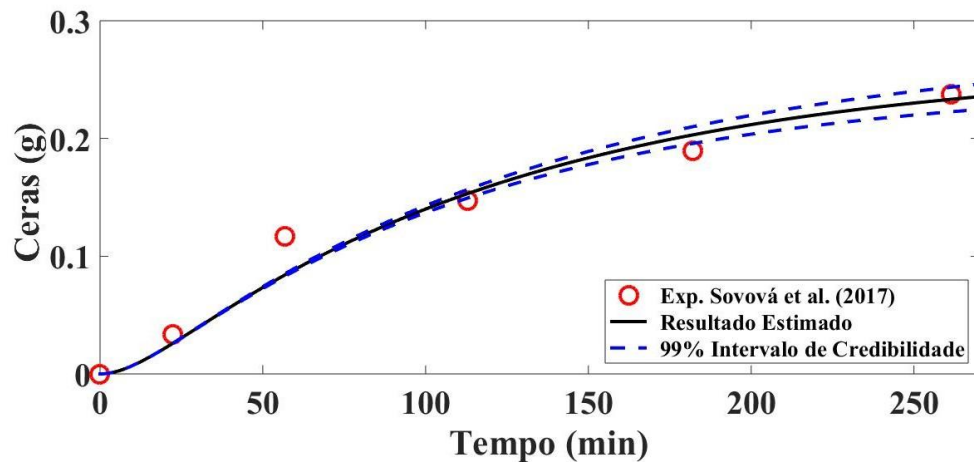


Figura 4.11 - Resultado simulado do processo de extração de *ceras* com o intervalo de credibilidade 99% (caso 3).

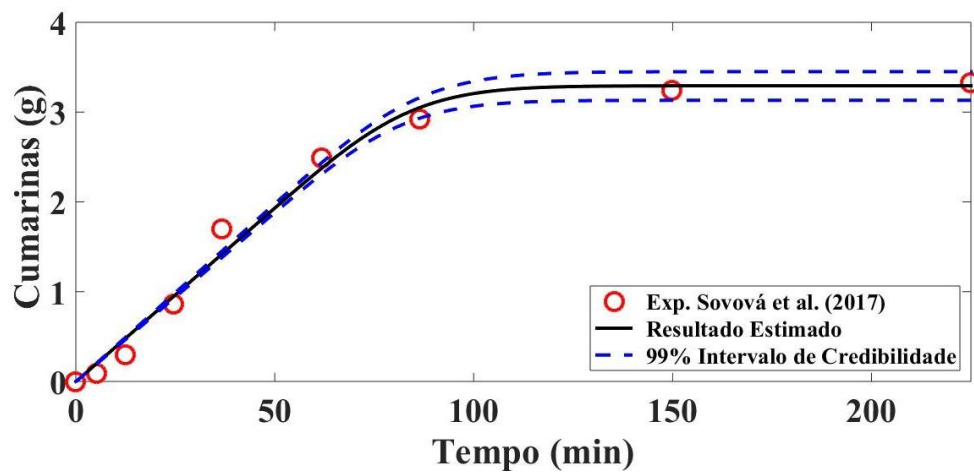


Figura 4.12 - Resultado simulado do processo de extração de *cumarina* com o intervalo de credibilidade 99% (caso 4).

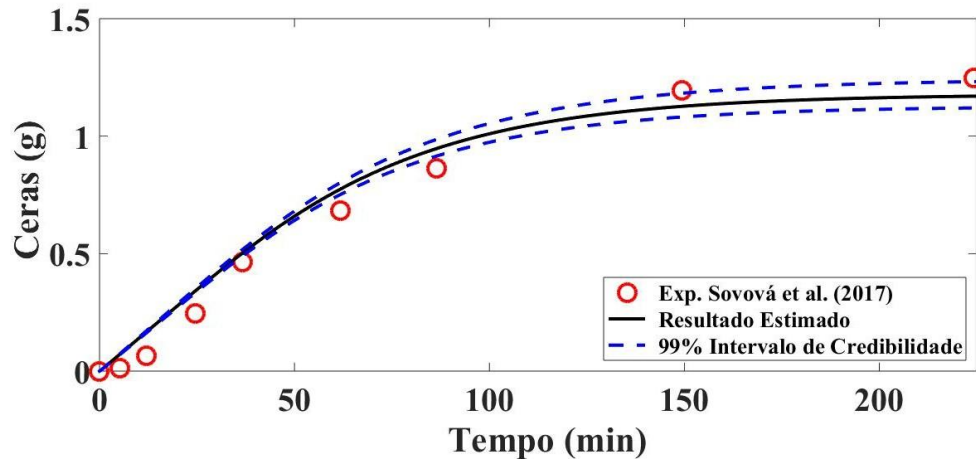


Figura 4.13 - Resultado simulado do processo de extração de *ceras* com o intervalo de credibilidade 99% (caso 4).

Verifica-se que as variações no acúmulo de massa extraída estão associadas às diferenças na composição dos componentes presentes na matriz sólida. As curvas de extração foram determinadas a partir do modelo matemático em função do tempo, utilizando-se os dados experimentais como referência. Observa-se que, para os casos 1 a 4, os resultados simulados apresentaram elevada concordância com os dados experimentais reportados por Sovová et al. (2017), evidenciando a eficiência da abordagem Bayesiana empregada em conjunto com o método de Monte Carlo via cadeia de Markov. Adicionalmente, nota-se que tanto as curvas quanto a dinâmica do processo de extração diferem daquelas observadas nos casos analisados no capítulo anterior

Esse bom desempenho dos resultados demonstrados nos casos analisados, pode ser evidenciado e quantificado através do Erro Quadrático Médio, que é calculado conforme a equação (4.18). O erro quadrático médio relativo equação (4.19) é uma métrica estatística amplamente empregada para quantificar a precisão de modelos matemáticos e computacionais, especialmente em simulações de fenômenos físicos e químicos. Essa métrica é definida como a razão entre o erro quadrático médio e a média dos valores observados, proporcionando uma normalização do erro absoluto em relação à magnitude dos dados experimentais. Dessa forma, o  $rRMSE$  permite avaliar a capacidade preditiva de um modelo de maneira comparativa entre diferentes conjuntos de dados (Zhou et al., 2021).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_1^n (Y_{Exp} - Y_{Cal})^2}{n}} \quad (4.18)$$

$$rRMSE = \frac{RMSE}{Y_{Exp}} \quad (4.19)$$

Segundo Zhou et al. (2021), o rRMSE constitui um indicador consistente de desempenho: para valores abaixo de 10% representam ajuste excelente; entre 10% a 20% indicam bom ajuste, entre 20% a 30% sugerem adequação limitada; e para valores maiores que 30% evidenciam baixa confiabilidade do modelo. Os resultados foram expressos em termos de porcentagens, considerando o Erro Quadrático Médio relativo conforme demonstrado na Tabela 4.6. para o primeiro caso.

Tabela 4.6. Erro relativo Quadrático Médio dos casos simulados.

	<b>Caso 1</b>		<b>Caso 2</b>		<b>Caso 3</b>		<b>Caso 4</b>	
	Cumarinas	Ceras	Cumarinas	Ceras	Cumarinas	Ceras	Cumarinas	Ceras
<i>rRMSE</i> (%)	19.66	21.29	21.41	13.34	4.06	8.45	2.73	20.51

Nota-se que os resultados do rRMSE evidenciaram desempenho satisfatório para os quatro casos analisados, nos quais os valores obtidos para o caso 1 situaram-se em torno de 20%. Para o caso 2, ficou abaixo dos 20% para as *ceras* e em torno de 21% para as *cumarinas*. Destaca-se que, para o caso 3, os valores permaneceram inferiores a 10% para ambos os componentes extraídos, indicando elevado grau de ajuste do modelo. Para o caso 4, o erro foi de 2,73% para as *cumarinas* e de 20,51% para as *ceras*. A obtenção desses valores de rRMSE para os conjuntos avaliados reforça a consistência do modelo proposto, demonstrando sua capacidade de representar adequadamente as variabilidades intrínsecas aos dados experimentais.

Esse nível de precisão mostra-se particularmente relevante em cenários nos quais a confiabilidade das previsões é determinante para futuras aplicações práticas e para o suporte à tomada de decisão. Observa-se que a evolução das cadeias de Markov associadas aos parâmetros estimados para os cenários 1 e 4 apresentam elevada consistência, conforme evidenciado nas Figuras 4.14 a 4.17. Esse comportamento indica

estabilidade no processo de amostragem e adequada convergência do método estocástico empregado.

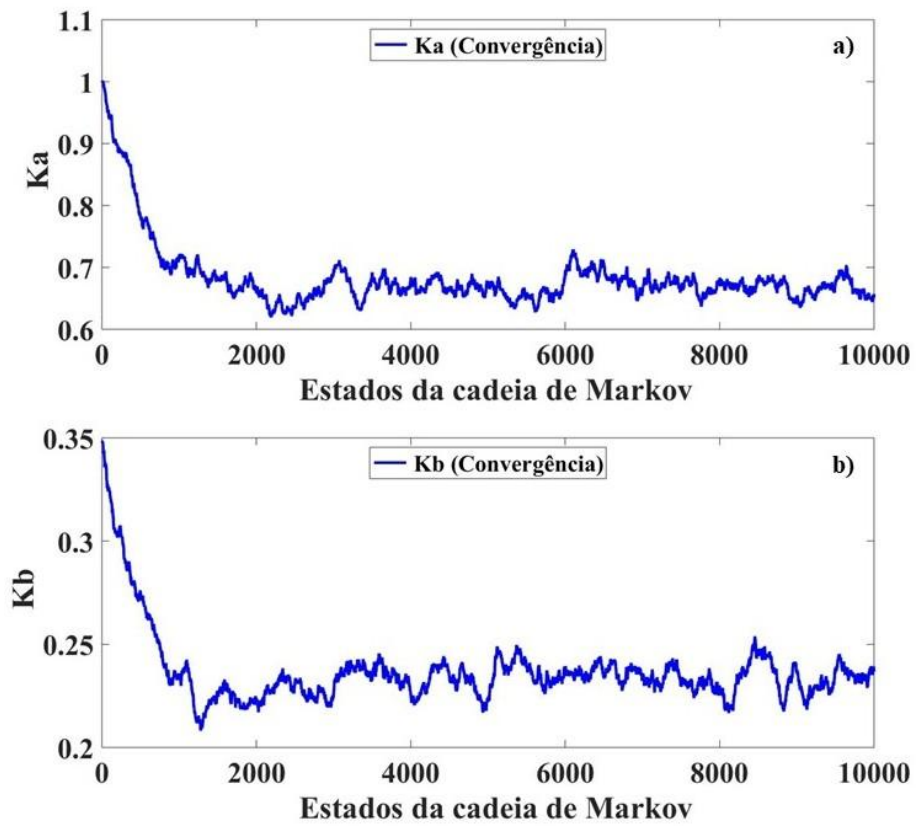


Figura 4.14 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a)  $Ka$  e b)  $Kb$  do caso

1.

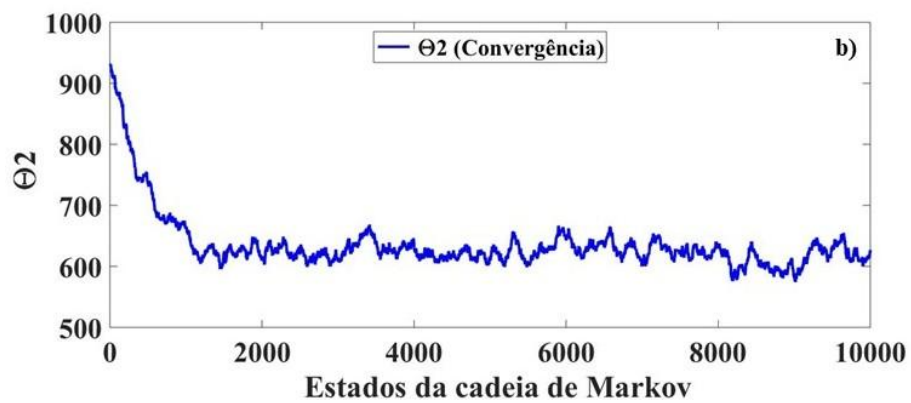
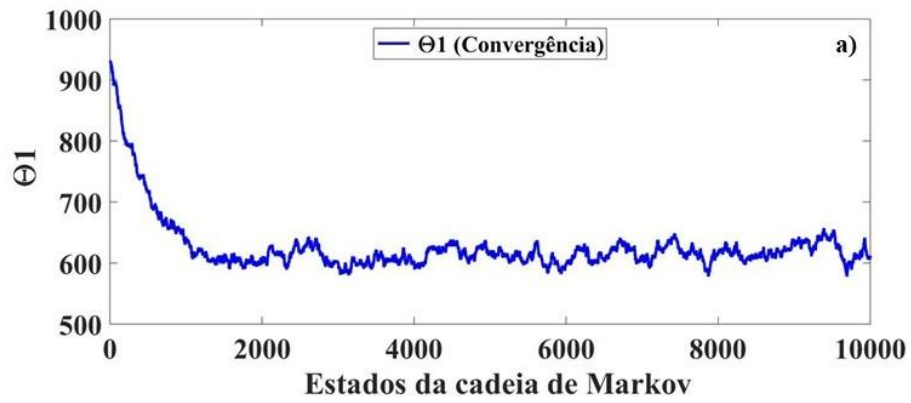


Figura 4.15 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a)  $\theta_1$  e b)  $\theta_2$  do caso 1.

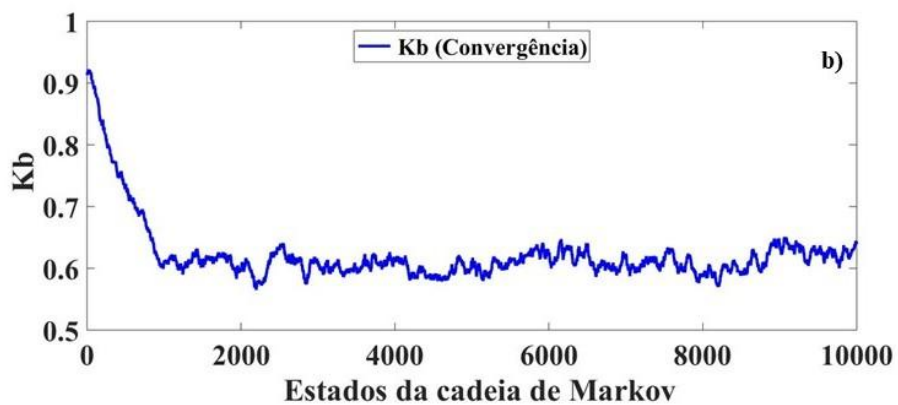
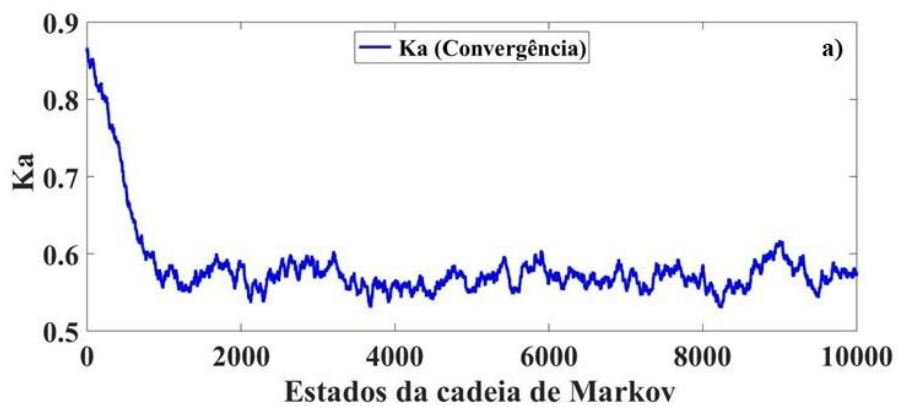


Figura 4.16 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a)  $Ka$  e b)  $Kb$  do caso 4.

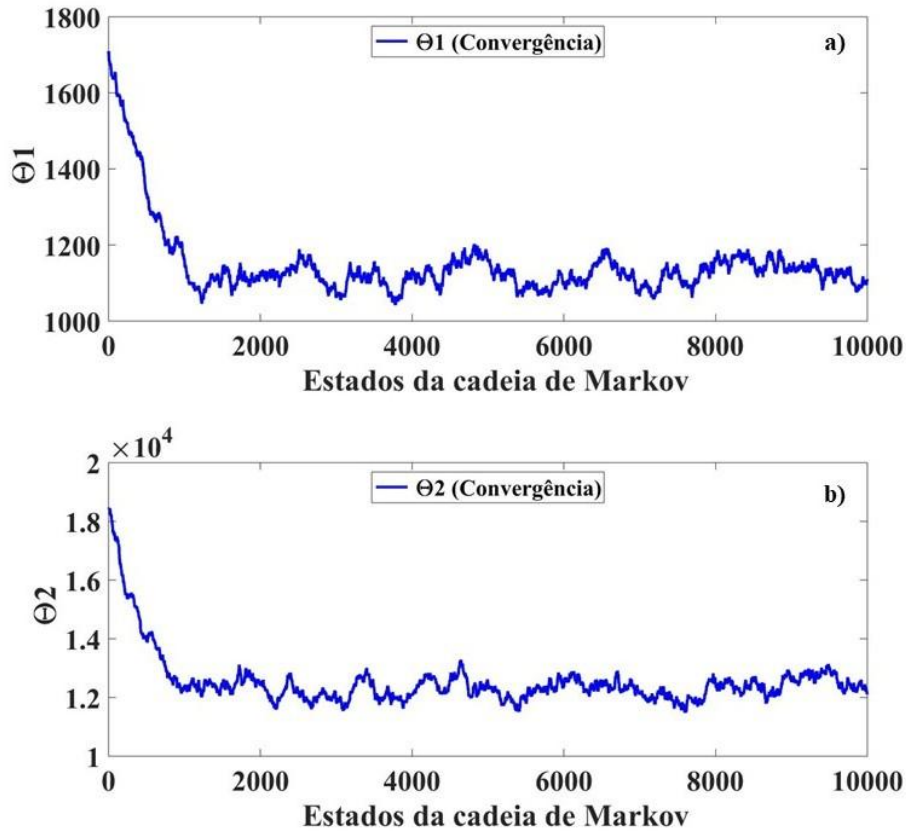


Figura 4.17 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a)  $\theta_1$  e b)  $\theta_2$  do caso 4.

Optou-se por distribuições gaussianas de 3%, em relação aos valores de referência obtidos na análise de sensibilidade. Essa escolha visa incorporar um grau de incerteza realista nas estimativas iniciais dos parâmetros, permitindo que o processo de amostragem via MCMC explore eficientemente o espaço paramétrico e que possa convergir para a distribuição posterior desejada. Nas Figuras 4.14 a 4.17 observa-se que os valores dos parâmetros foram definidos em 1,5 vezes o valor calculado a partir de correlações, com o propósito de avaliar a capacidade do algoritmo em convergir para a distribuição de equilíbrio, mesmo quando a cadeia é inicializada a partir de condições distintas.

A convergência dos parâmetros estimados para os demais casos analisados é apresentada no Apêndice deste trabalho. Adicionalmente, foram conduzidas simulações para os quatro casos considerados, adotando-se uma distribuição a priori gaussiana de 5% em relação aos valores de referência, com o objetivo de avaliar o desempenho do modelo sob essa nova hipótese probabilística. Os resultados indicaram convergência satisfatória

para todos os parâmetros estimados, conforme evidenciado nas Figuras (A.19 a A.26) apresentadas no Apêndice.

Os resultados apresentados nas Figuras evidenciam que foram necessários aproximadamente 2000 estados para que as cadeias de Markov atingissem a convergência, assegurando a estabilização da distribuição amostral. Adotou-se um desvio padrão correspondente a 10% ao máximo valor das medidas experimentais para ambos os grupos analisados, *cumarinas* e *ceras*, considerando que níveis moderados de incerteza representam cenários mais realistas e compatíveis com as condições experimentais. Os valores das médias e dos intervalos de credibilidade dos parâmetros estimados, estão sumarizados nas Tabelas 4.7 a 4.10.

Tabela 4.7. Estimativa de parâmetros para o caso 1

Parâmetros	Média	Intervalo de Credibilidade	
		Mínimo	Máximo
$K_a$	0.665	0.637	0.700
$K_b$	0.232	0.219	0.245
$\theta_1$	624.922	581.303	654.791
$\theta_2$	620.112	576.089	652.818

Tabela 4.8. Estimativa de parâmetros para o caso 2

Parâmetros	Média	Intervalo de Credibilidade	
		Mínimo	Máximo
$K_a$	0.272	0.263	0.281
$K_b$	0.050	0.047	0.054
$\theta_1$	$7.51 \times 10^6$	$7.27 \times 10^6$	$7.78 \times 10^6$
$\theta_2$	$7.66 \times 10^6$	$7.45 \times 10^6$	$7.99 \times 10^6$

Tabela 4.9. Estimativa de parâmetros para o caso 3

Parâmetros	Média	Intervalo de Credibilidade	
		Mínimo	Máximo
$K_a$	0.161	0.151	0.177
$K_b$	0.402	0.376	0.446
$\theta_1$	$4.09 \times 10^4$	$3.76 \times 10^4$	$4.37 \times 10^4$
$\theta_2$	$4.13 \times 10^4$	$3.93 \times 10^4$	$4.39 \times 10^4$

Tabela 4.10. Estimativa de parâmetros para o caso 4

Parâmetros	Média	Intervalo de Credibilidade	
		Mínimo	Máximo
$K_a$	0.576	0.545	0.616
$K_b$	0.627	0.603	0.649
$\theta_1$	$1.12 \times 10^3$	$1.08 \times 10^3$	$1.16 \times 10^3$
$\theta_2$	$1.26 \times 10^4$	$1.21 \times 10^4$	$1.31 \times 10^4$

Verifica-se que os coeficientes adimensionais  $K_a$  e  $K_b$ , associados à quantidade máxima de soluto potencialmente extraível da matriz sólida ( $q_{máx}$ ), apresentaram valores consistentes e fisicamente coerentes nas estimativas realizadas, mesmo diante da limitação de dados experimentais específicos disponíveis na literatura. Esse resultado reforça a consistência da abordagem metodológica adotada, evidenciando sua capacidade preditiva e sua aplicabilidade na representação do fenômeno sob diferentes condições operacionais.

No que se refere aos coeficientes  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , relacionados ao processo de difusão nos macroporos, mecanismos diretamente associados à competição difusiva entre os componentes, as estimativas obtidas demonstraram elevada consistência numérica e adequação física. Os valores determinados contribuíram de forma significativa para a convergência das simulações, reforçando a confiabilidade dos resultados gerados.

De modo geral, os parâmetros estimados apresentaram comportamento consistente e fisicamente coerente, corroborando a eficiência do modelo matemático proposto, bem como a confiabilidade do procedimento de estimação baseado no método de Monte Carlo via cadeia de Markov. Os intervalos de credibilidade dos parâmetros  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , foram maiores, proporcionalmente, em comparação ao  $K_a$  e  $K_b$ , devido apresentarem uma sensibilidade menor.

#### 4.4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi desenvolvido um algoritmo computacional a partir de um modelo matemático para simulação do processo de extração por fluido supercrítico aplicado a sistemas multicomponentes. O ajuste do modelo foi realizado por meio da estimativa de parâmetros cinéticos essenciais, utilizando uma análise de sensibilidade para identificar aqueles com maior impacto na resposta do sistema. Essa análise revelou os parâmetros mais influentes para o ajuste das curvas de rendimento de extração, permitindo a seleção de um conjunto de parâmetros ótimos a serem ajustados.

Para o ajuste e otimização desses parâmetros, foi empregado o Método de Monte Carlo via cadeia de Markov, associado ao algoritmo de Metropolis-Hastings. A validação do modelo foi realizada por meio da comparação entre os resultados simulados e dados experimentais extraídos da literatura. O desempenho do ajuste foi quantificado, como bom ajuste, pelo cálculo do erro quadrático médio relativo, evidenciando uma elevada capacidade preditiva do modelo matemático e dos parâmetros estimados para todos os quatro casos explorados.

Esses resultados obtidos demonstraram que os cálculos simulados apresentaram uma alta confiabilidade aos dados experimentais, confirmando a capacidade do modelo em representar com precisão os fenômenos físico-químicos associados à extração supercrítica para os demais casos. Além disso, o uso do MCMC com Metropolis-Hastings mostrou-se uma estratégia eficaz para a otimização de processos de transferência de massa em sistemas multicomponentes, proporcionando uma estimativa confiável dos parâmetros cinéticos, cujos valores apresentaram concordância com os dados da literatura.

Verificou-se que as médias estimadas dos parâmetros apresentaram convergência satisfatória, mesmo quando as cadeias de simulação foram inicializadas com valores correspondentes a 1,5 vezes aqueles adotados como referência. Em todos os quatro casos avaliados, verificou-se que os dados experimentais permaneceram próximos aos intervalos de credibilidade estimados. Esse comportamento indica consistência no processo de estimação, conferindo maior confiabilidade às estimativas obtidas e evidenciando a consistência do procedimento inferencial empregado.

A aplicação desta metodologia em processos industriais pode viabilizar a recuperação de compostos de elevado valor agregado, maximizando os rendimentos de extração e reduzindo custos operacionais. Isso reforça a relevância da estimativa de

parâmetros e da otimização computacional como ferramentas fundamentais para o aprimoramento da eficiência em processos de EFS.

#### 4.5. REFERÊNCIAS.

- AMADOR, I.C.B., NUNES, K.G.P., DE FRANCO, M.A.E., VIEGAS, B.M., MACÊDO, E.N., FÉRIS, L.A., ESTUMANO, D.C., 2022, “Application of Approximate Bayesian Computational technique to characterize the breakthrough of paracetamol adsorption in fixed bed column”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 132, pp. 105917.
- BECK, J. V., BLACKWELL, B., CLAIR, C. R., 1985, *Inverse Heat Conduction: Ill-Posed Problems*, Wiley Interscience, New York, NY, 1985.
- CARDOSO, A. C., DIAS, C. S., MOURA, C. H. R., FERREIRA, J. L., RODRIGUES, E. C., MACÊDO, E. N., ESTUMANO, D. C., VIEGAS, B. M., 2024, “Use of Bayesian Methods in the Process of Uranium Bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans*”, *Applied Sciences*, v. 14, pp. 109.
- CARDOSO, S. D. A., MACÊDO, E. N., QUARESMA, J. N. N., 2014, “Improved lumped solutions for mass transfer analysis in membrane separation process of metals”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 68 pp. 599 – 611.
- CARVALHO, E. P., PISNITCHENKO, F., MEZZOMO, N., FERREIRA, S. R. S., MARTÍNEZ, J. M., MARTÍNEZ, J., 2012, “Low Order-Value Multiple Fitting for supercritical fluid extraction models”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 40, pp. 148–156.
- CARVALHO-JR, R. N., MOURA, L. S., ROSA, P. T. V., MEIRELES, M. A. A., 2005, “Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract’s global yield, composition, and antioxidant activity”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 35, pp. 197–204.
- COIMBRA, I. J. C., SILVA, L. F. L., MOREIRA, S. G. C., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N., 2024, “Application of hyperbolic heat conduction model in thermal lens spectroscopy”, *Numerical Heat Transfer, Part A Applications*, v. 85, pp. 785–802.
- COSTA, W. A., BEZERRA, F. W. F., OLIVEIRA, M. S., ANDRADE, E. H. A., SANTOS, A. P. M., CUNHA, V. M. B., SANTOS, D. C. S., BANNA, D. A. D., TEIXEIRA, E., CARVALHO-JR, R. N., 2019, “Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and

- transesterification of the residual oil from industrial palm kernel cake with supercritical methanol”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 147, pp. 179–187.
- DIAS, C. S., FRANCO, M. A. E., RODRIGUES, E. C., FERREIRA, J. L., VIEGAS, B. M., FÉRIS, L. A., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N., 2024, “Diclofenac sodium adsorption on activated carbon: experimental, modeling and bayesian statistics”, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 96, pp. 20231110.
- ESTUMANO, D. C., HAMILTON, F. C., COLAÇO, M. J., LEIROZ, A. J., ORLANDE, H. R. B., CARVALHO, R. N., DULIKRAVICH, G. S., 2014, “Bayesian estimate of mass fraction of burned fuel in internal combustion engines using pressure measurements”, *Enginnering Optimization IV*, pp. 997-1003.
- FRANÇA, M. V., ORLANDE, H. R. B., 2018, “Estimation of parameters of the dual-phase-lag model for heat conduction in metal-oxide-semiconductor field-effect transistors”, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 92 pp. 107-111.
- GHOREISHI, S. M., SHARIFI, S., 2001, “Modeling of supercritical extraction of Mannitol from plane tree leaf”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 24, pp. 1037-1048.
- GIRISH, C. R., 2017, “Various isotherm models for multicomponent adsorption: A review”, *International Journal of Civil Engineering and Technology*, v. 8, pp. 80 – 86.
- HASTINGS, W. K., 1970, “Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications”, *Biometrika*, v. 57, n. 1, pp. 97-109.
- HERNANDEZ, S. M. P., ESTÉVES, J. J., GIRALDO, L. J. L., MÉNDEZ, C. J. M., 2019, “Supercritical extraction of bioactive compounds from cocoa husk: study of the main parameters”, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, v. 91, pp. 95-105.
- KATIYAR, P., GUPTA, K., KATIYAR, P., KHANAM, S., 2022, “Supercritical fluid extraction of turmeric root oil using CO<sub>2</sub>: experimental analysis and process modelling”, *Industrial Crops & Products*, v. 188, pp. 115559.
- KNEZ Ž., PANTIĆ, M., CÖR, D., NOVAK, Z., KNEZ HRNČIČ, M., 2019, “Are supercritical fluids solvents for the future?”, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 141, pp. 107-112.
- LI, K., XU, Z., 2019, “A review of current progress of supercritical fluid technologies for e-waste treatment”, *Journal Cleaner Production*, v. 227, pp. 794–809.

- LOPES, D., ESTUMANO, D., MACÊDO, E., QUARESMA, J., 2021, “A solution for the richards equation in layered soil profiles with a single domain approach”, *Aguas Subterraneas*, v. 35.
- MACÊDO, E. N., COTTA, R. M., ORLANDE, H. R. B., 2000, “A solution via generalised intergral transform technique for the simultaneous transport processes during combustion of wood cylinders”, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 49, pp. 1455–1477.
- MARTINS NETO, A.P., TAVARES, A.L.S., FORMIGOSA, L.F., GOMES, B.D., GONÇALVES, L.R.B., VIEGAS, B.M., 2025, "Enzymatic Synthesis of Amoxicillin in a Batch Reactor: Mathematical Modeling, Sensitivity Analysis, and Experimental Validation”, *ACS Omega*, v. 10, pp. 31896-31907.
- MENEZES, E. G. O., SILVA, A. P. S., SOUSA, K. R. P., AZEVEDO, F. F. M., MORAIS, R. M., CARVALHO-JR, R. N., 2023, “Development of an innovative strategy capable of describing the large-scale extraction of tucumã-of-Pará oil (*Astrocaryum vulgare* Mart.) using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 193, pp. 105825.
- METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., TELLER, E., 1953, “Equations of State Calculations by Fast Computing Machines”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 6, pp. 1087-1092.
- MORAES, N. L., DE VILHENA, M. B., ROSSI, D. M., VIEGAS, B. M., 2024, “Mathematical Modeling and Simulation of 1, 3-Propanediol Production by *Klebsiella pneumoniae* BLh-1 in a Batch Bioreactor Using Bayesian Statistics”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 122, pp. 333-343.
- MOURA, C. H. R., VIEGAS, B. M., TAVARES, M. R. M., MACÊDO, E. N., ESTUMANO, D. C., 2022, “Estimation of Parameters and Selection of Models Applied to Population Balance Dynamics Via Approximate Bayesian Computational”, *Journal of Heat and Mass Transfer Research*, v. 9, pp. 53-64.
- MOURA, C. H. R., VIEGAS, B. M., TAVARES, M. R. M., MACÊDO, E. N., ESTUMANO, D. C., QUARESMA, J. N. N., 2021, “Parameter Estimation in Population Balance through Bayesian Technique Markov Chain Monte Carlo”, *Journal of Applied Computational Mechanics*, v. 7 (2) pp. 890-901.
- NAVEIRA, C. P., LACHI, M., COTTA, R. M., PADET, J., 2009, “Hybrid formulation and solution for transient conjugated conduction-external convection”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 52, pp. 112–123.

- OLIVEIRA, R. F., NUNES, K. G. P., JURADO, I. V., AMADOR, I. C. B., ESTUMANO, D. C., FÉRIS, L. A., 2020, “Cr (VI) adsorption in batch and continuous scale: A mathematical and experimental approach for operational parameters prediction”, *Environmental Technology & Innovation* v. 20 pp. 101092.
- ÖZISIK, M. N., ORLANDE, H. R. B., 2000, *Inverse heat transfer fundamentals and applications*, Taylor & Francis, New York.
- PADRELA, L., RODRIGUES, M. A., DUARTE, A., DIAS, A. M. A., BRAGA, M. E. M., SOUSA, H. C., 2018, “Supercritical carbon dioxide-based technologies for the production of drug nanoparticles/nanocrystals – A comprehensive review”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 131, p.22-78.
- RAI, A., MOHANTY, B., BHARGAVA, R., 2018, “Optimization of parameters for supercritical extraction of watermelon seed oil”, *Separation Science and Technology*, v. 53, pp. 671–682.
- SILVA, I. C. M., SANTOS, W. L., LEAL, I. C. R., ZOGHBI, M. G. B., FEIRHMANN, A. C., CABRAL, V. F., MACEDO, E. N., CARDOZO-FILHO, L., 2014, “Extraction of essential oil from *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus* (priproica) with pressurized CO<sub>2</sub>”, *Journal Supercrit Fluids*, v. 88, pp. 134–141.
- SOEIRO, W. F., MOURA, C. H. R., DIAS, C. S., RODRIGUES, E. C., DA COSTA, D. S., VIEGAS, B. M., ESTUMANO, D. C., 2024, “Mathematical Evaluation of Direct and Inverse Problem Applied in Breakthrough Models of Metal Adsorption”, *Applied Sciences*, v. 14, pp. 5035.
- SOLDAN, A. C. F., ARVELOS, S., WATANABE, É.O., HORI, C.E., 2021, “Supercritical fluid extraction of oleoresin from *Capsicum annum* industrial waste”, *Jounal Cleaner Production*, v. 297, pp.126593.
- SOVOVÁ, H., SAJFRTOVÁ, M., STATEVA, R. P., 2017, “A novel model for multicomponent supercritical fluid extraction and its application to *Ruta graveolens*”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 120, pp. 102–112.
- SOVOVÁ, H., STATEVA, R. P., 2019, “New developments in the modelling of carotenoids extraction from microalgae with supercritical CO<sub>2</sub>”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 148, pp. 93–103.
- SUTTON, J. E., GUO, W., KATSOULAKIS, M. A., VLACHOS, D. G., 2016, “Effetcs of correlated parameters and uncertainty in electronic-structure-based chemical kinetic modelling”, *Nature chemistry*, v. 8, n. 4, pp. 331.

- TAVARES, R. S., DIAS, C. S., MOURA, C. H. R., RODRIGUES, E. C., VIEGAS, B. M., MACÊDO, E. N., ESTUMANO, D. C., 2022, “Parameter Estimation in Mass Balance Model Applied in Fixed Bed Adsorption Using the Markov Chain Monte Carlo Method”, *Journal of Heat and Mass Transfer Research*, v. 9, pp. 219-232.
- TOSUN, I., 2019, *Fundamental Mass Transfer Concepts in Engineering Applications*. Boca Raton, Taylor & Francis Group.
- VIEGAS, B. M., MAGALHÃES, E. M., ORLANDE, H. R. B., ESTUMANO, D. C., MACÊDO, E. N., 2023, “Experimental study and mathematical modelling of red mud leaching: application of Bayesian techniques” *International Journal of Environmental Science and Technology* v. 20 pp. 5533–5546.
- VILHENA, M. B., MATOS JR, B. C., FERREIRA, J. L., CARDOSO, S. A., VIEGAS, B. M., QUARESMA, J. N. N., SOUZA, J. A. S., MACÊDO, E. N., 2025, “Mathematical modeling of multicomponent extraction of metal ions by polymer membranes”, *International journal of environmental science and technology*, v. X.
- XIONG, K., CHEN, Y., SHEN, S., 2019 “Experimental optimization and mathematical modeling of supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from Pogostemon cablin”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 27, pp. 2407–2417.
- ZHOU, Y., LIU, Y., WANG, D., DE, G., LI, Y., LIU, X., WANG, Y., 2021, “A novel combined multi-task learning and Gaussian process regression model for the prediction of multi-timescale and multicomponent of solar radiation”, *Journal of Cleaner Production*, v. 284, pp. 124710.

## CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 - CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho teve como finalidade o estudo sobre o processo de extração por fluido supercrítico para sistemas de multicomponentes. A primeira abordagem é sobre o desenvolvimento de um modelo matemático capaz de representar o processo da EFS para multicomponentes, no qual o modelo fundamentou-se no balanço de massa diferencial, tanto no leito de extração quanto nas partículas, incorporando as dinâmicas de macro e microporos por meio de uma função de equilíbrio. A segunda parte é voltada para a área de estimativa de parâmetros, também sobre o processo de EFS multicomponentes aplicado à *Ruta Graveolens*, com o auxílio da inferência bayesiana para calcular os parâmetros mais relevantes no processo de extração.

No estudo apresentado pelo Capítulo 3 foi proposto um modelo matemático de transferência de massa para simular a extração multicomponente por fluido supercrítico de partículas sólidas em um leito fixo. O modelo inicialmente é testado em um cenário para apenas a extração de um componente (*óleo de pirioca*), no qual os resultados demonstraram boa concordância com os dados experimentais da literatura, representados em métricas através dos *rRMSE* comprovando sua versatilidade para EFS mais dinâmicas. No segundo cenário o modelo é testado para extração de dois componentes a partir de uma matriz sólida de *Ruta graveolens* (*cumarinas e ceras*). Os resultados apresentados retrataram um desempenho satisfatório também utilizando o *rRMSE*, evidenciando a validação e consistência do modelo desenvolvido.

O Capítulo 4 abordou um estudo voltado para a estimativa de parâmetros do processo de ESF foram avaliados os principais parâmetros cinéticos do processo, através de uma análise de sensibilidade, no qual indicou os parâmetros mais sensíveis para ajuste do modelo. Foi realizado uma otimização nesses parâmetros utilizando a estatística bayesiana através do método de Monte Carlo via cadeia de Markov, com a aplicação do algoritmo de Metropolis-Hastings. Os resultados obtidos evidenciaram um bom desempenho do modelo direto, conforme indicado pelos valores do *rRMSE*. A análise das cadeias de Markov revelou que foram necessárias aproximadamente 2000 iterações para que a convergência fosse alcançada, assegurando a estabilização da distribuição amostral.

Os estudos exemplificam como a integração de abordagens teóricas e experimentais combinadas podem proporcionar um melhor entendimento e controle do

processo possibilitando trazer a implementação de melhorias significativas em processos industriais e ao desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e ambientalmente responsáveis. Além disso, visam reduzir a necessidade de experimentos laboratoriais extensivos e dispendiosos, promovendo economia de recursos.

## CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas perspectivas para o aprofundamento e expansão desta pesquisa são apresentadas a seguir:

1. Desenvolvimento de um artigo de revisão sistemática abordando o estado da arte da extração multicomponente utilizando fluidos supercríticos, contemplando avanços recentes em modelagem matemática, estratégias de otimização, estimativa de parâmetros e aplicações industriais.
2. Investigação de diferentes abordagens numéricas para a resolução do modelo matemático proposto, com o objetivo de comparar desempenho em termos de estabilidade, precisão e eficiência computacional.
3. Aplicação do modelo matemático a sistemas experimentais envolvendo espécies da biodiversidade amazônica, com foco na extração de compostos bioativos de interesse nas indústrias cosmética, farmacêutica e alimentícia, visando validar o modelo em matrizes naturais complexas e contribuir para o aproveitamento sustentável de recursos regionais.
4. Propõe-se a investigação da matriz de informação  $J^T J$ , incluindo a análise de seu determinante, com o intuito de avaliar de forma mais robusta a identificabilidade dos parâmetros. Permitindo identificar possíveis correlações entre os parâmetros.
5. Extensão da metodologia de estimativa de parâmetros para processos de biossorção multicomponente, com ênfase em sistemas ternários contendo íons metálicos como Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e Zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ), buscando avaliar a aplicabilidade das ferramentas de inferência bayesiana na modelagem e otimização de processos de remoção de contaminantes.

## APÊNDICE

Nesta tese, a inclusão de um apêndice justifica-se pela necessidade de apresentar informações suplementares que, embora relevantes, poderiam interromper o fluxo principal do texto caso estivessem no corpo do trabalho. As aproximações de  $(H_{11}/CLSA)$  e  $(H_{11}/H_{00})$  para a truncagem da série em 150 pontos, os resultados mostram-se adequados, evidenciando que esse número de pontos é suficiente para garantir uma taxa de convergência consistente na solução numérica. São demonstrados nas Figuras A.1 e A.2, a comparação da concentração de óleo na fase fluida ( $Y_A$ ) com o trabalho de Silva et al. (2014).

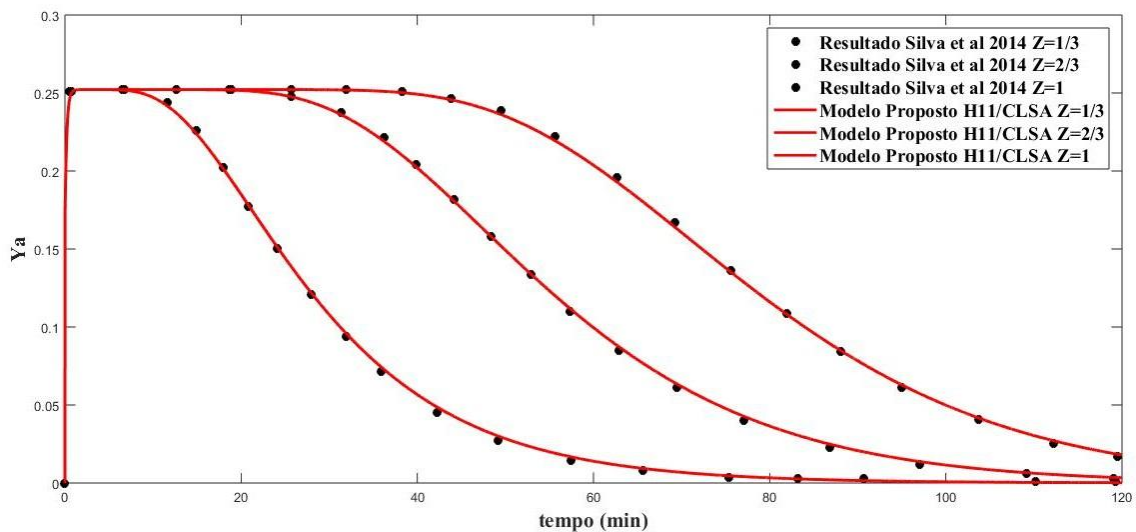


Figura A.1. Comparação da concentração de óleo na fase fluida ( $Y_A$ ) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Silva et al. (2014), utilizando 150 pontos.

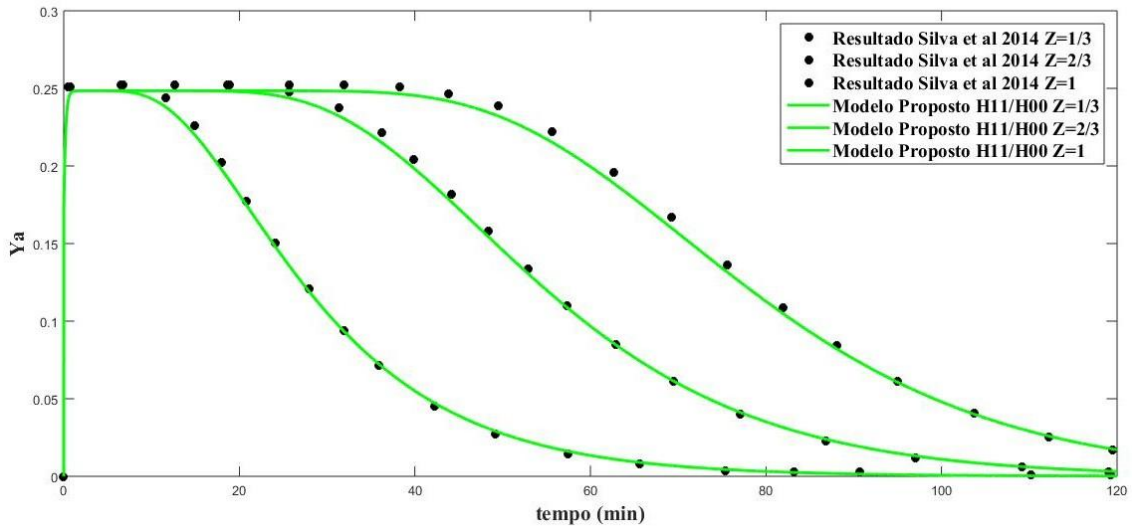


Figura A.2. Comparação da concentração de óleo na fase fluida ( $Y_A$ ) entre os valores reproduzidos neste trabalho e Silva et al. (2014), utilizando 150 pontos.

Com o intuito de não tornar o trabalho cansativo e gerando um volume considerável de dados que, se inseridos no texto principal, comprometeriam sua fluidez e tornariam a leitura mais técnica e densa. A inclusão dessas simulações também contribui para a reprodutibilidade e análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo matemático proposto. Complementarmente aos resultados apresentados neste trabalho, foram conduzidas simulações adicionais com o objetivo de aprofundar a análise de sensibilidade dos parâmetros, visando entender melhor o desempenho do Modelo proposto. Essas simulações visam caracterizar o comportamento dinâmico do modelo, bem como a resposta dos parâmetros-chave do sistema. Apresenta-se a análise de sensibilidade referente aos Casos 2 a 4, destacando-se a resposta das variáveis de estado e a identificação dos parâmetros com maior sensibilidade frente às perturbações introduzidas no sistema.

## CASO 2.

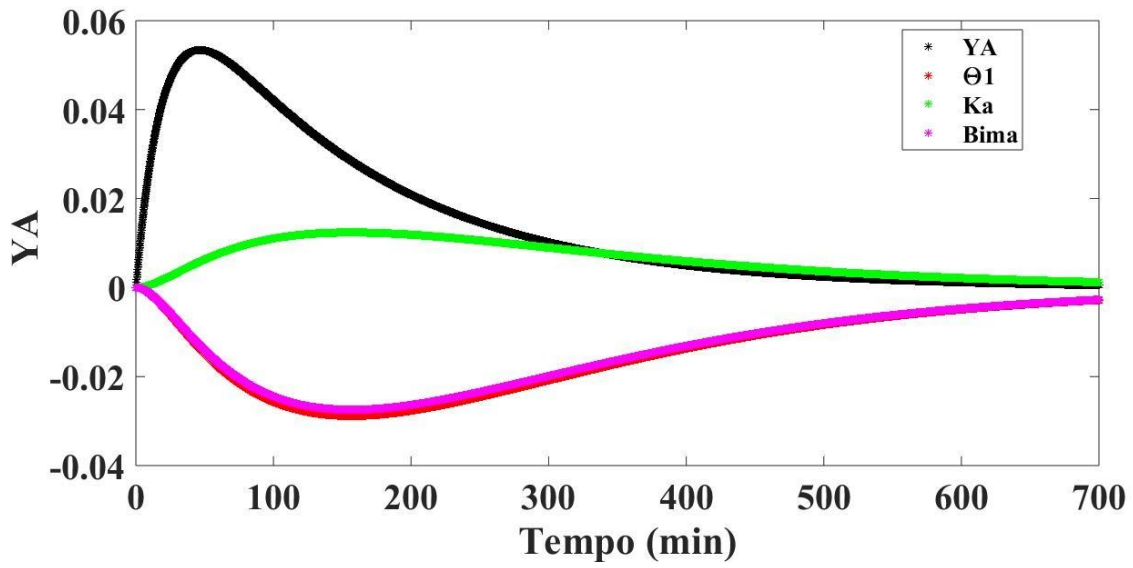


Figura A.3 – Coeficiente de Sensibilidade reduzido para YA do caso 2.

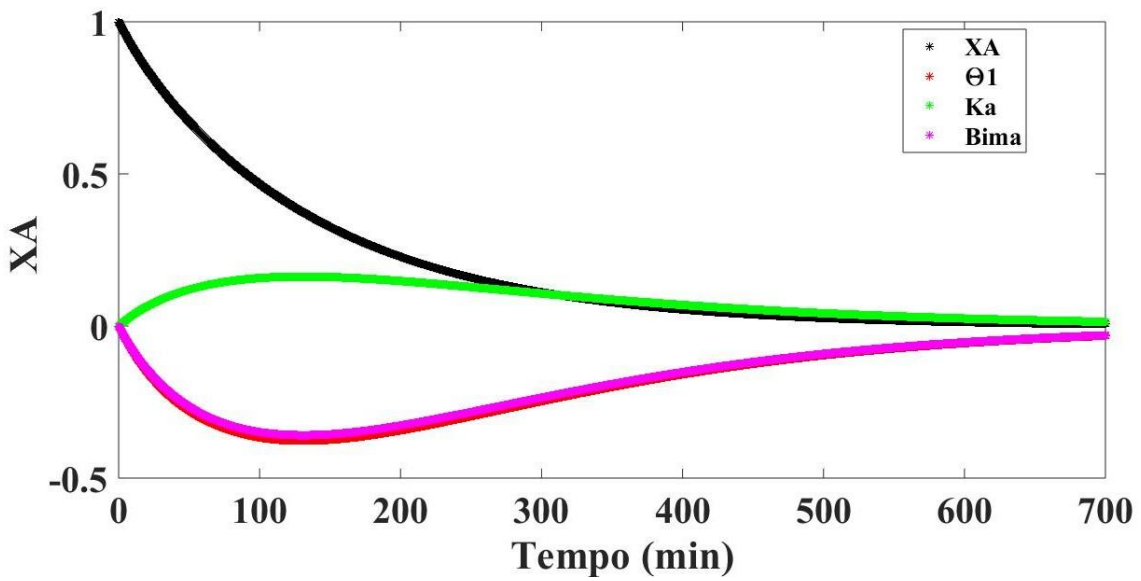


Figura A.4 – Coeficiente de Sensibilidade reduzido para XA do caso 2.

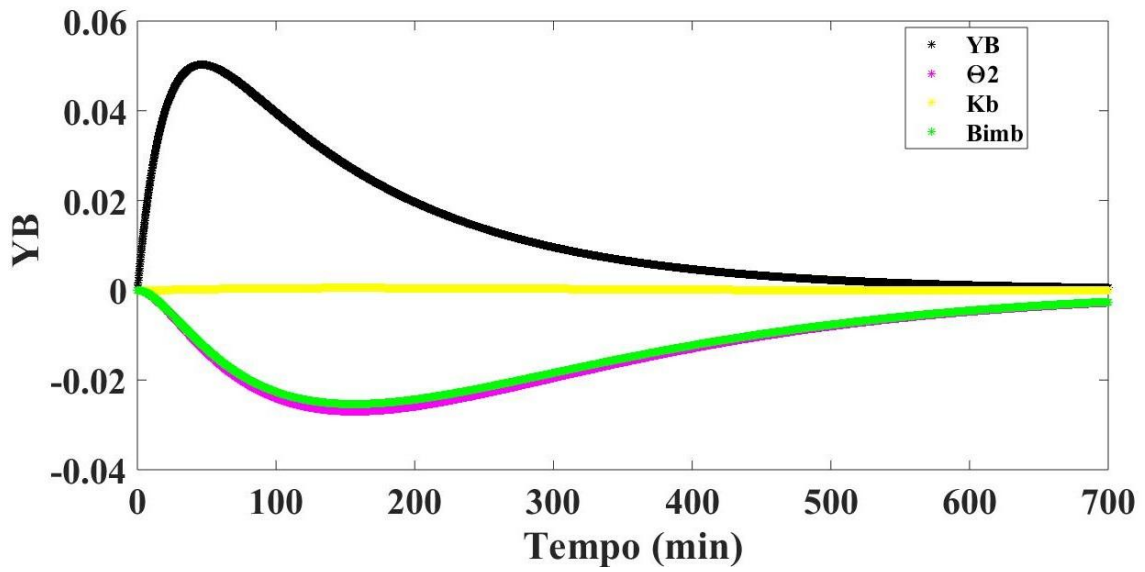


Figura A.5 – Coeficiente de Sensibilidade reduzido para YB do caso 2.

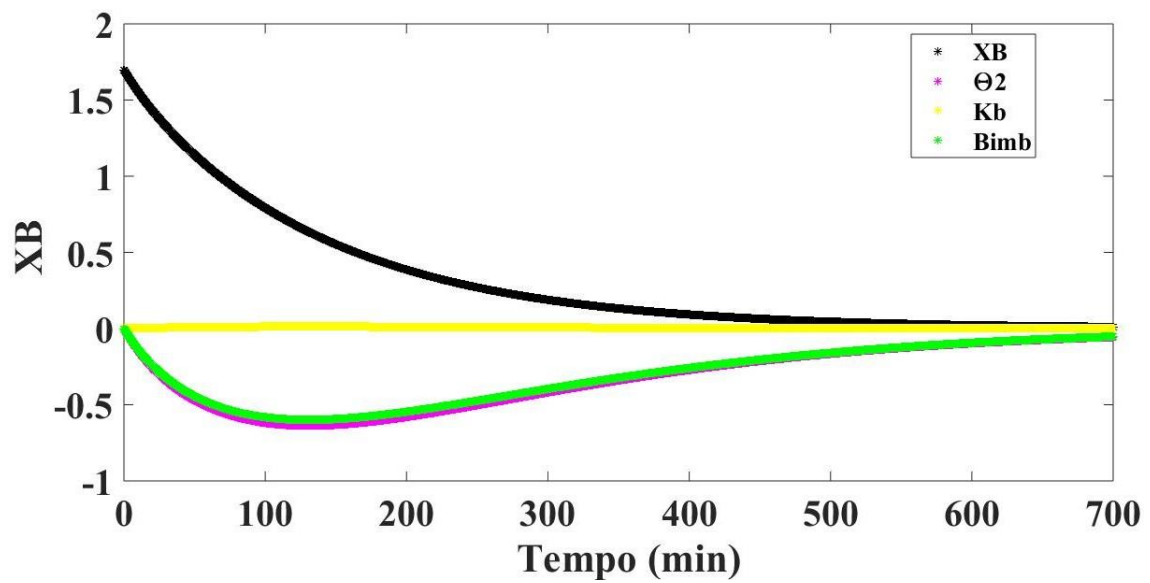


Figura A.6 – Coeficiente de Sensibilidade reduzido para XB do caso 2.

CASO 3.

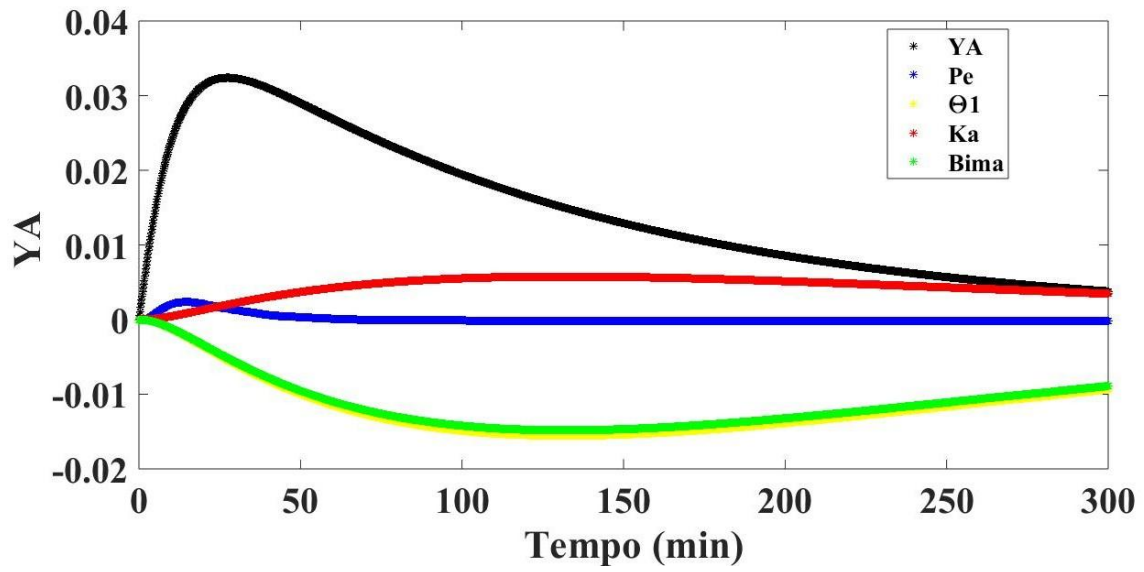


Figura A.7 - Coeficiente de sensibilidade reduzido para YA do caso 3.

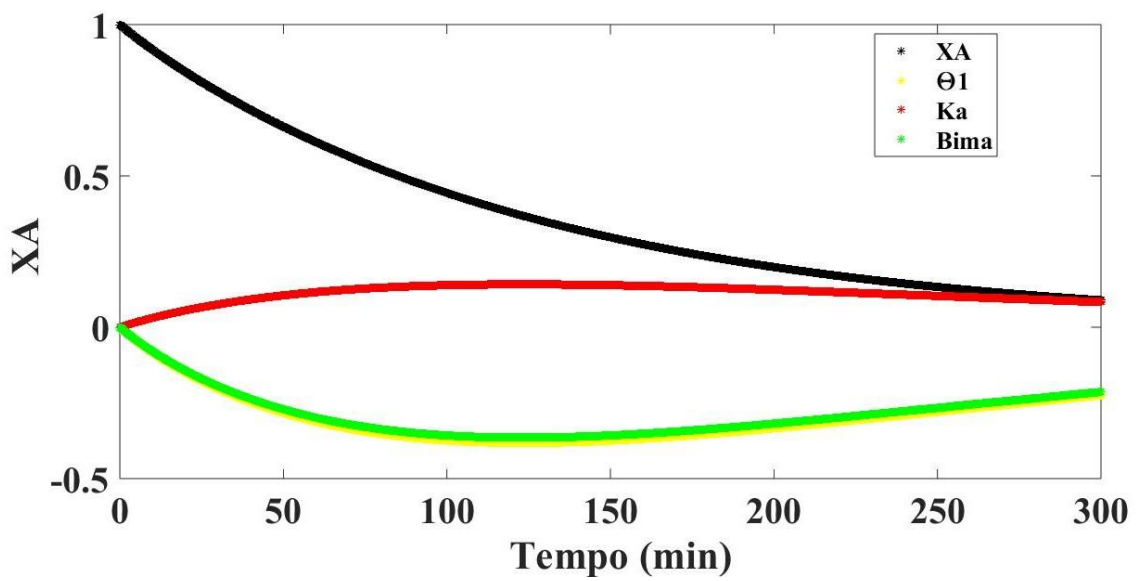


Figura A.8 - Coeficiente de sensibilidade reduzido para XA do caso 3.

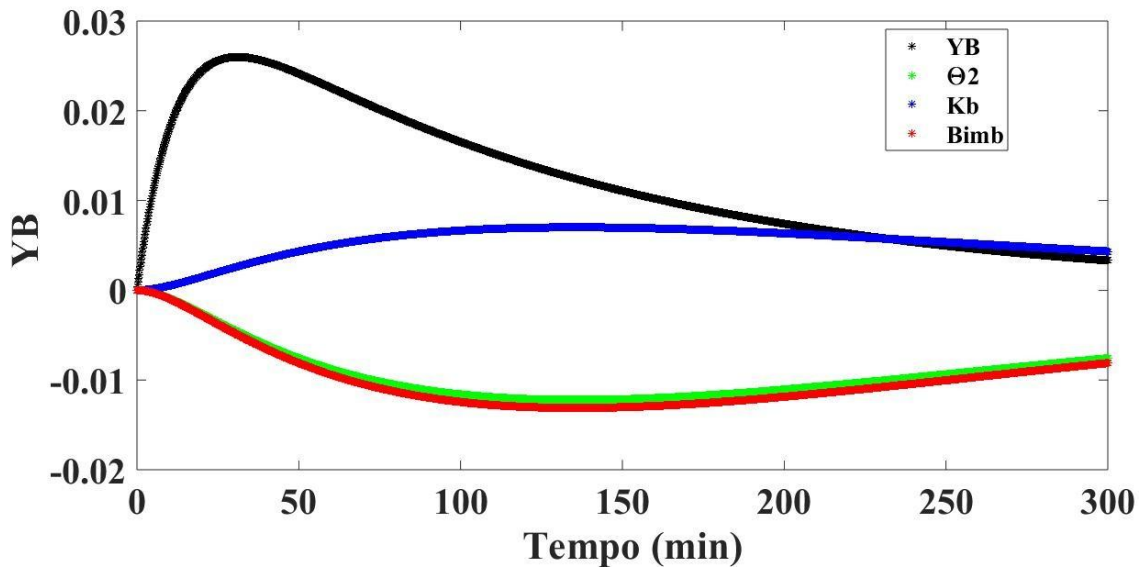


Figura A.9 - Coeficiente de sensibilidade reduzido para YB do caso 3.

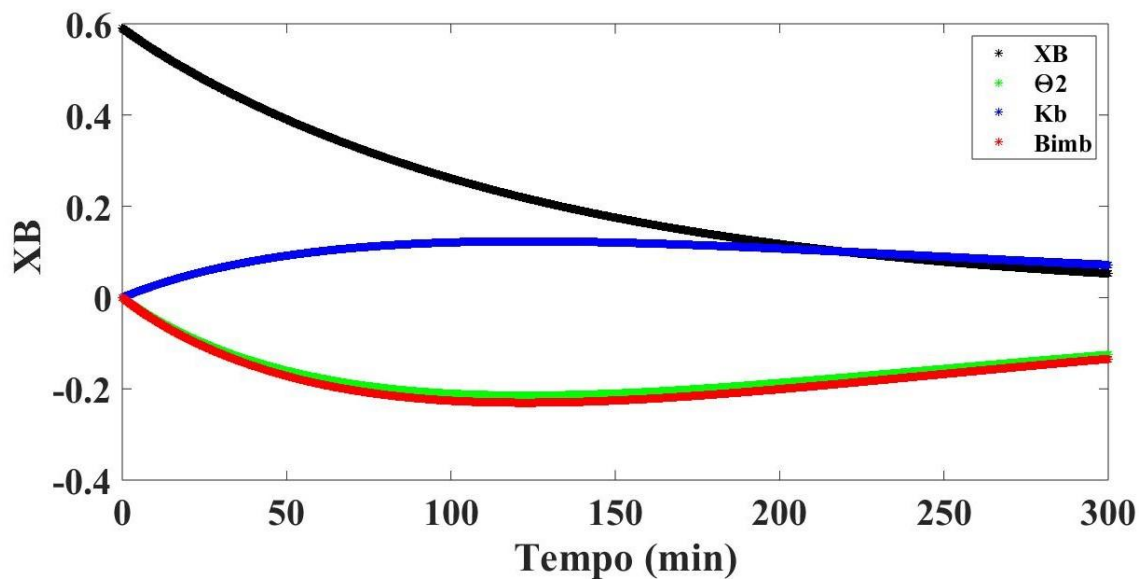


Figura A.10 - Coeficiente de sensibilidade reduzido para XB do caso 3.

CASO 4.

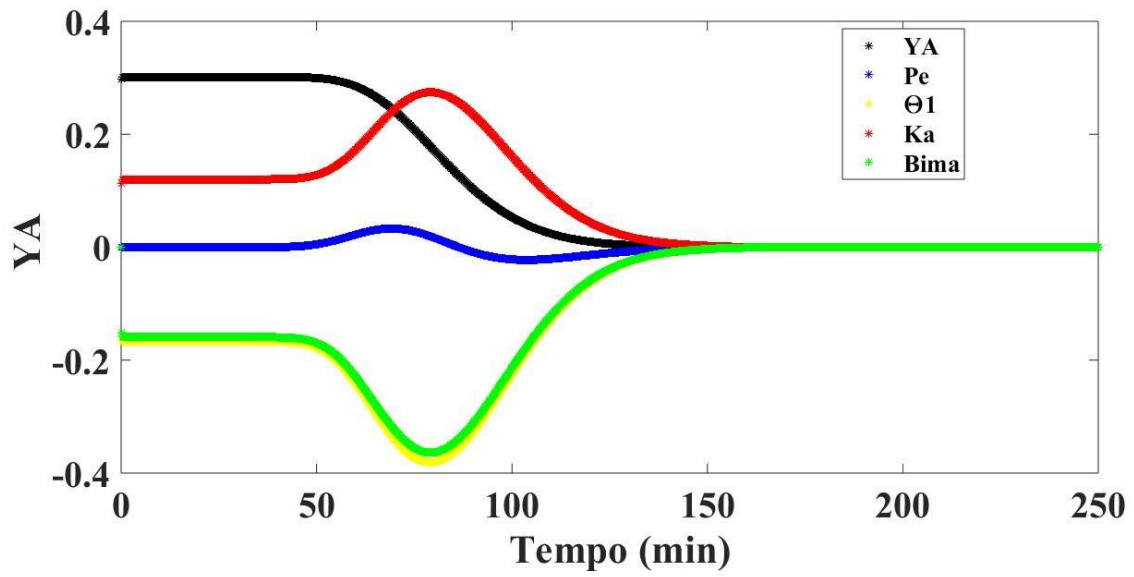


Figura A.11 - Coeficiente de sensibilidade reduzido para YA do caso 4.

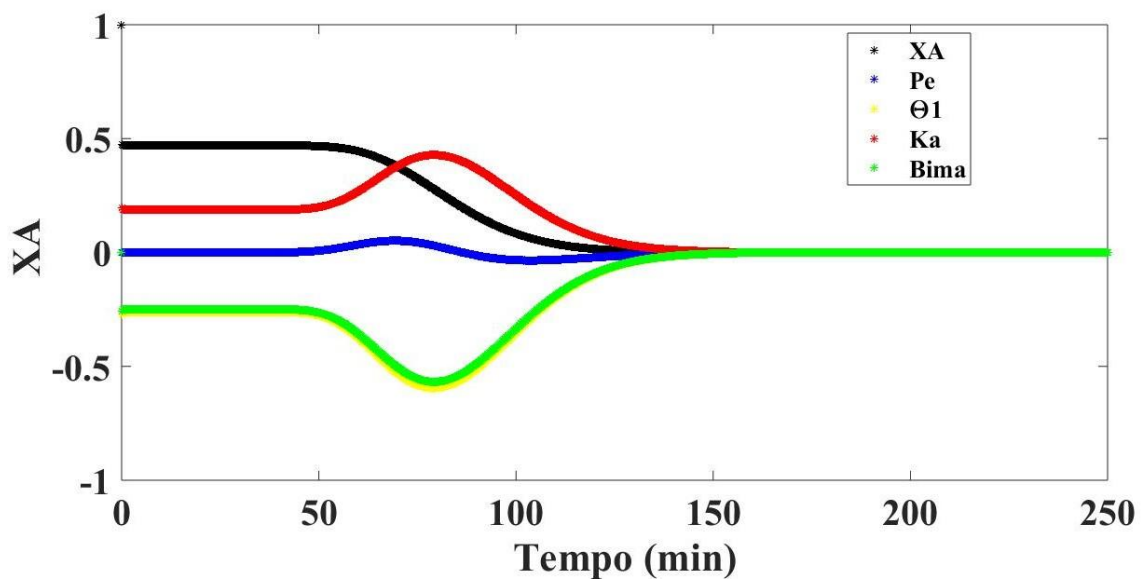


Figura A.12 - Coeficiente de sensibilidade reduzido para XA do caso 4.

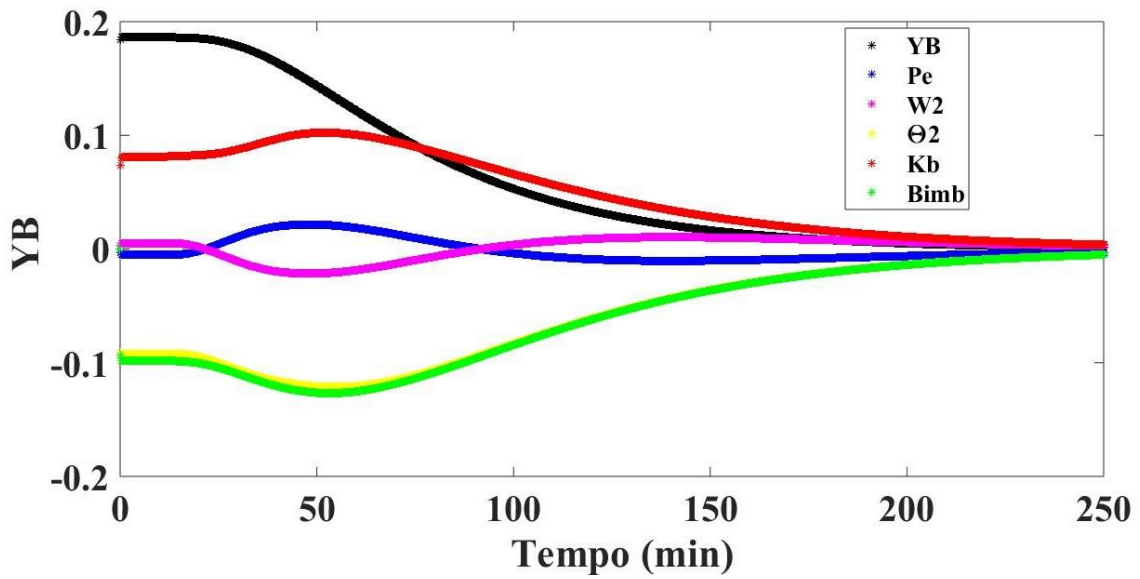


Figura A.13 - Coeficiente de sensibilidade reduzido para YB do caso 4.

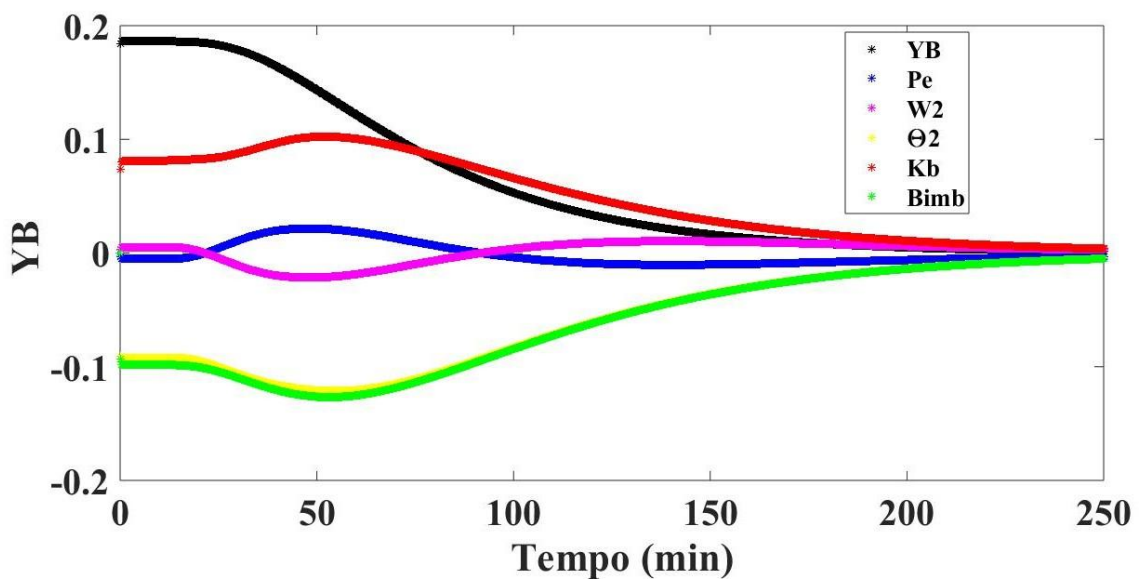


Figura A.14 - Coeficiente de sensibilidade reduzido para XB do caso 4.

A evolução das cadeias de Markov associadas aos parâmetros estimados implementando a priori gaussiana de 3% para os cenários 2 e 3 apresentam boa convergência, conforme evidenciado nas Figuras A.15 a A.18.

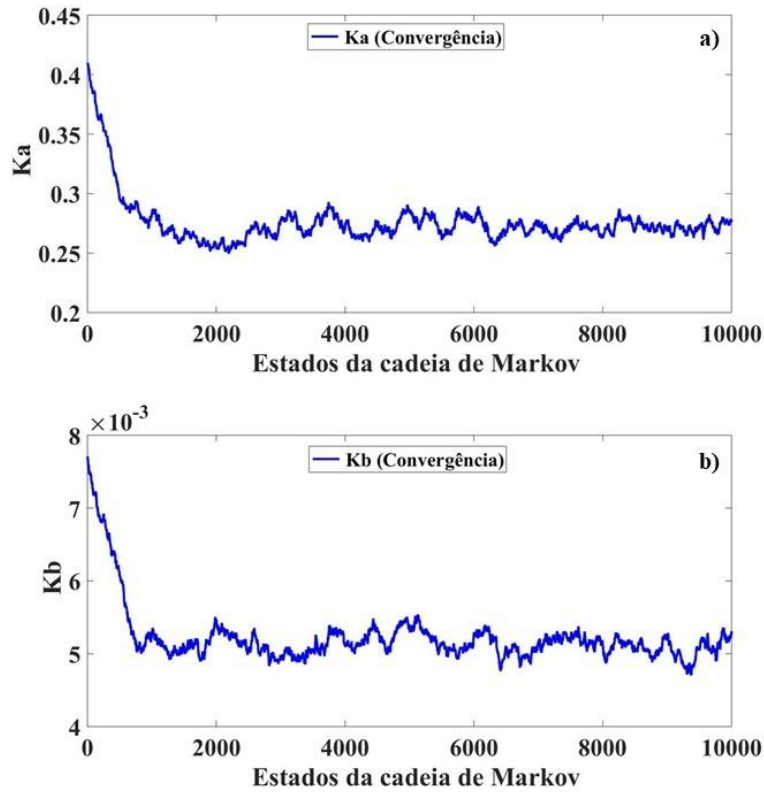


Figura A.15 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a)  $K_a$  e b)  $K_b$  do caso

2.

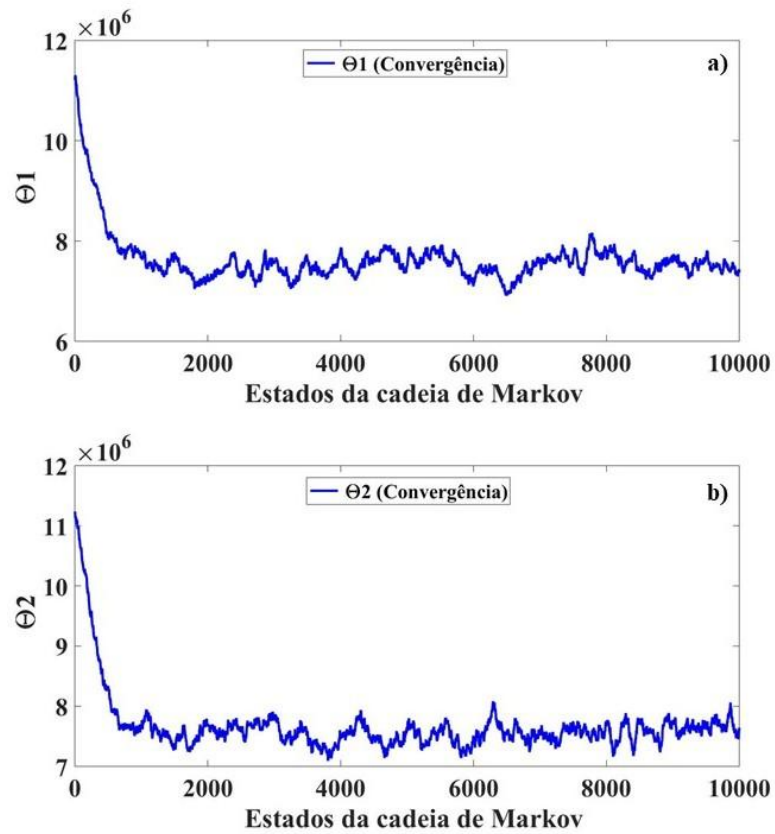


Figura A.16 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a)  $\theta_1$  e b)  $\theta_2$  do caso 2.

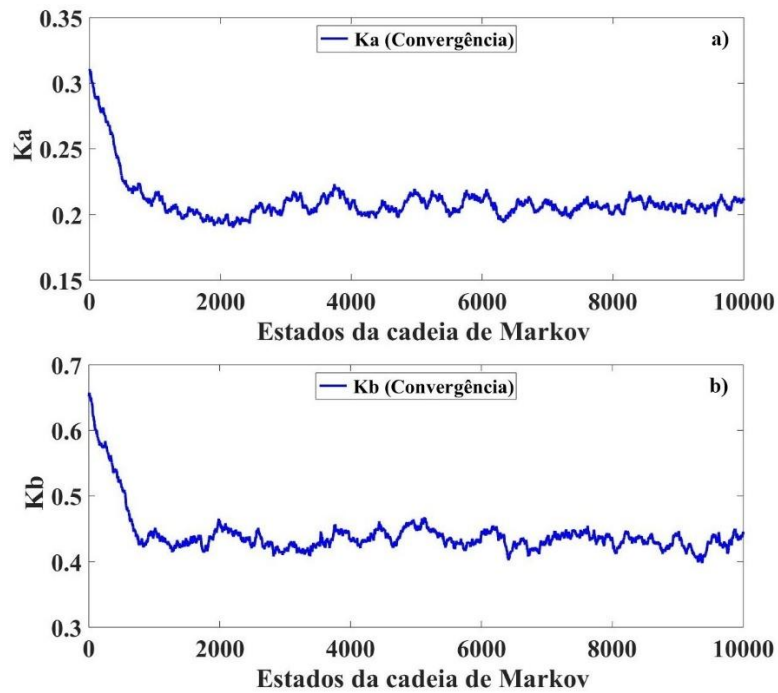


Figura A.17 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a)  $Ka$  e b)  $Kb$  do caso 3.

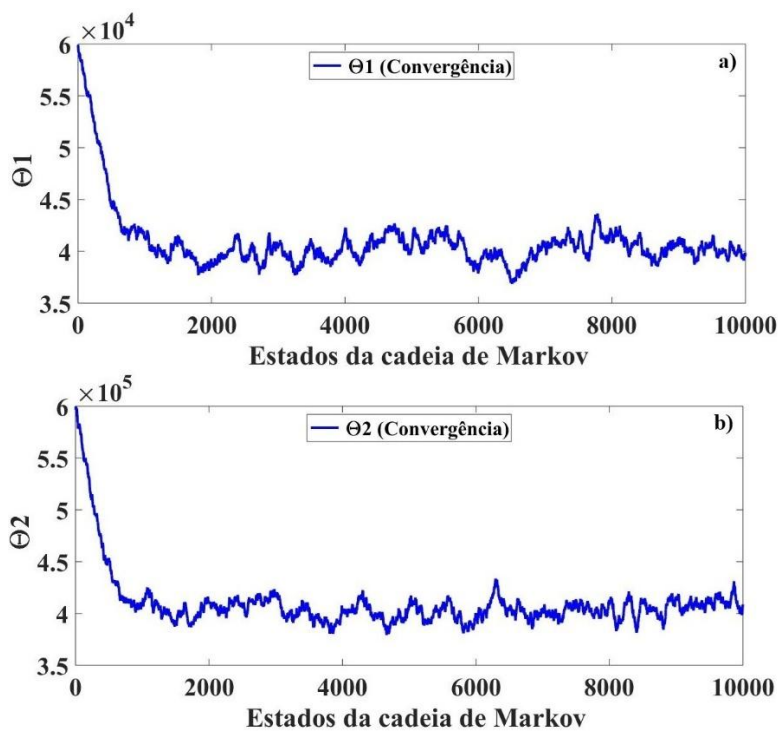


Figura A.18 – Evolução da cadeia de Markov para os parâmetros a)  $\theta_1$  e b)  $\theta_2$  do caso 3.

A evolução das cadeias de Markov associadas aos parâmetros estimados implementando a priori gaussiana de 5% para os cenários 1 a 4, também apresentam boa convergência, conforme evidenciado nas Figuras A.19 a A.26.

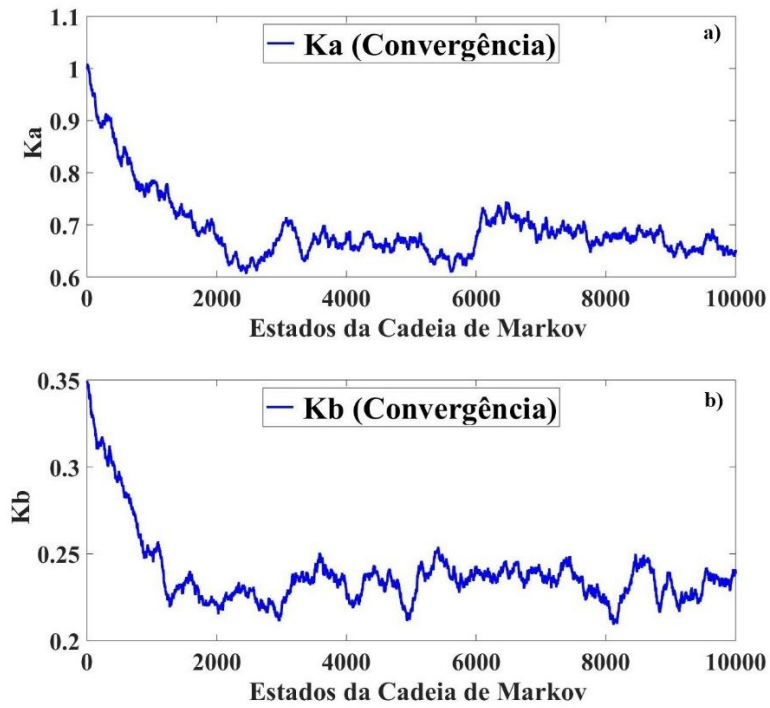


Figura A.19 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a)  $K_a$  e b)  $K_b$  do caso 1.

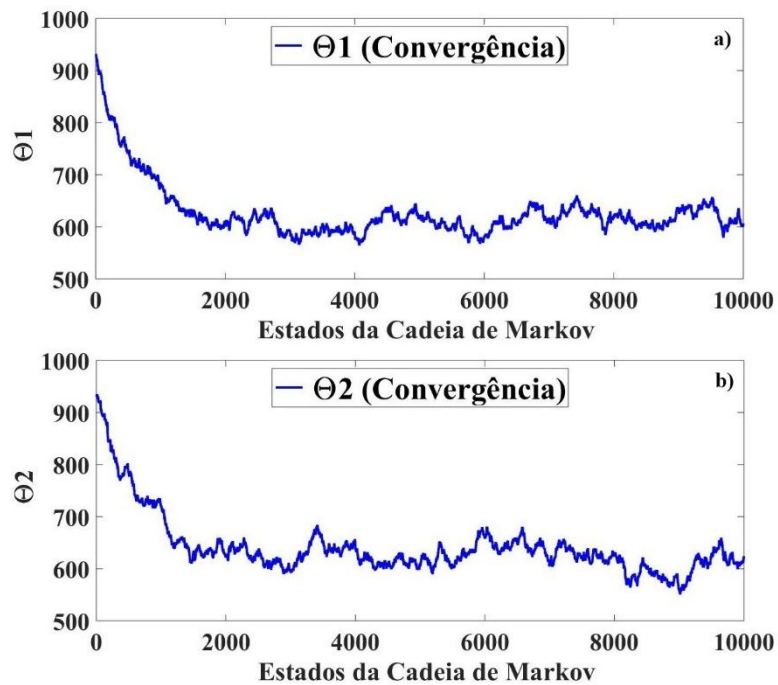


Figura A.20 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a)  $\theta_1$  e b)  $\theta_2$  do caso 1.

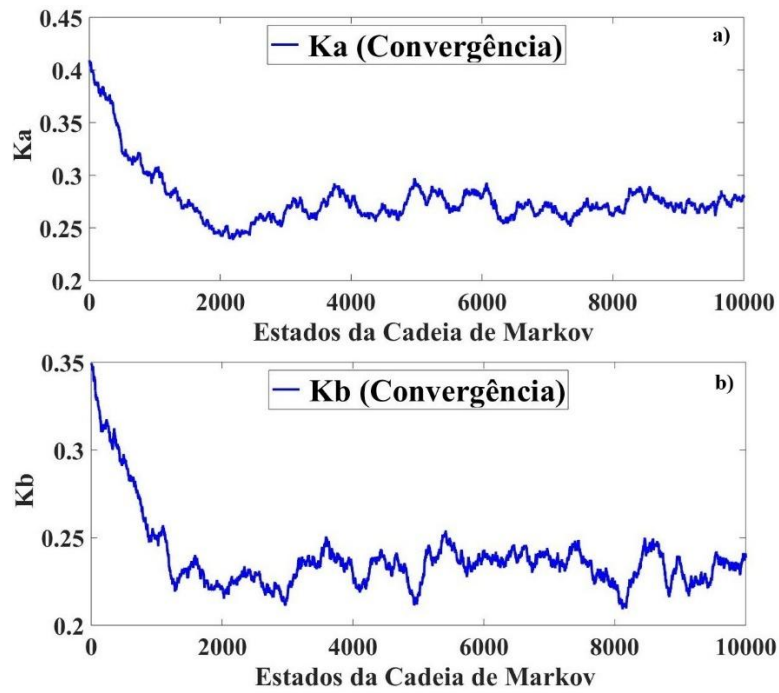


Figura A.21 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a)  $Ka$  e b)  $Kb$  do caso 2.

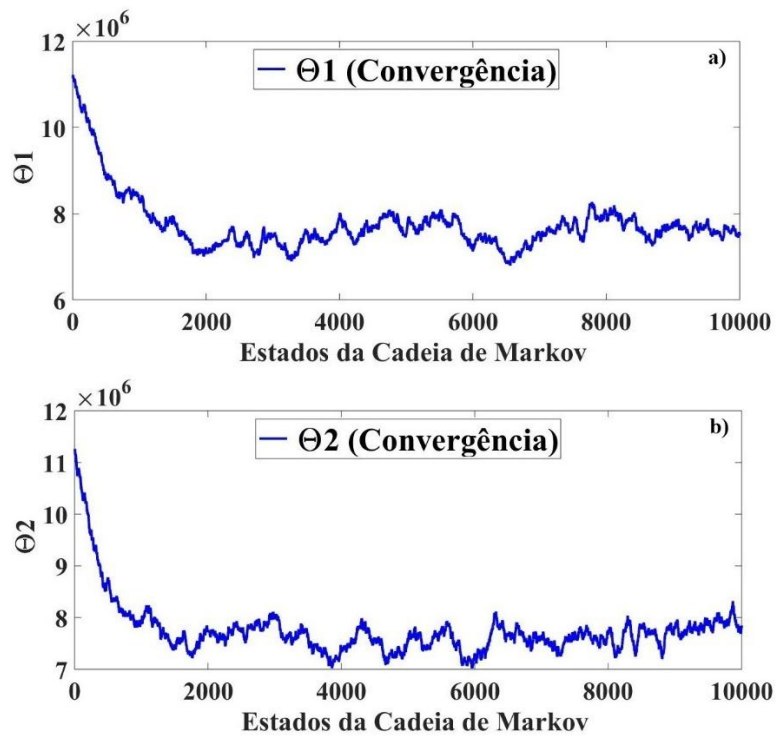


Figura A.22 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a)  $\theta_1$  e b)  $\theta_2$  do caso 2.

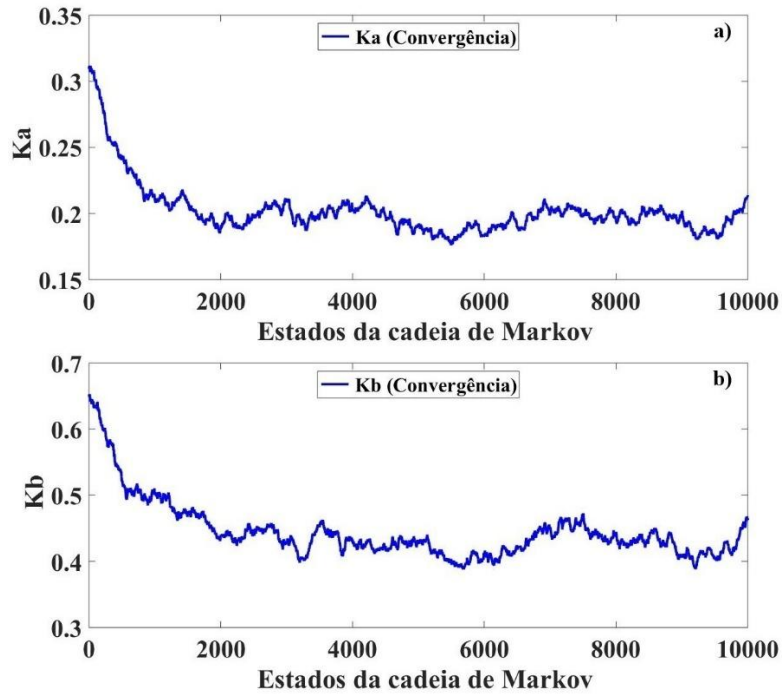


Figura A.23 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a)  $Ka$  e b)  $Kb$  do caso 3.

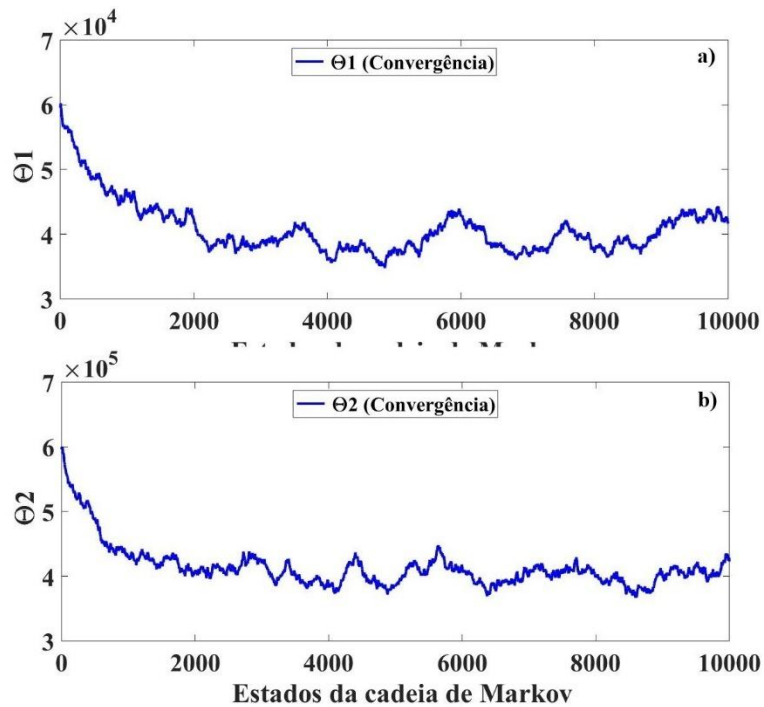


Figura A.24 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a)  $\theta_1$  e b)  $\theta_2$  do caso 3.

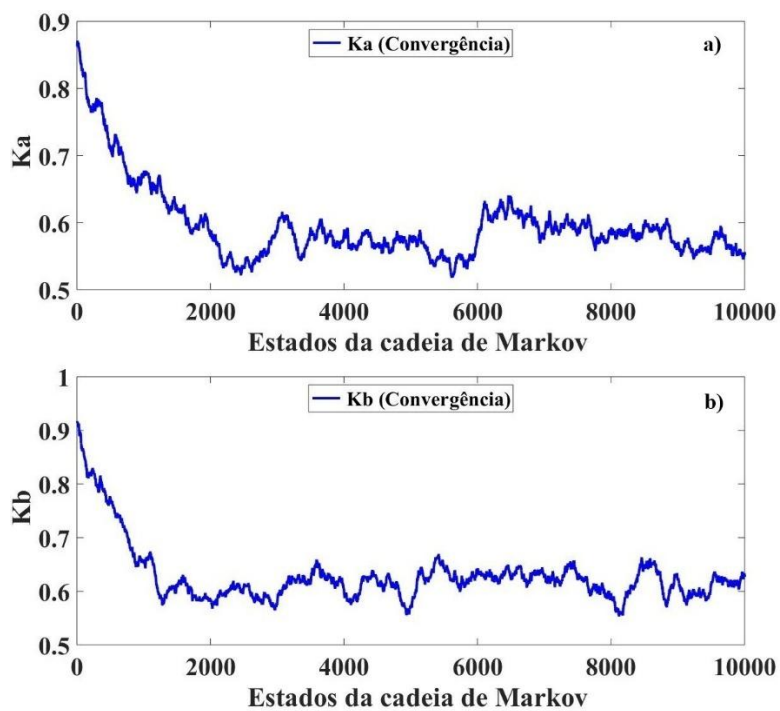


Figura A.25 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a)  $Ka$  e b)  $Kb$  do caso 4.

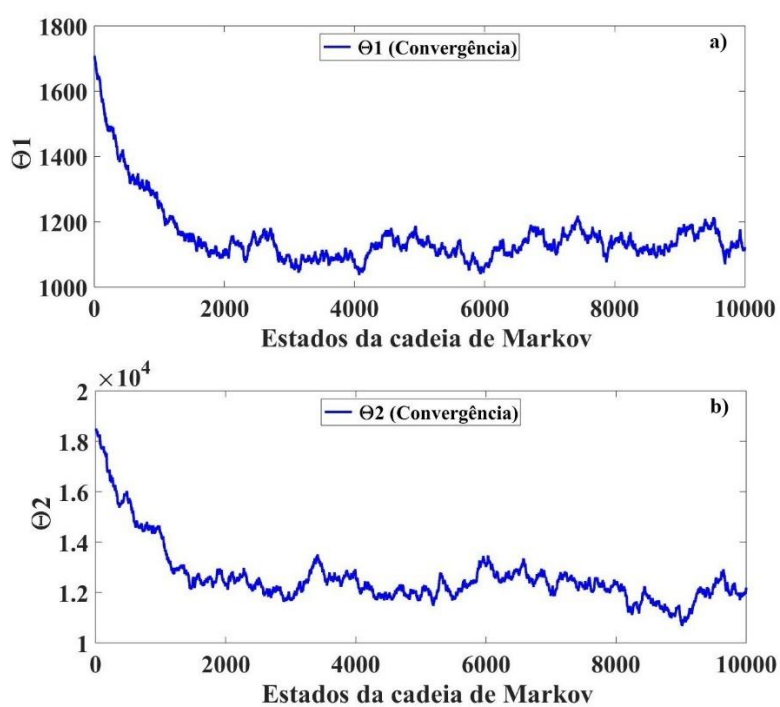


Figura A.26 – Evolução da cadeia de Markov para distribuição gaussiana com 5% dos parâmetros a)  $\theta_1$  e b)  $\theta_2$  do caso 4.